

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

膠體粒子對平面之電泳運動(3/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2214-E-002-003-

執行期間：93年08月01日至94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：池明輝、唐于博、羅仕瀚

報告類型：完整報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 10 月 21 日

摘要

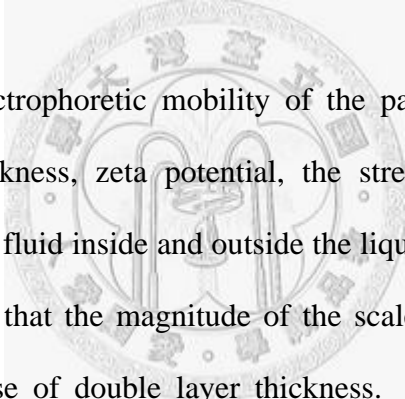
本論文探討一膠體粒子垂直於一不帶電平板的電泳運動現象。在此我們解除過去求解電泳現象的諸多限制，首先於第一年裡求解一任意表面電位下的長直圓柱運動；並且在第二年更進一步去探討任意外加電場下的運動情形；最後在最後一年突破以往求解雙球座標單一區間的情形，將原本的計算空間延伸至粒子內部，進一步利用正交配位法及牛頓-拉福生疊代法求解系統的非線性電場及流場方程式。

研究結果發現，當電雙層厚度較薄的時候，其電泳速度相對來說比較快，但是當粒子的表面電位越大，極化效應就越顯得重要。可是當外加電場強度逐漸變大了以後，其驅動力將超過粒子表面電位造成的極化效應，使得粒子的運動速度又恢復至正比於電雙層厚度的結果。另外當液滴內外黏度比愈小，液滴內部的拖曳力越小，其電泳速度隨之增加，反之當內外黏度比越大的時候，其電泳速度越接近硬球膠體粒子的結果。此外，發現平板的邊界效應在電雙層厚度很大或是粒子離平板越靠近的時候相當明顯，尤其粒子太接近平板的時候會因為電雙層的變形而使得電泳速度異號，亦即電泳運動受邊界影響甚為重要。

關鍵字：電泳現象、雙球座標、電雙層、正交配位法。

Abstract

The electrophoretic behavior of the spherical, non-conducting particle normal to a plane is investigated in this study. We separate this system into three topics. In the first year, we consider the electrophoresis of a long cylindrical particle with an arbitrary zeta potential normal to the plane. Moreover, we find the electrophoretic behavior under the arbitrary applied field in the second year. Finally, with the aid of orthogonal collocation method and bipolar coordinates, we extend previous analyses in that the flow field inside the spherical particle can not be neglected, and the electric double layer thickness for the particle is arbitrary.



We find that the electrophoretic mobility of the particle is affected by some factors: double layer thickness, zeta potential, the strength of applied field, the viscosity ratio between the fluid inside and outside the liquid drop, and the distance to the solid plane. We find that the magnitude of the scaled electrophoretic mobility increases with the decrease of double layer thickness. However, the polarization effect must be considered when the magnitude of zeta potential is large. Besides, the mobility will increase with the decrease of viscosity ratio. This is because the flow inside the drop enhances the hydrodynamic drag on the liquid drop. In addition, we find that the closer the particle to the plane, the more significant the distortion of electric double layer. The electrophoretic mobility becomes slower.

Keywords: electrophoresis, normal to a plane, boundary effect, numerical method.

目錄

中文摘要	I
英文摘要	II
目錄	III
圖表目錄	V
第一章 緒論	1
1.1 膠體系統介紹	1
1.2 文獻回顧	5
第二章 理論分析	11
2-1 系統描述	11
2-2 主控方程式基本介紹	14
2-3 平衡狀態	17
2-4 擾動狀態	19
2-5 電泳速度之計算	32
第三章 數值方法	35
3-1 正交配位法	36
3-2 空間映射	40
3-3 兩區聯解問題之處理	44
3-4 牛頓-拉福生疊代法	46
3-5 數值積分	49
第四章 圓柱對平板在任意表面電位下之結果與討論	50
第五章 球對平板在任意外加電場下之結果與討論	71
第六章 液滴對平板結果與討論	78

第七章	結論與成果自評	103
第八章	參考文獻	105
附錄 A	座標系統簡介	110
附錄 B	流場方程式相關推導	115
附錄 C	力積分之詳細推導	122



第一章

序論

1.1 膠體系統介紹

膠體系統是自然界中相當常見的系統，例如：化妝品(cosmetics)、染料(dyestuffs)、藥物(pharmaceuticals)、乳化物(emulsions)、紡織品(fabrics)...等等，舉凡日常生活中的食衣住行，都是膠體系統應用的範疇，所以膠體科學是一門實用性相當廣泛的科學，值得好好地深入探究。

一般膠體系統容易與真溶液(true solution)系統造成混淆，但簡單地說，膠體溶液(colloidal dispersion)與真溶液的基本差異在於真溶液之溶質係“溶解”在溶劑中，形成一均相(homogeneous phase)，稱為溶液；而膠體系統為兩個“不互溶(immiscible)”的相，為非均相(heterogeneous phase)，因此可區分為分散相(disperse phase)，即是形成膠體粒子之相，與分散介質(dispersion medium)，即是分散粒子所分布的介質。此外，膠體系統的分散相的粒子尺寸遠大於分散介質的分子，這就是膠體系統與真溶液的主要不同，也就造成這兩個系統在物理及化學特性上的差異，所以描述它們的理論及在生活上的應用也就不同。

一般而言，膠體溶液分散相的粒徑下限約在 1 nm 左右，若小於此值，則將難以與真溶液加以區分；粒徑上限約為 $1\ \mu\text{m}$ ，但沒有一確切的範圍，因為在許多方面，譬如：乳化物、礦物分離過程，所遭遇到的分散粒子皆大於 $1\ \mu\text{m}$ 。所以，膠體溶液的分散相範圍約在 nm 至 μm 之間，至於分散介質的大小，如同一般分子，是小於分散相的。

吾人常用親媒性(lyophilic , solvent loving)與疏媒性(lyophobic , solvent hating)來描述膠體界面或其上之官能基與溶液分子之間溼潤(wetting)或媒合(solvated)的趨勢。若分散介質為水，則使用親水性(hydrophilic)與疏水性(hydrophobic)描述之。簡單地說，對於親媒性的膠體系統而言，分散粒子之間傾向“散布”於分散介質中，當這種狀態存在時，因為 Gibbs 自由能(free energy)的降低而是熱力學穩定(thermodynamically stable)。對於疏媒性的膠體系統而言，若上述的情況出現，則會因為 Gibbs 自由能的增加而不穩定(thermodynamically unstable)，因此維持分散粒子聚集成團，可以使 Gibbs 自由能產生最小值，呈現穩定狀態。如果想要使疏媒性膠體溶液中的分散粒子均勻分散，則必須對膠體粒子的表面作一些特殊處理，使得分散粒子間存在強的排斥力，達到分散的目的。例如加入電解質使得分散粒子表面帶電而相互排斥，或加入高分子物質，使之附著於分散粒子上，以增強分散粒子間的斥力，可避免聚集成團的結果，但需要強調的是，這樣的膠體系統仍然是不穩定的，在長時間放置下，分散粒子仍然會聚集成塊。

膠體系統中，表面性質往往決定了這個系統的穩定性以及實用價值，所以界面科學(interface science)實為膠體科學中的重要關鍵。又所謂的“界面”，即是指分散相與分散介質的交界面，其特性就代表了膠體的表面特性，譬如：電荷吸附(adsorption)與電雙層(electric double layer)...等等，這些特性對於整體溶液的物理性質有重大的影響，例如在使用油井鑽探的技術時，某些黏土懸浮液之濃度會受到少量鈣離子或磷離子的加入而改變的界面特性，因而有增濃(thickening)與稀薄(thinning)等不同作用，所產生巨大的變化，就是膠體界面性質的改變所造成。由此可知界面科學在膠體系統中是不可忽略的一環，必須要掌握膠體的界面特性，才可以妥當的應用膠體系統，發揮其最大功效，提升系統的價值。

大部分的物質接觸到一極性介質時，會經由離子化(ionization)、離子吸附及離子解離(ion adsorption and dissolution)等反應機制而產生表面電荷，而這些表面電荷會影響到鄰近溶液中的電荷離子分佈情形，使得在粒子表面與整體溶液間會形成一帶電區域，稱為電雙層(electric double layer)。當粒子表面電雙層受到外力作用時，電雙層對於粒子運動行為產生電力及流力的效應，稱此現象為膠體的電動力學現象(Electrokinetic phenomena)。

一般而言，膠體電動力學現象可以分為以下幾類：

- (1)電泳(electrophoresis)：帶荷電的膠體表面連同其表面附著物，在外部施加電場的影響下，相對於固定不動液體之移動行為。
- (2)電滲透(electro-osmosis)：液體在外加電場下，相對於不動荷電粒子表面之運動現象。
- (3)沉降電位(sedimentation potential)：帶電粒子相對於不動液體運動時所產生的電場。粒子的運動可以是重力場或離心力場所造成。
- (4)流場電位(streaming potential)：液體沿著不動之帶電粒子運動時，所產生的電場。液體的運動可以是壓力差所造成。
- (5)電導(electric conductivity)：帶電粒子在外加電場作用下所產生電流以導電的現象。

上面的電動現象中，以電泳應用範圍最廣，實用性也較高，並可由此種技術得知膠體表面的帶電荷性質及發展其相關應用。又一般而言，電泳運動具有相當廣泛的用途，譬如生化實驗中的電泳，常用來模擬並分析 DNA 或蛋白質等物質的表面現象與帶電情形[1]；又譬如本計畫中的粒子對平板的運動現象，目前已知可以廣為應用於廢水處理、電泳塗佈[2]等相關領域。

因此由前述可知，膠體系統的穩定性常與膠體粒子的表面電荷性質息息相

關，又膠體系統的穩定性可以決定此系統之價值，所以研究及量測膠體之電荷性質是一個重要的課題，其中電泳運動可以提供很多關於膠體系統有利用價值的資訊，並且具有可觀之工業應用價值。

1.2 文獻回顧

膠體粒子電泳長久以來被廣泛地應用在不同的領域，而電泳理論最早是由 Smoluchowski[3]於 1918 年發表膠體電泳速度與表面電位之物理性質關係，唯其假設流體為牛頓流體，且電雙層厚度(係與離子強度與電荷價數相關)相對於粒子半徑極薄，並且不考慮邊界效應(單一膠體粒子在無窮大流場中)的影響下所得到其電泳速度為：

$$U_E = \frac{\varepsilon \zeta_a}{4\pi\mu} E \quad (1.1)$$

而接著 Hückel[4]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[5]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。其後的研究者多以突破局部之限制，例如假設低表面電位，但電雙層厚度相對於粒徑是極薄或極厚[6,7]的情況，得到簡化系統下的解析解。

最早使用電腦來計算電泳的是 Wiersema[8]。至 1978 年，O'Brien 及 White[9]採用打靶法(shooting method)求得球形膠體粒子於無邊界效應影響下之電泳速度，滿足任意電雙層厚度、任意電位，並考慮電雙層之扭曲變形效應，此一方法必須滿足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。

接著陸續有人對於單一膠體粒子在稀薄溶液的電泳運動之後[10-11]，也有人對於其它系統中的電泳運動提出其相關的研究。

在其它的電泳系統中較常見為一群膠體粒子在懸浮溶液中或是膠體粒子在有邊界的範圍內所進行的電泳運動。在探討密集膠體粒子的電泳現象方面，首見是 Levine 和 Neale[12]在 1973 年採用了 Kuwabara[13]的單位細胞模型(Unit cell model)，此一模型可以有效描述一群膠體粒子的泳動。此外 Levine 和 Neale[12]亦考慮了粒子間的交互作用，及任意電雙層厚度，但需假設其粒子表面為低表面電位。如此而得到相當複雜的解析解。在他之後 Kozak 和 Davis[14,15]則推導了一個更為普遍的理論，可適用於任意表面電位及任意電雙層厚度，但忽略電雙層重疊(Double layer overlapping)效應。而 Ohshima[16]則在 1997 年時利用近似法(Approximation method)推導出密集球形膠體粒子在懸浮液中之電泳速度，他綜合上述二組作者之假設，而得到相對誤差在 4%以下的電泳速度。

Lee et.al.[17-20]在近幾年中，認為邊界效應對膠體之電泳運動有相當的重要性，乃發展出一套有效率之假性光譜法(pseudo-spectral method)[17-20]，並以孔洞模型(cavity)[21]及 Kuwabara[13]所提出之單一晶格模型(unit cell model)來探討膠體粒子與邊界之間的交互作用，其結果適用在高表面電位、任意電雙層厚度以及考慮了電雙層扭曲的效應，實以大幅提升電泳運動理論應用的範圍。

上述之邊界條件理論大多討論球形對襯並且可以一維化(one dimensional)的情形。若考慮一膠體粒子受一平板之邊界效應，Morrison 和 Stukel[22]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.(1.1)式在邊界時的應用，故其假設球之半徑遠大於電雙層厚度，且膠體粒子表面之電位夠低，以至可以線性化方程式，使用雙球座標求解解析，其所得之結論為邊界之影響會降低電泳速度，而隨著距離的接近效應越大。之後 Keh 和 Lien[23]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[24]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：

- (1)邊界對於流力部分會造成其速度下降
- (2)邊界會改變粒子和外加電場之間的作用力
- (3)若邊界帶一電位則會引發電滲透效應。

之後 Ennis 和 Anderson[25]做和上述之論文相同幾何系統之電泳分析，可以計算有限電雙層厚度，但仍限制於低表面電位及電雙層厚度不可以接觸到平板，文中提到有限電雙層厚度更是加強了其降低粒子速度之效應。Feng 和 Wu[26]則是考慮一 Prolate 物體以旋轉方式向可傳導平板前近，但只適合在電雙層很薄以及低表面電位的情形下。最近 Shugai 和 Carnie[27]以 Teubner's[28]方法求解一個膠體粒子垂直一平板之電泳運動，電雙層的厚度沒有限制但膠體表面電位仍為低電位，主要為修正 Henry's 結果，文中針對了球和平板帶固定表面電位及固定電荷密度來觀察其現象，並證明在某些情況下此方法較 Reflection 方法確準。在 2002 年，Sellier[29]提出一套新的計算流程，針對平行或垂直平板的電場作用下，一任意形狀及任意表面電位粒子的電泳現象，但是仍舊限制在電雙層厚度很薄的時候；Tang et al.[29]進一步將表面固定電位的限制解除，探討當膠體粒子表面產生解離反應，即所謂 Charge regulation model 時電泳現象的變化，而 Chih et.al.[30]更廣泛地在任意表面電位和電雙層厚度下，對於球形膠體粒子垂直於平板之電泳行為作進一步地探討。因此，根據 Tang 與 Chih 的基礎，本研究室將這個理論更進一步推展至一長直圓柱粒子對一平板的電泳現象，這也是本次三年計畫的第一年的計畫進度。

然而上述文獻相關研究，都集中於弱外加電場的探討。但是在工業應用上，為了增加產率或其他原因，大部分的外加電場的大小往往是不可忽略的，這時候

採用 O'Brien 及 White[9]線性化的理論基礎將會產生嚴重的誤差。因此在 2002 年由 Lin et al.[31]等人把整個系統的問題拓展至任意外加電場的行為，亦即不經過線性化直接求解問題的非線性主控方程式，而在本計畫的第二年裡，我們也將 Lin et al.[31]與 Chih et al.[30]的結果做一合併，將球對平板的結果推廣到任意外加電場的行為。

以上垂直於平板運動的電泳現象都是假設粒子為光滑不可穿透的硬球粒子，可是截至目前為止尚未出現關於複合粒子或是液體球對平板的電泳現象之研究。液滴在理論分析上與固體粒子相似，但由於內部流場的影響，使得其分析方法更為複雜，故比起一般固體粒子，此領域的文獻較少。關於液體球的電泳最早是由 Craxford et al. [32]於 1937 年研究水銀液滴在電場下之運動；之後 Booth[33]在不考慮鬆弛效應、弱外加電場，以及低表面電位時，對不同液滴內部電荷的分布研究，得到電泳速度與電雙層厚度、及液滴黏度之間的關係；但是 Levich and Frumkin[34]則是提出完全不同的理論來描述電雙層很薄時之電泳現象，並且其結果與 Booth 的結果差距甚大。Levine and O'Brien[35]曾對此二結果作比較，發現在水銀液滴的電泳現象中因為 Booth 並沒有考慮表面偶極的作用，Levich and Frumkin 的結果較為準確。往後有關於液滴粒子的研究多偏重於水銀液滴，這是因為水銀本身特殊之物理性，使得理論模型的建立上更為理想。例如 Ohshima[36,37]曾探討在稀薄懸浮系統中，水銀液滴表面電位很高的時候，其電泳速度與液滴內外之黏度無關，此稱之為液滴的「固化現象」(10)。

近年來，Baygents and Saville[38]以數值方法對弱外加電場下液滴之電泳行為做了相關的理論研究，其結果包含了非傳導(液滴內部無電解質)與可傳導(液滴內部有電解質)液滴之電泳行為，根據他們的研究指出，當液滴的表面電位增加時，電泳速度將隨之增加且產生一極大值；當電雙層厚度增加時，電泳速度遞減，且通過一極小值；在表面電位時也會有固化效應產生；而可傳導液滴的情形

更為複雜，甚至在某些情形下，例如液滴內、外的電雙層都相當薄的時候，液滴甚至會出現和它所帶的表面電位反向的情形，這是由於其液滴的表面出現了一層緩衝層，其流動的現象也較非傳導液滴更為複雜。此外，Baygents and Saville[39]也考慮弱電解質溶液中電雙層厚度會受到解離常數影響，針對弱電解質溶液中的電泳行為加以計算。而 Ohshima 也延續過去[37]探討稀薄懸浮系統的結果，以 Kuwabara[13]之單位晶格模型，在低表面電位，不考慮電雙層重疊的情形下，探討密集帶電水銀液滴之各種電動力學現象[40]，並發現當液滴黏度趨近於無窮大時，其電泳現象可以視之為等同於剛性球體(rigid sphere; hard sphere)，隨後更將此一系統衍生至無鹽溶液(salt free medium)的情形 [41]。Lee et al.[42-44]也根據 O'Brien and White 所提出在弱外加電場下之計算方式，分別探討任意表面電位下的非傳導液滴以及密集水銀液滴的電泳行為，並且指出極化效應以及液滴與外邊界孔隙度的大小將如硬球粒子一般影響電泳速度的結果，並且當內部流體黏度遠高於外部溶液時，其電泳速度的結果將可回歸到硬球的結果；反之當內部流體黏度遠高於外部溶液時，計算出的電泳速度結果將趨近於氣泡(Bubble)。另外於 2005 年 Lee 等人亦將計算模型推廣至非牛頓高分子液滴的電泳情形[45]，強調高分子液滴的 shear thinning 效應造成液滴黏度下降，而電泳速度愈偏離牛頓流體的情況，此現象隨電雙層厚度減少而更加顯著。

如果考慮一球形液滴對平面的運動現象，Bart[46]在 1968 年求解一球形液滴受固定外力作用而產生垂直平面運動的速度大小；Wacholder 與 Weihs[47]在 1972 年延續 Bart 的結果直接求解兩顆液滴互相運動靠近以及液滴垂直於平板或自由液面的內外流場解析解；Grashchenkou[48]更進一步探討液體球表面為可滑動面時的結果；而 Chen 與 Keh[49]等人則更進一步探討溫度變化造成液滴對平板的熱泳現象；Kasumi[50]等人則在 2004 年以實驗的方式比較 Maragoni 效應對氣泡熱泳的影響。但是關於電泳現象之理論，過去由於受限於液滴的電泳現象需要同時求解內部與外部流體的運動情形，加上電泳的主控方程式較為複雜，造成計算

上的困難，因此目前為止尚未有關於此一方面的研究。所以，我們在第三年的計畫中，將球對平板的電泳現象拓展至低表面電位下液滴對平板的系統。

第二章

理論分析

2-1 系統描述

若考慮系統為一球形帶電非導體粒子，如圖 2-1，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 $(-z_2/z_1)$ ，而此液體球和平板之距離為 h ，如圖 2-1 所示。在此一系統中我們採用雙球座標 (η, ξ, θ) 或是雙圓柱座標 (η, ξ, x) 來求解主控方程式，如圖 2-2，其定義範圍為 $0 \leq \eta < \infty, 0 \leq \xi \leq \pi, 0 \leq \theta \leq 2\pi, 0 \leq x \leq 2\pi$ [51]。其中 $\eta = \eta_0$ 表示為球表面(η_0 的定義為 $\cos^{-1}(h/a)$)； $\eta = 0$ 表示為平板； $\eta > \eta_0$ 則表示球內部；而 $\xi = 0, \pi$ 代表對稱軸。其與極座標的關係為

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

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

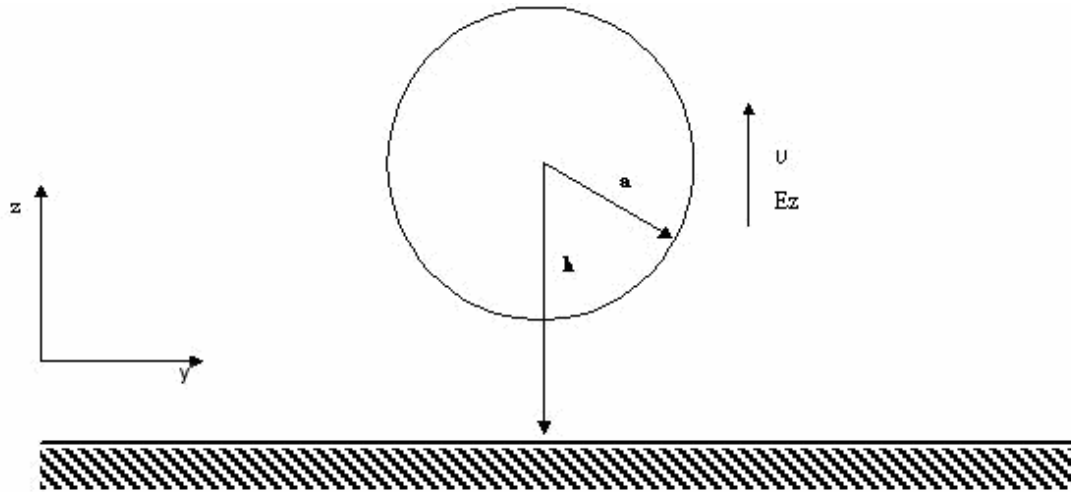


Fig.2-1 Geometric configuration of the system in this study

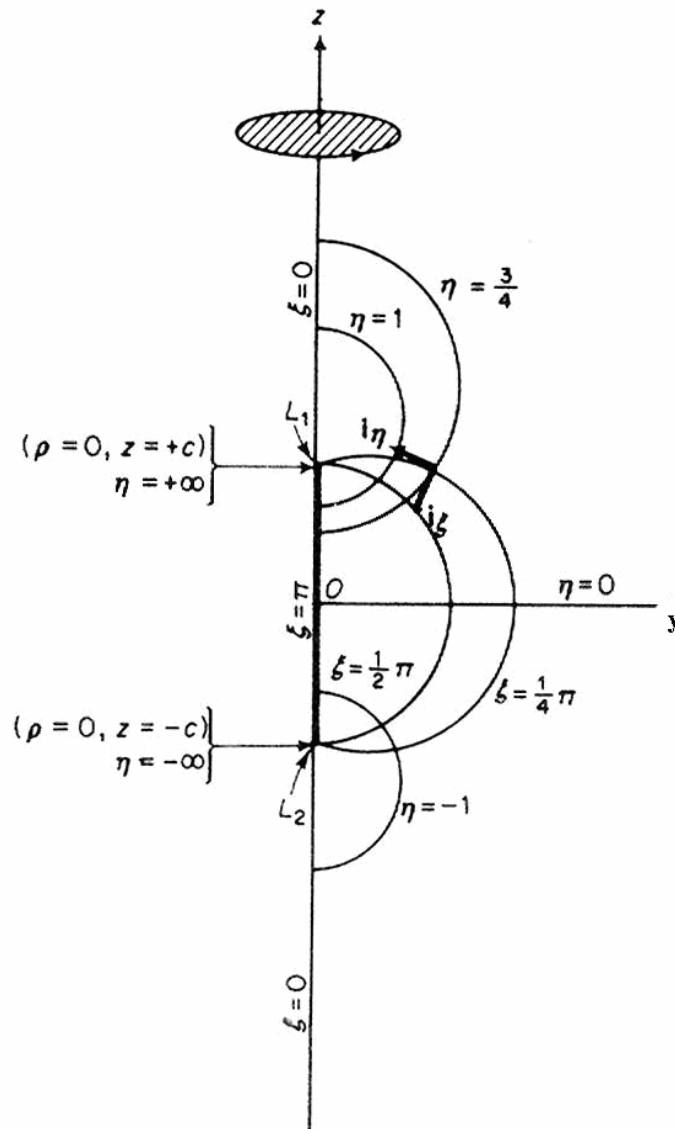


Fig.2-2 Geometric configuration of the bipolar coordinates

當圖一的粒子為一圓柱或球形粒子時，我們的假設如下：

- (1) 粒子外為不可壓縮牛頓電解質流體。
- (2) 粒子移動緩慢，故可忽略對流項，流體流動可視為緩流(Creeping Flow)；而流體的物性如黏度、介電常數等為固定值。
- (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) 圓柱粒子為一長直圓柱，亦即圓柱本身的長度遠大於其截面半徑。
- (5) 粒子表面均帶有固定電位，並且如果外加電場對離子分佈之影響遠小於粒子表面電位，則可將主控方程式作進一步化簡；反之若外加電場的大小不可忽略，則不能做任何化簡。

另外，若粒子本身為一液體球，則系統必須滿足以下的假設：

- (1) 此液滴內外均為不可壓縮牛頓流體，且液滴本身為非電解質溶液。
- (2) 液滴移動緩慢，故可忽略對流項，流體流動可視為緩流(Creeping Flow)；而流體的物性如黏度、介電常數等為固定值。
- (3) 液滴維持球形對稱的性質，不受外加電場影響改變其形狀。
- (4) 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。
- (5) 液滴表面帶有固定電位，並且外加電場對離子分佈之影響遠小於液滴表面電荷所造成之反向電場。

2-2 主控方程式基本介紹

計算一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

因為我們假設流體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

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

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。(2-1)式即所謂的高斯定律，表示通過任一封閉曲面的電場通量，與其封閉曲面內的總電荷數成正比。式中的介電常數 ε 可以視為高斯定律在不同介質中的修正項。考慮電場通過物質時，物質本身具有永久電偶極矩(permanent dipole moment)或是分子本身雖為非極性，但在電場的影響下產生感應電偶極矩(induced dipole moment)。而這些偶極矩通常與外加電場的方向相反，減弱了電場在物質內的效應。

(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

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (2-2)$$

$$\mu \nabla^2 \mathbf{v} - \nabla p - \rho \nabla \phi = 0 \quad (2-3)$$

其中 p 和 μ 分別表示流體之壓力和流體之黏度，而 ρ 之定義和(2-1)式相同；另外 $\rho \nabla \phi$ 為單位體積下粒子所受之電力。

(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

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_j = 0 \quad (2-4)$$

其中 \mathbf{J}_j 代表物種 j 之密度通量，可表示成如下的型態：

$$\mathbf{J}_j = -D_j \left[\nabla n_j + \frac{z_j e n_j}{k_B T} \nabla \phi \right] + n_j \mathbf{v} \quad (2-5)$$

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

$$\nabla \cdot \left\{ D_j \left[\nabla n_j + \frac{z_j e n_j}{k_B T} \nabla \phi \right] - n_j \mathbf{v} \right\} = 0 \quad j=1,2 \quad (2-6)$$

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，如果外加電場的強度 E_z 所造成的電位與粒子表面電位相當，則我們必須直接求解(2-1)、(2-2)、(2-3)、(2-6)等式。反之如果吾人假設外加電場的強度，相較於粒子表面所帶電荷形成之電場，是屬於較弱的。因此，可將待解的主要變數寫成平衡狀態(未施加電場時)加上擾動狀態的形式。並根據弱電場的假設，知外加電場對擾動的影響可視為線性，亦即：

$$\phi(\eta, \xi) = \phi_e(\eta, \xi) + \delta\phi(\eta, \xi)E_z \quad (2-7)$$

$$n_j(\eta, \xi) = n_j^e(\eta, \xi) + \delta n_j(\eta, \xi)E_z \quad (2-8)$$

$$\mathbf{v}(\eta, \xi) = 0 + \delta\mathbf{v}(\eta, \xi)E_z \quad (2-9)$$

$$p(\eta, \xi) = p_e(\eta, \xi) + \delta p(\eta, \xi)E_z \quad (2-10)$$

其中「 δ 」代表擾動狀態。

綜觀上述四式，所有系統變數只與 η 、 ξ 有關，此乃考量此物理問題的幾何

系統乃為軸對稱。另外值得一提的是，我們可以將系統的電位 ϕ 視為兩分量的線性相加[17,18]，分別是沒有外加電場影響時的平衡電位 ϕ_e 以及由外加電場所造成的電位 $\delta\phi$ ，亦即 $\phi = \phi_e + \delta\phi$ 。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_e)、外加電位($\delta\phi$)、系統速度(v)、系統壓力(p)和電解質濃度(n_j)，這適用於第一年度「圓柱對平板之電泳現象」以及第三年度「液滴對平板之電泳現象」均屬此一範疇。故為了簡化求解之複雜性及快速得到合理之解，我們探討不同情形下的電泳運動時，係根據以上之主控方程式做不同的簡化和推導而得。所以接下來，我們將對電位、濃度分佈、流場方程式做進一步化簡。

2-3 平衡狀態:

延續前面，我們將待解的系統電位分為平衡狀態及外加擾動狀態的形式，故需分別探討此兩種狀態，以得到整體系統的解。在這裡，我們先討論平衡時系統的電位分佈。

根據前一節的描述，我們知道當系統達平衡時，即意指沒有外加電場的施加，若假定膠體粒子只受所帶電位的影響且靜止不動。故我們不需解流場，只需同時求解電場及濃度場。

由(2-1)式，可知

$$\nabla^2 \phi_e = -\sum_{j=1}^2 \frac{z_j e n_j}{\epsilon} \quad (2-11)$$

其中拉普拉斯運算子(Operator of Laplace)乃是根據雙球座標或雙圓柱座標下的定義，在此定義下的運算子符號可參照 Appendix A 的推導。而由(2-6)式，考慮系統乃為平衡，故 $\mathbf{J}_j = 0$ ， $\mathbf{v} = 0$ ，故將此兩式合併，可得

$$D_j \left(\nabla \mathbf{n}_j + \frac{n_j e z_j}{k_B T} \nabla \phi_e \right) = 0 \quad (2-12)$$

將(2-12)式作積分，可得

$$n_j = n_{j0} \exp\left(-\frac{z_j e \phi_e}{k_B T}\right) \quad (2-13)$$

而(2-13)式裡的 n_j 為整體的離子濃度(Bulk phase ion concentration)，而 n_{j0}^e 代表。

此式即為著名的波茲曼分佈(Boltzmann distribution)。將(2-13)式代入(2-11)式，可得

$$\nabla^2 \phi_e = -\sum_{j=1}^2 \frac{z_j e n_{j0}}{\epsilon} \exp\left(-\frac{z_j e \phi_e}{k_B T}\right) \quad (2-14)$$

此即著名的 Poisson-Boltzmann 方程式，從以上的推導可以發現此式為電場及濃

度場的耦合式。因此只要解得此式，便可了解系統平衡時的情形。然而，在第三年裡考慮液滴表面電位相當的低，則(2-13)式的指數形式可以使用泰勒級數展開並消去高次項後，線性化成下式

$$n_j = n_{j0} \left(1 - \frac{z_j e \phi_e}{k_B T} \right) \quad (2-15)$$

則平衡電位方程式可寫成

$$\nabla^2 \phi_e = - \sum_{j=1}^2 \frac{z_j e n_{j0}}{\epsilon} \left(1 - \frac{z_j e \phi_e}{k_B T} \right) \quad (2-16)$$

其對應的邊界條件為

$$\phi_e = \zeta, \quad \eta = \eta_0 \quad (2-17)$$

$$\phi_e = 0, \quad \eta = 0 \quad (2-18)$$

$$\frac{\partial \phi_e}{\partial \xi} = 0, \quad \xi = 0, \pi \quad (2-19)$$

$$\phi_e = 0, \quad \eta \rightarrow \infty \quad (2-20)$$

其中 \mathbf{r} 為方向向量 ($\mathbf{r} \equiv r \hat{\mathbf{r}}$)，在雙球座標的定義下 $r = c \left(\frac{\cosh \eta + \cos \xi}{x} \right)^{1/2}$ 。

(2-17)式代表假設電荷均勻分佈在液滴表面且具有固定電位 ζ ；(2-18)式則說明平板上不具電荷；而(2-19)式為滿足系統是軸對稱。另外如果我們考慮一非傳導液滴，最後(2-20)式則闡述了電荷不會累積在液滴內部。

2-4 擾動狀態:

(2-13)或(2-15)式考慮的是平衡狀態，無流動的情況下的離子分佈。若產生外加作用力時，流體流動以及外加電場則有可能對電位分佈造成影響。又因為在本研究中，為了區分高低表面電位的不同，這裡根據年度計畫的不同作一個別之論述。

1. 第一年：圓柱對平板之電泳現象

在這一節我們要探討的是當粒子為一長直圓柱，表面為高電位的情形，在弱外加電場的作用下，此時溶液中的電解質濃度可以用下式來表示：

$$n_j = n_{j0} \exp\left(-\frac{z_j e (\phi_e + \delta\phi + g_j)}{k_B T}\right), j=1,2 \quad (2-21)$$

此式和(2-13)式的波茲曼分佈不太相同。當表面電位的大小不可忽略時，電解質濃度除了受平衡電位(ϕ_e)的影響也受外加電場的影響($\delta\phi$)， g_j 表示電雙層的變形程度對於電解質濃度的影響。所謂電雙層的變形程度即是因流場的變化而使得電雙層產生變化，如此一來會在膠體附近產生一內電場，而更進一步地影響電解質的濃度分佈。上述效應即是一般所稱的極化效應。

由於外加電場仍是一個擾動項，故其產生的外加電位也可視為一擾動電位。極化效應所產生的電位和外加電位是大小差不多，亦可視為一擾動項。而此兩擾動項的大小遠小於平衡電位，因此(2-21)式可以簡化成下式：

$$n_j = n_{j0} \exp\left(-\frac{z_j e}{k_B T} \phi_e\right) \left[1 - \frac{z_j e}{k_B T} (\delta\phi + g_j)\right], j=1,2 \quad (2-22)$$

如此空間電荷密度即可表示成下式：

$$\rho \cong \sum_{j=1}^2 z_j e n_{j0} \exp\left(-\frac{z_j e}{k_B T} \phi_e\right) \left[1 - \frac{z_j e}{k_B T} (\delta\phi + g_j)\right] \quad (2-23)$$

將上式代入(2-1)式則可得高表面電位之電位方程式為：

$$\nabla^2 \phi = - \sum_{j=1}^2 \frac{z_j e n_{j0}}{\epsilon} \exp\left(-\frac{z_j e}{k_B T} \phi_e\right) \left[1 - \frac{z_j e}{k_B T} (\delta\phi + g_j)\right] \quad (2-24)$$

首先了解平衡電位，由於平衡電位方程式的假設即是無外加電場的存在故其方程式和(2-14)式相同。接下來擾動電位方程式同樣可以由(2-24)式來求得，即是將(2-24)式減去(2-14)式。

$$\begin{aligned} \nabla^2 \delta\phi &= - \sum_{j=1}^2 \frac{z_j e n_{j0}}{\epsilon} \exp\left(-\frac{z_j e}{k_B T} \phi_e\right) \left[1 - \frac{z_j e}{k_B T} (\delta\phi + g_j)\right] \\ &\quad + \sum_{j=1}^2 \frac{z_j e n_{j0}}{\epsilon} \exp\left(-\frac{z_j e \phi_e}{k_B T}\right) \\ &= \sum_{j=1}^2 \frac{z_j e n_{j0}}{\epsilon} \exp\left(-\frac{z_j e}{k_B T} \phi_e\right) \frac{z_j e}{k_B T} (\delta\phi + g_j) \end{aligned} \quad (2-25)$$

在濃度分佈表示式中我們可以看到此處的計算較低表面電位多了二個變數 g_j 。由於多了此二個變數，因此需多加入二條主控方程式。我們將(2-24)式代入(2-4)式則可以新的擾動電位方程式：

$$\nabla^2 g_1 - \frac{z_1 e}{kT} \nabla \phi_e \cdot \nabla g_1 = \frac{1}{D_1} \mathbf{v} \cdot \nabla \phi_e \quad (2-26)$$

$$\nabla^2 g_2 + \frac{\alpha z_1 e}{kT} \nabla \phi_e \cdot \nabla g_2 = \frac{1}{D_2} \mathbf{v} \cdot \nabla \phi_e \quad (2-27)$$

同樣地在這裡我們也需要求解流場方程式，在高表面電位其流場方程式可以表示如下：(細述於 Appendix B)

$$\begin{aligned} E^4 \psi &= - \frac{x \sin \xi}{c} \frac{z_1^2 e^2 n_{10}}{k_B T} \left[\left(n_{1e} \frac{\partial g_1}{\partial \xi} + \alpha n_{2e} \frac{\partial g_2}{\partial \xi} \right) \frac{\partial \phi_e}{\partial \eta} \right. \\ &\quad \left. - \left(n_{1e} \frac{\partial g_1}{\partial \eta} + \alpha n_{2e} \frac{\partial g_2}{\partial \eta} \right) \frac{\partial \phi_e}{\partial \xi} \right] \end{aligned} \quad (2-28)$$

其中 $n_{1e} = \exp\left(-\frac{z_1 e}{kT} \phi_e\right)$ 為平衡時陽離子的濃度，而 $n_{2e} = \exp\left(\alpha \frac{z_1 e}{kT} \phi_e\right)$ 為平衡時陰離子的濃度。

為了計算上的方便我們需將上述高表面電位之主控方程式做無因次化。我們定義膠體球表面為一固定表面電位，其電位值為 ζ_a 。我們即根據此一電位值做無因次化可得 $\phi_j^* = \phi_j / \zeta_a$ 、 $n_j^* = n_j / n_{j0}$ 、 $g_j^* = g_j / \zeta_a$ 、 $U^* = U / \zeta_a^2 \epsilon / \mu a$ 、 $\psi^* = \psi / \zeta_a^2 \epsilon a / \mu$ ，將以上無因次變數分別代入(2-14)、(2-25)、(2-26)、(2-27)及(2-28)式中即可得到無因次化主控方程式：

i. 無因次化平衡電位方程式：

$$\nabla^{*2} \phi_e^* = -\frac{1}{(1+\alpha)} \frac{(\kappa a)^2}{\phi_r} [\exp(-\phi_r \phi_e) - \exp(\alpha \phi_r \phi_e)] \quad (2-29)$$

ii. 無因次化外加擾動電位方程式：

$$\nabla^{*2} \delta \phi^* - \frac{(\kappa a)^2}{(1+\alpha)} [n_{1e}^* + \alpha n_{2e}^*] \delta \phi^* = \frac{(\kappa a)^2}{(1+\alpha)} [n_{1e}^* g_1^* + \alpha n_{2e}^* g_2^*] \quad (2-30)$$

iii. 無因次化流動擾動電位方程式：

$$\nabla^{*2} g_1^* - \phi_r \nabla^* \phi_e^* \cdot \nabla^* g_1^* = \phi_r^2 Pe_1 \nu^* \cdot \nabla^* \phi_e^* \quad (2-31)$$

$$\nabla^{*2} g_2^* + \alpha \phi_r \nabla^* \phi_e^* \cdot \nabla^* g_2^* = \phi_r^2 Pe_2 \nu^* \cdot \nabla^* \phi_e^* \quad (2-32)$$

iv. 無因次化流場方程式

$$E^4 \psi^* = -\frac{(\kappa a)^2}{(1+\alpha)} \frac{x \sin \xi}{c^*} \left[\left(n_{1e}^* \frac{\partial g_1^*}{\partial \xi} + \alpha n_{2e}^* \frac{\partial g_2^*}{\partial \xi} \right) \frac{\partial \phi_e^*}{\partial \eta} - \left(n_{1e}^* \frac{\partial g_1^*}{\partial \eta} + \alpha n_{2e}^* \frac{\partial g_2^*}{\partial \eta} \right) \frac{\partial \phi_e^*}{\partial \xi} \right] \quad (2-33)$$

其中 $Pe_j = U / aD_j$ 、 $n_{1e}^* = \exp(-\phi_r \phi_e^*)$ 、 $n_{2e}^* = \exp(\alpha \phi_r \phi_e^*)$ 、 $\phi_r = \frac{z_1 e}{k_B T} \zeta_a$ 。

在高表面電位下膠體電泳的邊界條件大致和之前並無太大的不同，在平衡電位方面我們若假定膠體粒子表面帶一固定電位值 ζ_a ，則可表示成：

$$\phi_e = \zeta_a \quad \text{at } \eta = \eta_0 \quad (2-34)$$

將其無因次化

$$\phi_e^* = 1 \quad \text{at } \eta = \eta_0 \quad (2-35)$$

此外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(2-36)式，而式(2-37)表示軸對稱邊界條件。

$$\phi_e^* = 0 \quad \text{at } \eta = 0 \text{ and } \xi = \pi \text{ or } \eta = 0 \quad (2-36)$$

$$\frac{\partial \phi_e^*}{\partial \xi} = 0 \quad \text{at } \xi = 0 \text{ or } \xi = \pi \quad (2-37)$$

在外加擾動電位 $\delta\phi$ 方面，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(2-38)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(2-39)式所示。而式(2-40)表示軸對稱邊界條件。

$$\frac{\partial \delta\phi^*}{\partial \eta} = 0 \quad \text{at } \eta = \eta_0 \quad (2-38)$$

$$\frac{\partial \delta\phi^*}{\partial \xi} = 0 \quad \text{at } \xi = 0 \text{ or } \xi = \pi \quad (2-39)$$

$$\delta\phi^* = -\mathbf{E}_z^* \cdot \mathbf{r}^* \quad \text{at } \eta = 0 \text{ and } \xi = 0 \text{ or } \eta = 0 \quad (2-40)$$

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 在雙圓柱座標為

$$r^* = c^* \left(\frac{\cosh \eta + \cos \xi}{x} \right)^{1/2} \quad (2-41)$$

在高表面電位之電泳探討中擾動電位除了外加電場所引起的外，還有因流動

而所造成的擾動電位。在流動擾動電位的邊界條件上，在膠體粒子表面需滿足電解質不可穿透粒子表面，故 $\partial n_j / \partial n$ 應為零。其中 n_j 表示電解質第 j 種物種之濃度， n 表示垂直方向。又因平衡電位和外加擾動電位在膠體粒子表面皆是對垂直方向為零[(2-38)式]，故流動擾動電位邊界條件在膠體粒子表面可表示成：

$$\frac{\partial g_j^*}{\partial \eta} = 0 \quad \text{at } \eta = \eta_0 \quad (2-42)$$

在無窮遠處和在平板表面要滿足擾動為零：

$$g_j^* = -\delta\phi^* \quad \text{at } \eta=0 \text{ and } \xi=0 \text{ or } \eta=0 \quad (2-43)$$

在對稱邊界條件須滿足軸對稱故寫為

$$\frac{\partial g_j^*}{\partial \xi} = 0 \quad \text{at } \xi=0 \text{ or } \xi=\pi \quad (2-44)$$

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(51) 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)：

$$(\mathbf{v} - \mathbf{U}) \cdot \mathbf{n} = 0 \quad \text{kinematical condition} \quad (2-45)$$

$$(\mathbf{v} - \mathbf{U}) \cdot \mathbf{s} = 0 \quad \text{dynamical condition} \quad (2-46)$$

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：

$$\psi^* = \frac{-1}{2} \omega^{*2} U^* \quad \frac{\partial \psi^*}{\partial \eta} = \frac{c^{*2}}{x^3} \sin \xi \sinh \eta U^* \quad \text{at } \eta = \eta_0 \quad (2-47)$$

而無遠處溶液以及平板都靜止不動，因可表示成

$$\psi^* = 0 \quad \frac{\partial \psi^*}{\partial \eta} = 0 \quad \text{at } \eta = 0 \quad (2-48)$$

$$\frac{\psi^*}{r^{*2}} \rightarrow 0 \quad \text{at } \eta = 0 \text{ and } \xi = 0 \quad (2-49)$$

軸對稱邊界條件可表示成

$$\psi^* = 0 \quad \frac{\partial \psi^*}{\partial \xi} = 0 \quad \text{at } \xi = 0 \text{ or } \xi = \pi \quad (2-50)$$

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

2. 第三年：液滴對平板之電泳現象

由於液滴必須同時考慮內外兩區流場的變化，因此為了簡化我們的計算，我們討論低表面電位下非傳導液滴對一平板之電泳現象。這裡先說明一點，由於第二年的強電場的處理沒有經過簡化，故在這裡我們將順序作一對調。

(2-15)式考慮的是平衡狀態，無流動的情況下的離子分佈。若產生外加作用力時，流體流動以及外加電場則有可能對電位分佈造成影響。然而在本研究裡吾人假設液滴的表面電位相當低，外加電場的強度遠小於液滴表面離子雲扭曲所造成的影響，也就是說，液滴外部的電解質濃度分佈僅受到液滴表面電位的影響，故這裡假定(2-15)式依舊成立。將(2-7)式取 ∇^2 後，可得：

$$\nabla^2(\delta\phi E_z) = \nabla^2\phi - \nabla^2\phi_e \quad (2-51)$$

將(2-1)式、(2-11)式、與(2-16)式代入(2-51)，則我們可以得到

$$\begin{aligned} & \nabla^2(\delta\phi E_z) \\ &= \sum_{j=1}^2 \frac{z_j e n_{j0}^e}{\varepsilon} \left[\left(1 - \frac{z_j e}{kT} \phi_e\right) - \left(1 - \frac{z_j e}{kT} \phi_e\right) \right] \\ &= 0 \end{aligned} \quad (2-52)$$

其對應的邊界條件為

$$\frac{\partial \delta\phi}{\partial \eta} = 0, \quad \eta = \eta_0 \quad (2-53)$$

$$\delta\phi = -\mathbf{E}_z \cdot \mathbf{r}, \quad \eta = 0 \quad (2-54)$$

$$\frac{\partial \delta\phi}{\partial \xi} = 0, \quad \xi = 0, \pi \quad (2-55)$$

$$\delta\phi = 0, \quad \eta \rightarrow \infty \quad (2-56)$$

上述之第一個邊界條件代表液滴內部為非傳導體，其介電常數通常遠小於外部流體，故在液滴表面可給定電荷不可穿透之條件；第二個邊界條件則說明外加電場的效果；而第三個邊界條件為滿足系統軸對稱邊界條件；最後(2-26)式則闡述外加擾動電場不會影響內部非傳導流體。

同樣的，接著，我們對(2-3)式取旋度，可消去壓力項得：

$$\nabla \times (\mu \nabla^2 \bar{v}) - \nabla \times (\rho \nabla \phi) = 0 \quad (2-57)$$

而對於一個 2D 的流動問題，我們通常會引入流線函數來減少未知數的數目。在雙球座標系統下，其流線函數之定義為：

$$v_\eta = \frac{x^2}{c^2 \sin \xi} \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \quad (2-58)$$

$$v_\xi = \frac{-x^2}{c^2 \sin \xi} \frac{\partial \psi}{\partial \eta} \quad (2-59)$$

將(2-15)式代入 ρ 的定義裡，並且進一步把(2-28)、(2-29)式代入(2-27)式裡，詳細之計算情形可參考 Appendix B，最後可得：

$$E^4 \psi = \frac{x \sin \xi}{c \mu} \left(\frac{\partial \rho}{\partial \xi} \frac{\partial \phi}{\partial \eta} - \frac{\partial \rho}{\partial \eta} \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right) \quad (2-60)$$

其中運算子 E^4 的定義為：

$$E^4 = E^2 E^2; \quad E^2 = \frac{x^2}{c^{*2}} \left[\frac{\partial^2}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{\sinh \eta}{x} \frac{\partial}{\partial \eta} + \frac{1 - \cos \xi \cosh \eta}{x \sin \xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \right] \quad (2-61)$$

這樣一來，本來需要解的兩個速度分量以及壓力項變成僅需求解流線函數即可。然而這裡需要注意的是，由於液滴內外均有流體，因此我們必須同時求解液滴內外的流場分佈，而根據式(2-30)，本研究的流場主控方程式為：

$$E^4 \psi^{(e)} = \frac{x \sin \xi}{c \mu^{(e)}} \left(\frac{\partial \rho}{\partial \xi} \frac{\partial \phi}{\partial \eta} - \frac{\partial \rho}{\partial \eta} \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right) \quad (2-62)$$

$$E^4 \psi^{(i)} = 0 \quad (2-63)$$

其中上標(e)、(i)代表液滴外部以及內部； $\psi^{(e)}$ 、 $\mu^{(e)}$ 代表液滴外部電解質溶液的流線函數及黏度； $\psi^{(i)}$ 、 $\mu^{(i)}$ 代表液滴內部非電解質溶液的流線函數及黏度，而且因為內部是非電解質溶液，故式(2-3)與式(2-60)的電力項不存在，只需要求解緩流的流線分佈。

對於流場方程式之邊界條件，我們考慮一個液體球垂直於一平板以一速度 U 運動。根據 Wacholder and Weihs[47]指出，在液滴表面上的邊界條件應為：

$$(\mathbf{v}^{(e)} - U) \cdot \mathbf{i}_n = 0 \quad (2-64)$$

$$\mathbf{v}^{(i)} \cdot \mathbf{i}_n = 0 \quad (2-65)$$

$$(\mathbf{v}^{(e)} - U) \cdot \mathbf{i}_t = \mathbf{v}^{(i)} \cdot \mathbf{i}_t \quad (2-66)$$

$$\pi_{nt}^{(i)} = \pi_{nt}^{(e)} \quad (2-67)$$

其中下標符號 n、t 代表「與液滴表面」的垂直方向及切線方向(相當於球座標之 r 、 θ 方向)；上標符號(i)、(e)則分別表示液滴內部、外部的特性； \mathbf{i} 代表單位向量； π_{nt} 則為液滴表面的切應力。式(2-64)與式(2-65)說明了液滴維持球形不破裂，且內外流體不會自由進出；而因為液滴本身為內外兩種不同流體的界面，故式(2-66)代表交界面內外切線速度連續；式(2-67)則闡述了切應力(tangential stress component)連續。而根據 Happel 與 Brenner[51]將以上四個邊界條件轉換成流線函數以及雙球座標的定義：

$$\psi^{(e)} = \frac{-1}{2} \omega^2 U \quad , \text{ at } \eta = \eta_0 \quad (2-68)$$

$$\psi^{(i)} = 0 \quad , \text{ at } \eta = \eta_0 \quad (2-69)$$

$$\frac{\partial \psi^{(e)}}{\partial \eta} - \frac{\partial \psi^{(i)}}{\partial \eta} = \frac{c^2}{x^3} \sin^2 \xi \sinh \eta U, \text{ at } \eta = \eta_0 \quad (2-70)$$

$$\pi_{\eta\xi}^{(i)} = \pi_{\eta\xi}^{(e)}, \text{ at } \eta = \eta_0 \quad (2-71)$$

其中 $\omega = c \sin \xi / x$ ，代表與對稱軸之水平距離； $x = \cosh \eta - \cos \xi$ ；而雙球座標下切應力的定義為：

$$\pi_{\eta\xi}^{(i)} = -\mu^{(i)} \cdot \left\{ \begin{array}{l} \frac{x^3}{c^3 \sin \xi} \frac{\partial^2 \psi^{(i)}}{\partial \xi^2} - \frac{x^3}{c^3 \sin \xi} \frac{\partial^2 \psi^{(i)}}{\partial \eta^2} \\ + \left[\frac{x^2 (1 + \sin^2 \xi - \cos \xi \cosh \eta)}{c^3 \sin^2 \xi} + \frac{x^2}{c^3} \right] \frac{\partial \psi^{(i)}}{\partial \xi} - \frac{3x^2 \sinh \eta}{c^3 \sin \xi} \frac{\partial \psi^{(i)}}{\partial \eta} \end{array} \right\} \quad (2-72)$$

$$\pi_{\eta\xi}^{(e)} = -\mu^{(e)} \cdot \left\{ \begin{array}{l} \frac{x^3}{c^3 \sin \xi} \frac{\partial^2 \psi^{(e)}}{\partial \xi^2} - \frac{x^3}{c^3 \sin \xi} \frac{\partial^2 \psi^{(e)}}{\partial \eta^2} \\ + \left[\frac{x^2 (1 + \sin^2 \xi - \cos \xi \cosh \eta)}{c^3 \sin^2 \xi} + \frac{x^2}{c^3} \right] \frac{\partial \psi^{(e)}}{\partial \xi} - \frac{3x^2 \sinh \eta}{c^3 \sin \xi} \frac{\partial \psi^{(e)}}{\partial \eta} \end{array} \right\} \quad (2-73)$$

另外，在液滴內部的速度是存在的，因此：

$$\frac{\partial \psi^{*(i)}}{\partial \eta} = 0, \quad \psi^{*(i)} = 0 \text{ when } \eta \rightarrow \infty \quad (2-74)$$

而在無窮遠處溶液是靜止不動的，因此可表示成

$$\frac{\psi^{(e)}}{r^2} \rightarrow 0 \text{ at } \eta = 0 \text{ and } \xi = 0 \quad (2-75)$$

軸對稱邊界條件可表示成

$$\psi^{(e)} = 0, \quad \frac{\partial \psi^{(e)}}{\partial \xi} = 0 \text{ at } \xi = 0 \text{ and } \xi = \pi \quad (2-76)$$

最後，針對流體在實體平板上滿足不可滑動(no-slip)邊界條件，亦即：

$$v_\eta = 0 \text{ at } \eta = 0 \quad (2-77)$$

$$v_\xi = 0 \text{ at } \eta = 0 \quad (2-78)$$

而上述兩式可以進一步化簡成：

$$\psi^{(e)} = 0 \quad \text{at } \eta = 0 \quad (2-79)$$

$$\frac{\partial \psi^{(e)}}{\partial \eta} = 0 \quad \text{at } \eta = 0 \quad (2-80)$$

同理，將前述之無因次群代入之前所提到之主控方程式與邊界條件，分別進行無因次化的處理，即可將系統變數無因次化，經過一些計算以及化簡之後，分別整理成以下的表示式；並且為了描述液滴內外不同流體特性，這裡吾人亦將前述之主控方程式整理成液滴內部與液滴外部的形式：

根據式(2-16)，在外部電解質溶液的無因次化平衡電位方程式為：

$$\nabla^{*2} \phi_e^* = (\kappa a)^2 \phi_e^* \quad (2-81)$$

其中：

$$\nabla^{*2} = \frac{x^2}{c^{*2}} \left[\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} + \frac{\cos \xi \cosh \eta - 1}{x \sin \xi} \frac{\partial}{\partial \xi} - \frac{\sinh \eta}{x} \frac{\partial}{\partial \eta} \right] \quad (2-82)$$

ϕ_e^* 代表無因次化以後的平衡電位；符號「*」代表無因次化後的變數，對底下的擾動電位以及流場方程式亦然； κa 為粒子半徑與電雙層厚度的比值，為一重要的無因次群。又電雙層厚度為(Debye length), κ^{-1} ，而其倒數(inversed Debye length) κ 表示如下：

$$\kappa = \left[\sum_{j=1}^2 n_{j0} (ez_j)^2 / \epsilon k T \right]^{1/2} \quad (2-83)$$

而我們假設液滴本身是一非導體球，換句話說液滴內部的流體不含電解質，且電荷均勻分佈在表面上。因此液滴內部所對應的平衡電位主控方程式為：

$$\nabla^{*2} \phi_e^* = 0 \quad (2-84)$$

其對應之無因次化邊界條件為：

$$\phi_e^* = 1 \text{ at } \eta = \eta_0 \quad (2-85)$$

$$\phi_e^* = 0 \text{ at } \eta = 0 \quad (2-86)$$

$$\frac{\partial \phi_e^*}{\partial \xi} = 0 \text{ at } \xi = 0, \pi \quad (2-87)$$

$$\phi_e^* = 0 \text{ at } \eta \rightarrow \infty \quad (2-88)$$

由式(2-52)，液滴外部或內部的無因次外加擾動電位都可以寫成：

$$\nabla^{*2}(\delta\phi^*) = 0 \quad (2-89)$$

其中運算子 ∇^{*2} 之定義同前面(2-82)式。另外其對應之邊界條件為：

$$\frac{\partial \delta\phi^*}{\partial \eta} = 0 \text{ at } \eta = \eta_0 \quad (2-90)$$

$$\delta\phi^* = -\mathbf{E}_z^* \cdot \mathbf{r}^* \text{ at } \eta = 0 \quad (2-91)$$

$$\frac{\partial \delta\phi^*}{\partial \xi} = 0 \text{ at } \xi = 0, \pi \quad (2-92)$$

$$\delta\phi^* = 0 \text{ at } \eta \rightarrow \infty \quad (2-93)$$

根據式(2-62)與式(2-63)，液滴外部與液滴內部的無因次化流場方程式可以表示成：

$$E^{*4} \psi^{*(e)} = -(\kappa a)^2 \frac{x \sin \xi}{c^*} \left(\frac{\partial \phi_e^*}{\partial \xi} \frac{\partial \delta\phi^*}{\partial \eta} - \frac{\partial \phi_e^*}{\partial \eta} \frac{\partial \delta\phi^*}{\partial \xi} \right) \quad (2-94)$$

$$E^{*4} \psi^{*(i)} = 0 \quad (2-95)$$

其中：

$$E^{*4} = E^{*2} E^{*2} \quad (2-96)$$

$$E^{*2} = \frac{x^2}{c^{*2}} \left[\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} + \frac{1 - \cos \xi \cosh \eta}{x \sin \xi} \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\sinh \eta}{x} \frac{\partial}{\partial \eta} \right] \quad (2-97)$$

而式(2-68)到式(2-71)的液滴表面流場邊界條件亦可改成：

$$\psi^{*(e)} = \frac{-1}{2} \omega^{*2} U^* \quad \text{at } \eta = \eta_0 \quad (2-98)$$

$$\psi^{*(i)} = 0 \quad \text{at } \eta = \eta_0 \quad (2-99)$$

$$\frac{\partial \psi^{*(e)}}{\partial \eta} - \frac{\partial \psi^{*(i)}}{\partial \eta} = \frac{c^{*2}}{x^3} \sin^2 \xi \sinh \eta U^* \quad \text{at } \eta = \eta_0 \quad (2-100)$$

$$\pi_{\eta \xi}^{*(i)} = \pi_{\eta \xi}^{*(e)} \quad \text{at } \eta = \eta_0 \quad (2-101)$$

而內外無因次 shear stress $\pi_{\eta \xi}^{*(i)}$ 、 $\pi_{\eta \xi}^{*(e)}$ 為：

$$\pi_{\eta \xi}^{*(i)} = -\mu_r^* \cdot \left\{ \begin{array}{l} \frac{x^3}{c^{*3} \sin \xi} \frac{\partial^2 \psi^{*(i)}}{\partial \xi^2} - \frac{x^3}{c^{*3} \sin \xi} \frac{\partial^2 \psi^{*(i)}}{\partial \eta^2} \\ + \left[\frac{x^2 (1 + \sin^2 \xi - \cos \xi \cosh \eta)}{c^{*3} \sin^2 \xi} + \frac{x^2}{c^{*3}} \right] \frac{\partial \psi^{*(i)}}{\partial \xi} - \frac{3x^2 \sinh \eta}{c^{*3} \sin \xi} \frac{\partial \psi^{*(i)}}{\partial \eta} \end{array} \right\} \quad (2-102)$$

$$\pi_{\eta \xi}^{*(e)} = -\mu_r^* \cdot \left\{ \begin{array}{l} \frac{x^3}{c^{*3} \sin \xi} \frac{\partial^2 \psi^{*(e)}}{\partial \xi^2} - \frac{x^3}{c^{*3} \sin \xi} \frac{\partial^2 \psi^{*(e)}}{\partial \eta^2} \\ + \left[\frac{x^2 (1 + \sin^2 \xi - \cos \xi \cosh \eta)}{c^{*3} \sin^2 \xi} + \frac{x^2}{c^{*3}} \right] \frac{\partial \psi^{*(e)}}{\partial \xi} - \frac{3x^2 \sinh \eta}{c^{*3} \sin \xi} \frac{\partial \psi^{*(e)}}{\partial \eta} \end{array} \right\} \quad (2-103)$$

另外，在液滴內部的邊界條件可從式(2-74)得到：

$$\frac{\partial \psi^{*(i)}}{\partial \eta} = 0, \quad \psi^{*(i)} = 0 \quad \text{when } \eta \rightarrow \infty \quad (2-104)$$

無窮遠處溶液的邊界條件改為：

$$\frac{\psi^{*(e)}}{r^2} \rightarrow 0 \quad \text{at } \eta = 0 \quad \text{and } \xi = 0 \quad (2-105)$$

而對稱軸上的邊界條件可化簡成：

$$\psi^{*(e)} = 0, \quad \frac{\partial \psi^{*(e)}}{\partial \xi} = 0 \quad \text{at } \xi = 0 \quad \text{and } \xi = 0 \quad (2-106)$$

最後，平板上的邊界條件也可化簡成：

$$\psi^{*(e)} = 0 \quad \text{at } \eta = 0 \quad (2-107)$$

$$\frac{\partial \psi^{*(e)}}{\partial \eta} = 0 \quad \text{at } \eta = 0 \quad (2-108)$$

2. 第二年：強外加電場作用下球對平板之電泳現象

最後，考慮第二年的強電場，由於外加電場不可忽略，換句話說我們必須利用(2-21)式直接求解，亦即不經過任何線性化的處理。因此該年度所討論的平衡電位方程式 ϕ_e 變成：

$$\nabla^2 \phi_e^* = -\frac{(\kappa a)^2}{(1+\alpha)\phi_r} [(e^{-\phi_r \phi_e^*} - e^{\alpha \phi_r \phi_e^*})] \quad (2-109)$$

而擾動電位方程式 $\delta\phi$ 則可寫成：

$$\nabla^2 \delta\phi^* = \nabla^2 \phi^* - \nabla^2 \phi_e^* = -\frac{(\kappa a)^2}{(1+\alpha)\phi_r} [(n_1^* - n_2^*) - (e^{-\phi_r \phi_e^*} - e^{\alpha \phi_r \phi_e^*})] \quad (2-110)$$

而如果把先前的 $\nabla^2 \phi$ 、 $\nabla^2 \phi_1$ 、 $\nabla^2 \phi_2$ 、 n_j 代入離子守恆式中，並且將不同的離子分開，可得底下兩式：

$$\begin{aligned} \nabla^2 g_1^* - \phi_r \nabla^* \phi_e^* \cdot \nabla^* g_1^* &= P e_1 \mathbf{v}^* \cdot (\nabla^* \phi_e^* + \nabla^* \delta\phi^* + \nabla^* g_1^*) \\ &\quad + \phi_r (\nabla^* \delta\phi^* + \nabla^* g_1^*) \cdot \nabla^* g_1^* \end{aligned} \quad (2-111)$$

$$\begin{aligned} \nabla^2 g_2^* - \phi_r \nabla^* \phi_e^* \cdot \nabla^* g_2^* &= P e_2 \mathbf{v}^* \cdot (\nabla^* \phi_e^* + \nabla^* \delta\phi^* + \nabla^* g_2^*) \\ &\quad - \phi_r (\nabla^* \delta\phi^* + \nabla^* g_2^*) \cdot \nabla^* g_2^* \end{aligned} \quad (2-112)$$

而無因次化流線方程式為：

$$E^4 \psi^* = -\frac{(\kappa\alpha)^2}{(1+\alpha)} \frac{x \sin \xi}{c^*} \left[\left(n_{1e}^* \frac{\partial g_1^*}{\partial \xi} + \alpha n_{2e}^* \frac{\partial g_2^*}{\partial \xi} \right) \frac{\partial \phi^*}{\partial \eta} - \left(n_{1e}^* \frac{\partial g_1^*}{\partial \eta} + \alpha n_{2e}^* \frac{\partial g_2^*}{\partial \eta} \right) \frac{\partial \phi^*}{\partial \xi} \right] \quad (2-113)$$

而對應之邊界條件可參考第一年度的計畫。

2-5 電泳速度之計算:

根據 O'Brien and White[9]之理論，因為第一年與第三年的主控方程式皆為線性方程式，我們可以將本系統的問題分成兩個子問題(sub-problem)來看。第一個子問題（以下簡稱 Problem 1）為膠體粒子不動，在流體裡受到外加電場作用；而第二個子問題（以下簡稱 Problem 2）為膠體粒子在沒有外加電場的作用下相對於流體運動。故流場與電場之解，可視作此兩問題個別之解的總和。而值得注意的是，這兩個問題實際上沒有什麼太大的物理意義，只是當我們分別求解上述兩個子問題的時候，其解之合恰為原物理問題之解。

無因次化之電泳速度之定義為 $U_m^* = \frac{U^*}{E_z^*}$ ， U^* 代表無因次化的終端速度值，

E_z^* 為無因次化外加電場值，其物理意義為單位電場下粒子移動之速度。而根據 O'Brien and White[9]，當我們將原系統分解成兩個子問題時，在 Problem 1 中，液滴所得之總力若稱之為 F_1 ，其值和液滴所受到的外加電場 E_z^* 值成正比：

$$F_1 = f_1' E_z^* \quad (2-114)$$

其中 f_1' 與 E_z^* 無關；而在 Problem 2 中，膠體粒子所得之總力稱之為 F_2 ，與粒子的運動速度 U^* 成正比：

$$F_2 = f_2' U^* \quad (2-115)$$

其中 f_2' 與 U^* 無關。當液滴達穩態時，由力平衡可知力總和為零，即 $F_1 + F_2 = 0$ ，則可得液滴之無因次化電泳速度為：

$$U_m^* = \frac{U^*}{E_z^*} = \frac{f_1'}{f_2'} \quad (2-116)$$

由於 f_1' 與 E_z^* 無關、 f_2' 與 U^* 無關，為了計算方便，我們個別取 $U^* = 1$ 以及 $E_z^* = 1$ ，

如此一來 $f_1' = F_1$ 、 $f_2' = F_2$ 分別代表 Problem 1、Problem 2 的合力。換言之，只要我們能計算出兩個子問題的總力，便可經由(2-116)式求出液滴的電泳速度。

既然電泳速度之計算為計算施於粒子之合力為零，分析本系統後，我們發現施於粒子上之力可以分成電力 F_{Ez} 和拖曳力 F_{Dz} ，其表示如下

$$F_{Ez} = 2\pi \int_0^\pi \sigma (-\nabla\phi) \delta s \quad (2-117)$$

$$F_{Dz} = \mu\pi \int_0^\pi \omega^3 \frac{\partial}{\partial n} \frac{E^2 \psi}{\omega^2} \delta s - \pi \int_0^\pi \omega^2 \rho \frac{\partial \phi}{\partial s} \delta s \quad (2-118)$$

其中 σ 為液滴表面電荷密度，定義為 $\epsilon(-\nabla\phi) \cdot \mathbf{i}_n$ ；而 δs 代表液滴表面單位面積，表示成 $\delta S = 2\pi\omega\delta s$ ，其詳細推導過程可以參考 Appendix C。

$$F_{Ez}^* = 2\pi \int_0^\pi -\frac{\sin \xi}{x} \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \left((1 - \cosh \eta \cos \xi) \frac{\partial \phi^*}{\partial \eta} - \sinh \eta \sin \xi \frac{\partial \phi^*}{\partial \xi} \right) d\xi \quad (2-119)$$

$$F_{Dz}^* = \pi \int_0^\pi -\omega^{*3} \frac{\partial}{\partial \eta} \frac{E^2 \psi^*}{\omega^{*2}} d\xi + (\kappa a)^2 \pi \int_0^\pi \frac{c^{*2}}{x^2} \sin^2 \xi \phi_1^* \frac{\partial \phi^*}{\partial \xi} d\xi \quad (2-120)$$

所以，在兩個子問題裡，我們只要將個別子問題裡液滴表面所受合力加總，包括電力及拖曳力的作用，換句話說：

$$F_{zi}^* = \left(F_{Ez}^* + F_{Dz}^* \right)_{\text{problem } i} = f_i' \quad , (i=1,2) \quad (2-121)$$

而液滴的電泳速度便可將(2-119)到(2-121)式代入(2-116)式加以計算，可以整理成如(2-122)式：

$$U_m^* = \frac{U^*}{E_z^*} = -\frac{f_1'}{f_2'} = \frac{\left(F_{Ez}^* + F_{Dz}^* \right)_{\text{problem } 1}}{\left(F_{Ez}^* + F_{Dz}^* \right)_{\text{problem } 2}} \quad (2-112)$$

第三章

數值方法

由於電泳現象之主控方程式為一組聯立之偏微分方程組，在數值方法的選擇上我們採用正交配位法(Orthogonal collocation method)或稱之為假性光譜法(Pseudospectral method)來處理。正交配位法於近年來特別受到重視，此乃由於其可在較少的計算點數下，獲得較高的準確度；而其缺點為較不適合複雜的幾何形狀，這是因為使用正交配位法的時候，在計算空間為一矩形才有其優勢。而在計畫中我們採用雙極座標，此一座標為一正交系統(Orthogonal coordinate)，經過映射(Mapping)之後可以在計算區域為一矩形，故使用正交配位法相當適合。在本章中，將說明本計畫正交配位法的基本原理以及實際應用[52,53]。

3-1 正交配位法

配位法是光譜法的其中一種方法，故配位法才又稱為假性光譜法。而本文即是以Chebyshev polynomial為基底的正交配位法所做之研究，正交配位法可以說是加權剩餘法(Method of weighted residuals, MWR)的一種。使用MWR的觀念在於為嘗試函數(Trial function)和試驗函數(Test function)，試驗函數也稱為加權函數(Weighting function)。以嘗試函數作為一未知待解函數的斷級數展開式的基本函數；而試驗函數則是藉著餘數(Residual)最小化來確定斷級數展開式是否接近微分方程式。在配位法中試驗函數為平移delta函數(Shift delta function) $\delta(x-x_i)$ 至某一特別的配置點(Collocation points) x_i 上，在這逼近法中，必須在配置點上餘數為零。

光譜法是將區間內之任意函數以嘗試函數展開，其 N 階近似函數可寫為

$$u_N(x) = \sum_{k=0}^N a_k \phi_k(x) \quad (3-1)$$

其中 ϕ_k 為此區間內的一組完全正交函數集(Complete set of orthogonal function)。假性光譜法中之(3-1)式，在N+1個配置點上，滿足殘餘數(Residual)為零。在此所謂的配置點即是一般的計算格點，不同的是它的位置有一定的決定方式，故本文稱之為配置點。所以：

$$u(x_j) = \sum_{k=0}^N a_k \phi_k(x_j) \quad (3-2)$$

其中 x_j 為所選取的配置點， $u(x_j)$ 為配置點 x_j 上的函數值。在區間上取 N+1 個配置點，由(3-1)至(3-2)式可得

$$u_N(x) = \sum_{j=0}^N u(x_j) q_j(x) \quad (3-3)$$

$q_j(x)$ 為對應於配置點的內插多項式(Interpolation polynomial)，它與選取的配置點的位置及所採用的嘗試函數直接相關。而關於配置點的選取與內插多項式的推

導如下：

在區間 $[-1,1]$ 內之 N 次正交多項式(Orthogonal polynomial)，取其一次微分等於零的根，加上 $1,-1$ 兩點得到 $N+1$ 個配置點，這種方法所選取的配置點稱為Lobatto points。本研究以Chebyshev多項式作為 N 次正交多項式：

$$T_N(x) = \cos(N \cos^{-1}(x)) \quad (3-4)$$

因此對應於Chebyshev polynomial的配置點，亦稱為Chebyshev-Gauss-Lobatto法。其表示式如下：-

$$x_j = \cos\left(\frac{\pi j}{N}\right) \quad (3-5)$$

對應於所選取配置點的內插多項式為

$$q_j(x) = \frac{(1-x^2)T_N'(x)(-1)^{j+1}}{c_j N^2 (x-x_j)} \quad (3-6)$$

其中

$$c_j = \begin{cases} 2, & j=0, N \\ 1, & 1 \leq j \leq N-1 \end{cases} \quad (3-7)$$

I. 正交配位法在 $[-1, +1]$ 區間內的一維微分矩陣表示式

若想得到 $u_N(x)$ 的導函數，只需要對內插多項式作微分，(3-3)式對 x 作微分 k 次，則產生：

$$\frac{d^k u_N(x)}{dy^k} = \sum_{j=0}^N u(x_j) \frac{d^k q_j(x)}{dx^k} \quad (3-8)$$

如果是想得到的是在配置點 $x = x_l$ 上的微分值，則可寫成如下：

$$\begin{aligned} \frac{d^k u_N(x_l)}{dx^k} &= \sum_{j=0}^N u(x_j) \frac{d^k q_j(x_l)}{dx^k} \\ &= \sum_{j=0}^N D_{Nlj}^{(k)} u(x_j); \quad l = 0, \dots, N \end{aligned} \quad (3-9)$$

其中， $D_{Nlj}^{(k)}$ 即是一維的正交配位法微分矩陣，而 $k=1,2,3,4$ 分別代表一次、二次、

三次及四次的微分矩陣。

由上述的推導得知，微分運算子 $\frac{d}{dy}$ 可以用一維的正交配位法之微分矩陣加以離散化(Discretization)：

$$\frac{d}{dy}(u_N) \equiv (D_N^{(1)})_{lj} \Phi \quad (3-10)$$

此時 $(D_N^{(1)})_{lj} = q_j^{(1)}(x_l)$ ， $\Phi = [u(x_0), u(x_1), \dots, u(x_N)]^T$

根據(3-6)式我們可以得到一次微分矩陣 $(D_N^{(1)})_{lj}$ 的明顯形式(Explicit form)：

$$(D_N^{(1)})_{lj} = \begin{cases} \frac{c_i (-1)^{i+j}}{c_j x_i - x_j} & i \neq j \\ \frac{-x_j}{2(1-x_j^2)} & 1 \leq i = j \leq N-1 \\ \frac{2N^2+1}{6} & i = j = 0 \\ -\frac{2N^2+1}{6} & i = j = N \end{cases} \quad (3-11)$$

II. 正交配位法在[-1,+1]區間內的二維微分矩陣表示式

一個二維邊界值問題(Boundary value problem)(如本文中所運用的座標即為一二維軸對稱的系統)，可利用分離變數法(Separation of variables)。將二維的變數以 Chebyshev 多項式的雙向斷級數展開(Double truncated series expansion)：

$$\Psi = \Psi_{NM}(x, y) = \sum_{n=1}^N \sum_{m=0}^M a_{nm} T_n(x) T_m(y) \quad (3-12)$$

此時x及y方向可以選擇不同階數(Order)的多項式，各方向仍然選取前述所提的配置點，其分別為 (x_i, y_j) ：

$$x_i = \cos\left(\frac{\pi_i}{N}\right) \quad i = 0, \dots, N \quad (3-13)$$

$$y_j = \cos\left(\frac{\pi_j}{M}\right) \quad j = 0, \dots, M \quad (3-14)$$

應用正交配位法之後，可得：

$$\Psi_{NM}(x_i, y_j) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^M a_{nm} T_n(x_i) T_m(y_j) \quad (3-15)$$

上述的做法相當於將一二維變數以 x 方向以及 y 方向試驗函乘積的組合來近似，如此一來，假光譜法的二維型式可寫成：

$$f_{NM}(x, y) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^M f_{NM}(x_i, y_j) q_i(x) q_j(y) \quad (3-16)$$

其中，x 方向為 N 階近似、y 方向為 M 階近似。 $q_i(x)$ 為 x 方向的內插多項式， $q_j(y)$ 為 y 方向的內插多項式：

$$q_i(x) = \frac{(1-x^2)T'_N(x)(-1)^{i+1}}{c_i N^2(x-x_i)} \quad i = 0, \dots, N \quad (3-17)$$

$$q_j(y) = \frac{(1-y^2)T'_M(y)(-1)^{j+1}}{c_j M^2(y-y_j)} \quad j = 0, \dots, M \quad (3-18)$$

當要做偏微分時，只需對某方向的內插多項式作偏微分。例如，需要對 x 方向作偏微分一次：

$$\frac{\partial f_{NM}(x, y)}{\partial x} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^M f_{NM}(x_i, y_j) \frac{\partial q_i(x)}{\partial x} q_j(y) \quad (3-19)$$

以類似一維微分矩陣形成的方法，二維偏微分矩陣：

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial^{(p+r)} f_{NM}(x, y)}{\partial x^p \partial y^r} \right)_{x=x_k, y=y_l} \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^M f_{NM}(x_i, y_j) \frac{\partial^p q_i(x_k)}{\partial x^p} \frac{\partial^r q_j(y_l)}{\partial y^r} \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^M P_{NMklj}^{(p,r)} f_{NM}(x_i, y_j) \end{aligned} \quad (3-20)$$

在實際數值計算上，二維偏微分矩陣 $P_{NMklj}^{(p,r)}$ 乃是藉著一維微分矩陣各分量的組合來計算，不需另外推導。

3-2 空間映射

一般而言我們真正感興趣的物理空間並不是一定介於-1 至 1，而上述推導微分矩陣的區間我們稱之為計算空間卻必須介於-1 至 1 之間，因此吾人須將系統中的物理空間轉換為計算空間。另外基於液滴必須考慮內外兩區流體的影響，因此我們必須採用兩組不同的空間映射方法。

通常來說對於一無限大的空間映射是屬於一非線性代數映射，但我們採用的雙球座標可以將無限大的空間座標值以有限值來表示。因此在本文中液滴外部的空間映射只需做一線性的代數映射。對於雙球座標而言外區的座標範圍為 $0 \leq \eta \leq \eta_0$, $0 \leq \xi \leq \pi$ ，故其空間轉換關係式為：

$$\eta = \frac{\eta_0}{2}x + \frac{\eta_0}{2} \quad (3-21)$$

$$\xi = \frac{\pi}{2}y + \frac{\pi}{2} \quad (3-22)$$

而液滴內部的座標範圍為 $\eta_0 \leq \eta < \infty$, $0 \leq \xi \leq \pi$ ，在這裡空間映射會遭遇到 $\eta \rightarrow \infty$ 的困擾，但是實際上我們觀察(2-55)式到(2-84)式，我們在液滴內部實際上採用的邊界條件除了表面 $\eta = \eta_0$ 以外，其餘都落在 $\xi = 0$ 、 $\xi = \pi$ 、與 $\eta \rightarrow \infty$ 三個地方，其中令人困擾的只有 $\eta \rightarrow \infty$ 的邊界條件。而從(2-55)、(2-60)、(2-70)、與(2-71)四條式子可以發現，因為我們假設液滴是一個非傳導體球，所以只有(2-70)與(2-71)式之流場邊界條件會對內外兩區的結果產生嚴重的影響(因為流場的計算牽涉到兩區聯解，詳見 3-3)，這裡我們思考的方向是，如果我們將網格開到十分逼近圖二裡的對稱軸，是否在數值上能達到可行的忽略呢？根據雙球座標與極座標的轉換關係，如下表一與表二所示，我們針對 $\eta = 11\eta_0$ 以及 $\eta = 21\eta_0$ 做為我們網格 η 方向的終點，對應到真實極座標空間：

η/η_0	ξ	z/c	y/c
11	0	1-000033	0
11	0-174533	1-000033	5-8E-06
11	0-349066	1-000031	1-14E-05
11	0-523599	1-000029	1-67E-05
11	0-698132	1-000026	2-15E-05
11	0-785398	1-000024	2-36E-05
11	0-872665	1-000021	2-56E-05
11	0-959931	1-000019	2-74E-05
11	1-047198	1-000017	2-89E-05
11	1-22173	1-000011	3-14E-05
11	1-396263	1-000006	3-29E-05
11	1-570796	1	3-34E-05

Table 1 The values of polar coordinates ($y/c, z/c$) calculated from bipolar coordinates

(η, ξ) when $\eta = 11\eta_0$

η/η_0	ξ	z/c	y/c
21	0	1	0
21	0-174533	1	2-63E-10
21	0-349066	1	5-19E-10
21	0-523599	1	7-58E-10
21	0-698132	1	9-75E-10
21	0-785398	1	1-07E-09

21	0-872665	1	1-16E-09
21	0-959931	1	1-24E-09
21	1-047198	1	1-31E-09
21	1-22173	1	1-43E-09
21	1-396263	1	1-49E-09
21	1-570796	1	1-52E-09

Table 2 The values of polar coordinates ($y/c, z/c$) calculated from bipolar coordinates (η, ξ) when $\eta = 21\eta_0$

由以上的測試我們可以發現，因為兩座標系統的轉換幾乎是以指數進行，因此當 $\eta > \eta_0$ 以後，換句話說在液滴內部的網格，($y/c, z/c$)就變化得很快。由於我們希望 y/c 越接近零越好(at $y = 0 \Rightarrow z$ 對稱軸)，所以在本研究裡我們取 $\eta = 21\eta_0$ 作為我們內部的網格終點，也就是液滴內部的座標範圍為 $\eta_0 \leq \eta \leq 21\eta_0, 0 \leq \xi \leq \pi$ ，其空間轉換關係式為：

$$\eta = 10\eta_0 x + 11\eta_0 \quad (3-23)$$

$$\xi = \frac{\pi}{2} y + \frac{\pi}{2} \quad (3-24)$$

所以，根據以上的關係式，可推導出程式裡液滴外部運算子的轉換關係式：

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{\eta_0}{2} \frac{\partial}{\partial \eta} \quad (3-25)$$

$$\frac{\partial^n}{\partial x^n} = \left(\frac{\eta_0}{2}\right)^n \frac{\partial^n}{\partial \eta^n} \quad (3-26)$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial y} = \frac{\pi}{2} \frac{\partial}{\partial \xi} \quad (3-27)$$

$$\frac{\partial^n}{\partial y^n} = \left(\frac{\pi}{2}\right)^n \frac{\partial^n}{\partial \xi^n} \quad (3-28)$$

另外，液滴內部運算子的轉換關係式也可推導如下：

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial x} = 10\eta_0 \frac{\partial}{\partial \eta} \quad (3-29)$$

$$\frac{\partial^n}{\partial x^n} = (10\eta_0)^n \frac{\partial^n}{\partial \eta^n} \quad (3-30)$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial y} = \frac{\pi}{2} \frac{\partial}{\partial \xi} \quad (3-31)$$

$$\frac{\partial^n}{\partial y^n} = \left(\frac{\pi}{2}\right)^n \frac{\partial^n}{\partial \xi^n} \quad (3-32)$$

故只要先處理計算空間中的運算子，之後再乘上轉換係數即可。

3-3 兩區聯解問題之處理

在液滴的系統中內外兩區的主控方程式不同，我們無法在一個單一的區間中計算這樣的問題。因此，我們必須將這個問題進行領域分割 (Domain Decomposition) 成兩個區間[52]，也就是我們在液滴系統敘述中所指的內區與外區。以下我們將以一個二階的微分方程式為例說明領域分割的作法。

考慮一 Helmholtz 方程式：

$$\nabla^2 \phi - f(\phi) = 0, \quad a \leq x \leq c \quad (3-33)$$

現在我們將這個問題分成兩個部分，其中內區的範圍是 $a \leq x \leq b$ ，而外區的範圍是 $b \leq x \leq c$ ，則原本的(3-33)式可分解為

$$\begin{cases} \nabla^2 \phi - f(\phi) = 0 & a \leq x \leq b \\ \nabla^2 \phi - f(\phi) = 0 & b \leq x \leq c \end{cases} \quad (3-34)$$

我們若以光譜法展開上面的式子，則我們可以得到

$$L_{ij} \phi_j - F_{ij} \phi_j = 0 \quad (3-35)$$

或

$$(L_{ij} - F_{ij}) \phi_j = 0 \quad (3-36)$$

其中 L_{ij} 是 ∇^2 運算子的微分矩陣而 F_{ij} 代表函數 f 的代數矩陣。而(3-36)式可以寫成

矩陣的型態：

$$\begin{bmatrix} L_{11} - F_{11} & L_{12} - F_{12} & \cdots & L_{1,N+1} - F_{1,N+1} \\ \vdots & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ L_{N+1,1} - F_{N+1,1} & \cdots & \cdots & L_{N+1,N+1} - F_{N+1,N+1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \phi_1 \\ \vdots \\ \vdots \\ \phi_{N+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3-37)$$

之後我們將內區與外區的矩陣做組合，如圖三所示。虛線表示的區域為兩區域重疊之處，其中疊合的一點使外區的最後一點與內區的第一點相重疊，此舉使得內外區的函數值在交界點上保證連續。此外為了滿足在交界面的各種連續條

件，我們將虛線中的微分矩陣，以連續條件的微分矩陣取代之。

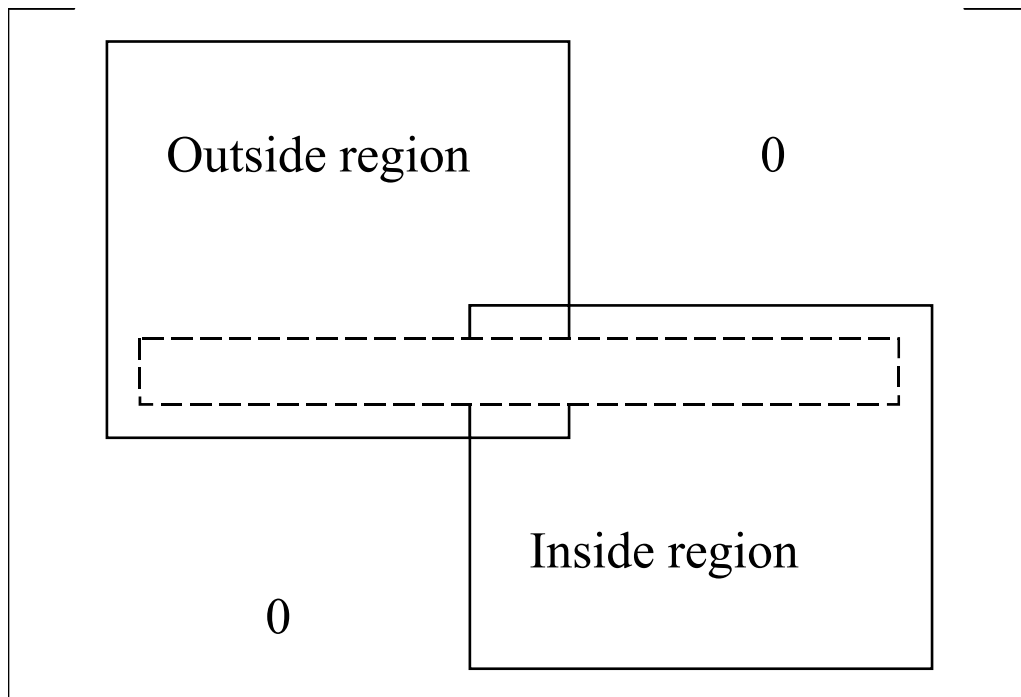


Fig.3 Combination of two derivative matrices

3-4 牛頓-拉福生疊代法

在本研究中，平衡電位必須先單獨求解 Poisson-Boltzmann 方程式。而為了更有效率地求解此條式子，作者採用牛頓-拉福生疊代法(Newton-Raphson iteration scheme)。其為求解勘根問題 $f(x)=0$ 時，將此一函數取其切線而得一收斂速度較為有效並且最著名的數值方法之一。首先簡介一下此一方法[65]：

首先對於單一變數 $F(x)=0$ 而言如圖四所示，取函數 F 在 x_r 處的切線，交 x 軸於 x_{r+1} ，再取函數在 x_{r+1} 的切線交 x 軸於 x_{r+2} 。直到 x_r 不再變化，則 x_r 即為其解，其數學關係式為：

$$x_{r+1} = x_r - \frac{F_r}{\left(\frac{dF}{dx}\right)_r} \quad (3-38)$$

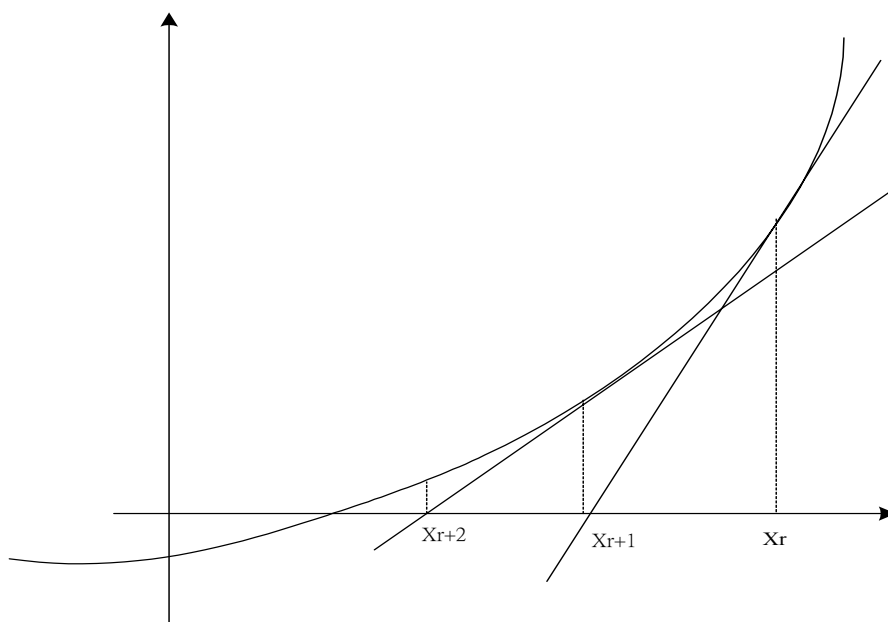


Fig.4 Newton-Raphson method for one dependent variable

對於 n 條代數方程式

$$F_i(\mathbf{x}) = F_i(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0; i = 1 \sim n \quad (3-39)$$

來說，牛頓-拉福生法在求解時是以下列的方式進行疊代。

$$\varphi(\mathbf{x}_k) \delta_k = -F(\mathbf{x}_k) \quad (3-40)$$

其中

$$\varphi(\mathbf{x}_k) = F_{ij}(\mathbf{x}_k) = \frac{\partial F_i(\mathbf{x}_k)}{\partial x_j}; i = 1 \sim n; j = 1 \sim n \quad (3-41)$$

$$F(\mathbf{x}_k) = [F_1(\mathbf{x}_k), F_2(\mathbf{x}_k), \dots, F_n(\mathbf{x}_k)]^T \quad (3-42)$$

$$\delta_k = \mathbf{x}_{k+1} - \mathbf{x}_k, \mathbf{x}_0 = [x_{10}, x_{20}, \dots, x_{n0}]^T \quad (3-43)$$

下標 k 代表第 k 次疊代。而只要能給予足夠好的猜值，便能以相當快的速度勳出根值，因為此法的收斂速度乃為二階。

若我們將(3-38)式寫為矩陣的型式，則為如下所示：

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial x_1} & \frac{\partial F_1}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial F_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial F_2}{\partial x_1} & \frac{\partial F_2}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial F_2}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial F_n}{\partial x_1} & \frac{\partial F_n}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial F_n}{\partial x_n} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_{1(k+1)} - x_{1k} \\ x_{2(k+1)} - x_{2k} \\ x_{3(k+1)} - x_{3k} \\ \vdots \\ x_{n-1(k+1)} - x_{(n-1)k} \\ x_{n(k+1)} - x_{nk} \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \\ \vdots \\ F_{n-1} \\ F_n \end{bmatrix} \quad (3-44)$$

我們可將(3-44)式之等號左側拆為兩項，其中一項含有第 k 次所得之值 x_k ，一項則含有未知變數 x_{k+1} 。然後將已知之項展開併入等號右側之矩陣，此時矩陣形式 $AX = B$ 可直接以高斯消去法(Gauss elimination method)求解 x_{k+1} ，若其最大相對誤差或最大絕對誤差大於容忍值，則再將 x_{k+1} 代入 x_k 重複計算直到誤差小於容忍範圍。

藉由上面所提之方法，我們便可求解 Poisson-Boltzmann 方程式，即(2-51)式。將(2-51)式以(3-38)式的型式展開，乃為：

$$\nabla^{*2}(\phi_{1(k+1)}^* - \phi_{1k}^*) - (\kappa a)^2(\phi_{1(k+1)}^* - \phi_{1k}^*) = 0 \quad (3-45)$$

3-5 數值積分

本文主要是以 Chebyshev 多項式為基底的正交配位法所做之研究，而此一多項式為在 $[-1,+1]$ 區間中的正交多項式。一般而言使用正交多項式的積分大多採用高斯積分，但實際應用高斯積分並無法得到相當準確的值。因此在本文中的數積分的方法，採用的是直接將函數以 Chebyshev 多項式展開後積分，亦即

$$\int_{-1}^1 f(x)dx = \int_{-1}^1 \left[\sum_{k=0}^N a_k T_k(x) \right] dx = \sum_{k=0}^N (a_k \int_{-1}^1 T_k(x) dx) \quad (3-46)$$

其中 $T_k(x)$ 為 k 次 Chebyshev 多項式，其定義同式(3-4)。若一函數以 Chebyshev 多項式展開則其係數可以表示成如下式：

$$a_k = \frac{1}{\gamma_k} \sum_{j=0}^N f(x_j) p_k(x_j) w_j \quad (3-47)$$

對於 Chebyshev-Gauss-Lobatto 法而言其

$$\gamma_k = \pi \quad (3-48)$$

$$w_j = \begin{cases} \frac{\pi}{2N} & j = 0, N \\ \frac{\pi}{N} & 1 \leq j \leq N-1 \end{cases} \quad (3-49)$$

$$p_k(x_j) = \cos(x_j) \quad (3-50)$$

而 Chebyshev 多項式可寫成

$$T_k(x) = \frac{1}{2(k+1)} T'_{k+1}(x) - \frac{1}{2(k-1)} T'_{k-1}(x) \quad (3-51)$$

故式(3-47)的積分可以寫成

$$\int_{-1}^1 T_k(x) dx = \frac{1}{2(k+1)} T_{k+1}(x) - \frac{1}{2(k-1)} T_{k-1}(x) \Big|_{-1}^1 \quad (3-52)$$

再將(3-4)式代入則

$$\int_{-1}^1 T_k(x) dx = \frac{1 - \cos((k+1)\pi)}{2(k+1)} - \frac{1 - \cos((k-1)\pi)}{2(k-1)} \quad (3-53)$$

第四章

圓柱對平板在任意表面電位下之結果與討論

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_e)、外加電場電位(即變數 $\delta\phi$)、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 4-1(a)與(b)分別是在 $ka=0.01$ 以及 $ka=3.98$ 時之平衡電位分佈。在圖 4-1(b)中我們可以看到平衡電位的分佈為一對稱的同心圓柱向外擴張，而在圖 4-1(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產生變形，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，這些在第三年度的計畫—液滴對平板的電位分佈亦可看到同樣的效果。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。因此表面電位若增加，而其 ϕ_e 並不會有所變化，而將 ϕ_r 乘上 ϕ_e 就是真正平衡電位的分佈。

II. 流場

圖 4-2 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 4-3 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，將會使得粒子周圍的電位差上升。尤其是電雙層的變薄，由於電位差變大導致粒子感受到的電力也上升，因而流動的速度也受到影響。

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 4-4 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。再來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，如圖 4-5 所示，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。而外加電位和電雙層厚度的倒數二次方 $(ka)^2$ 成一比例關係，因此從圖 4-4~4-7 可以發現，故減少電雙層的厚度亦會增加外加電位之值。

IV. 電泳動度

在這一節中我們考慮的例子，即求解非線性之Poisson主控方程式並考慮在高表面電位及極化效應的影響。圖 4-8 為在考慮沒有極化效應在不同無因次表面電位 ϕ_r 下，無因次的電泳速度(mobility) U^*/E^* 對 ka 作圖(其中 $\phi_r \rightarrow 0$ 的這一條線為其於線性化Boltzmann 分佈所得之結果)。從圖中可以看出電泳速度在 ka 小的時候，即代表電雙層厚，此時的電泳速度和表面電位無關為一固定值。在 ka 逐漸的變大，此時電雙層漸漸的縮小，因此電泳速度開始上升。另外由圖中可以看出表面電位的上升，會使電泳速度上升但不明顯。可見增加表面電位所增加之電力並不甚大。同樣我們再將粒子的受力表示出來，圖 4-9 為圖 4-8 相同條件下粒子所受總力(a)為第一個子問題、(b)為第二個子問題。首先我們看圖(a)，它表現出和低表面電位之相同行為。由於此時以流力為主和電力較無關係，表面電位的影響並不是相當重要。而圖(b)為可以看到當表面電之較大時則其所受之力較大，主要是因原為表面電位的上升而增加了電位勢。由於以上的受力情形，應可了解電泳速度的變化原因。

圖 4-10 為考慮極化效應的影響在不同無因次表面電位下，無因次電泳速度(mobility) U^*/E^* 對 ka 作圖，其中(a) $\eta_0=1.5$ 、(b) $\eta_0=2.0$ 。由圖中可以看到在 ka 小的時候，其現象和圖 4-8 相同。粒子受到平板相當的影響，電泳速度無明顯之改變。但在隨著 ka 上升，圖中表現出和圖 4-8 截然不同的趨勢。在本圖中可以看到表面電位的改變對於電泳速度的影響相當的明顯。當電位上升時，電泳速度則有相當程度的下降。此現象最主要的因素即是加入了極化效應的原故。因電雙層的極化效應會使得帶電膠體粒子周圍之流動產生影響，進一步使得電雙層變形而誘發一內部電場。此一誘發電場會減弱外加電場所施之力量，並隨著表面電位變大其電位勢則誘發電場越強，故電泳速度則較小。

我們亦可由其受力來看，圖 4-11 為 $\eta_0=1.5$ 時其粒子對 ka 作圖的所受總力，而圖 4-12 則是 $\eta_0=2.0$ 時粒子對 ka 作圖的所受總力圖。首先我們看問題一受力，

我們可以看到無論是圖 4-11 或是圖 4-12 問題一所受之總力 f_1 隨著表面電位上升而下降，其變化雖不大但相對於無極化效應之圖 4-9 來看已比較明顯。可見極化效應使得離子運動也會減低粒子運動之阻力，但相對於電力的成長仍屬不明顯。而問題二所受之總力 f_2 即可以看到極化效應所帶來的影響，由圖中可以明顯的看出在極化效應的影響下，越高的表面電位所誘發的內電場越大而下而抵消了大部分的電力，使得總力下降。圖 4-13~圖 4-15 則是再將上述二圖更詳細地分成三種不同的力。可以看到了圖 4-15 和圖 4-16 的問題二中因外加電場所引起的電力，一般而言在無極化效應時表面電位越大則所感應到的電力越大。但因極化效應的加入則反而使得電力下降。

再來我們看看不同粒子和平板距離對於電泳速度的影響。圖 4-17 表示電泳速度在不同的表面電位下對 η_0 作圖，圖中明顯可以看出在 $ka=1.0$ 時，只要 $\eta_0 < 1.0$ 時，則此時的電泳速度已和表面電位無關。只因膠體粒子已相當靠近平板，而受到其平板給予相當大的阻力。

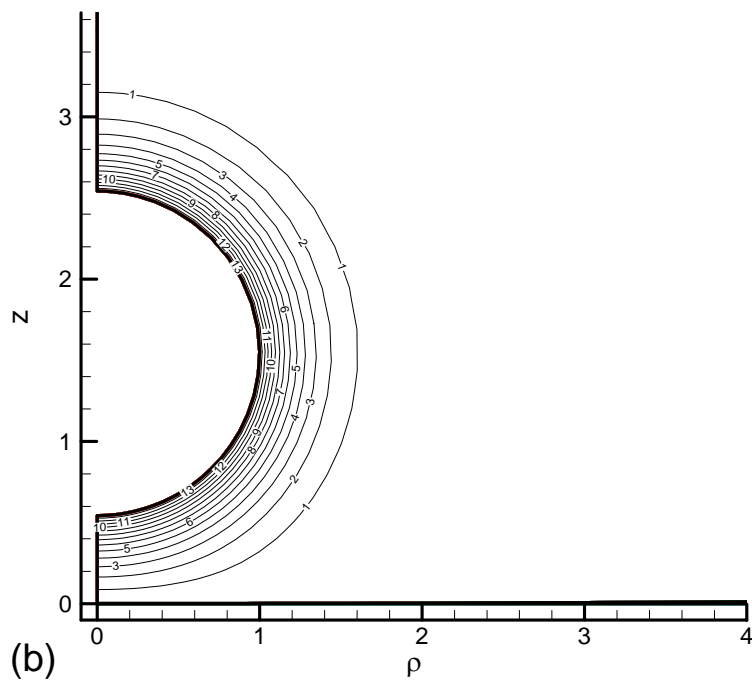
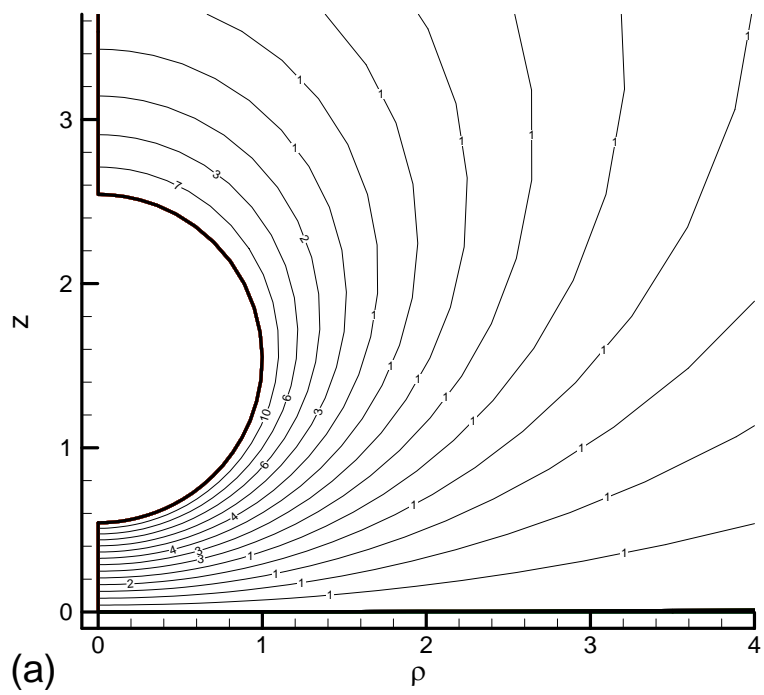


Fig. 4-1 The equilibrium potential(ϕ_1^*) for $\eta_0 = 1.0$ (a) $\kappa a = 0.01$ (b) $\kappa a = 3.98$

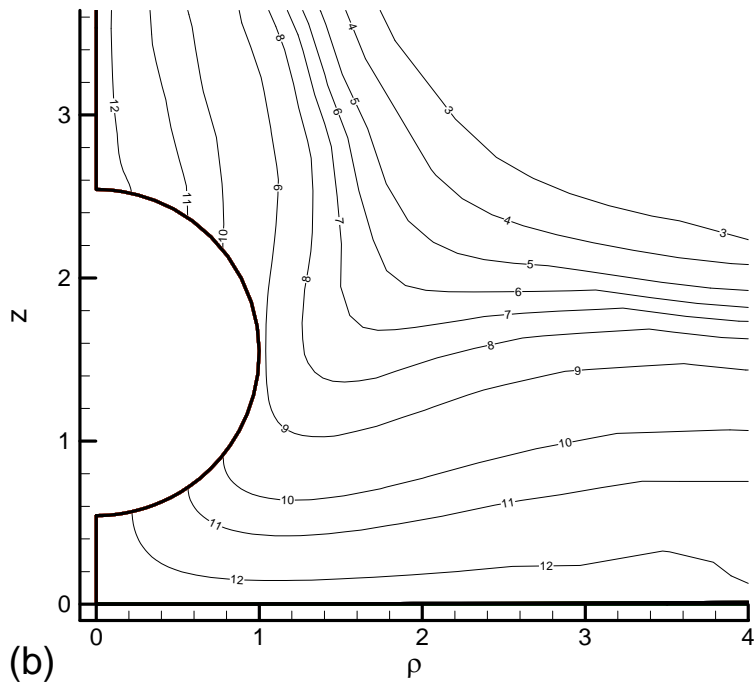
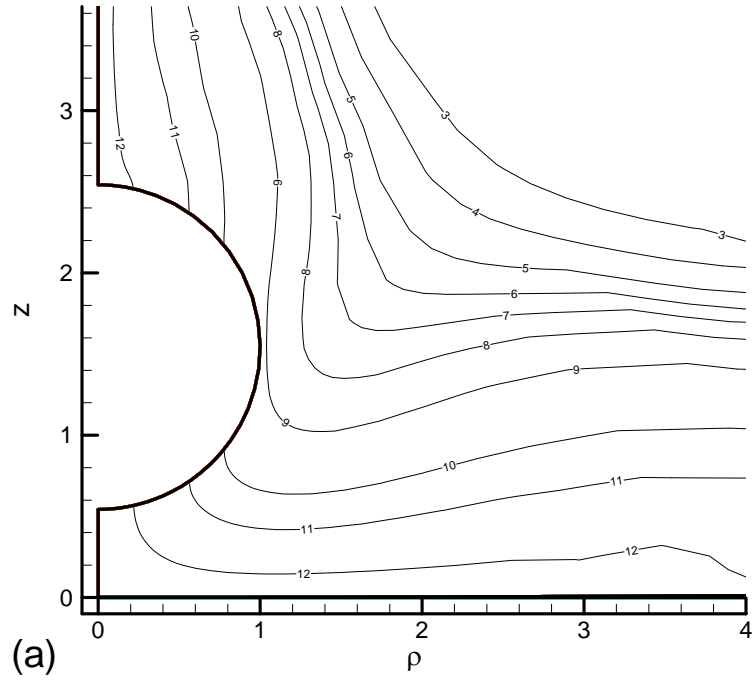


Fig. 4-2 The stream function profile in problem1 for the case $\eta_0 = 1.0$ (a) $\kappa a = 0.01$

$$(b) \kappa z = 3.98$$

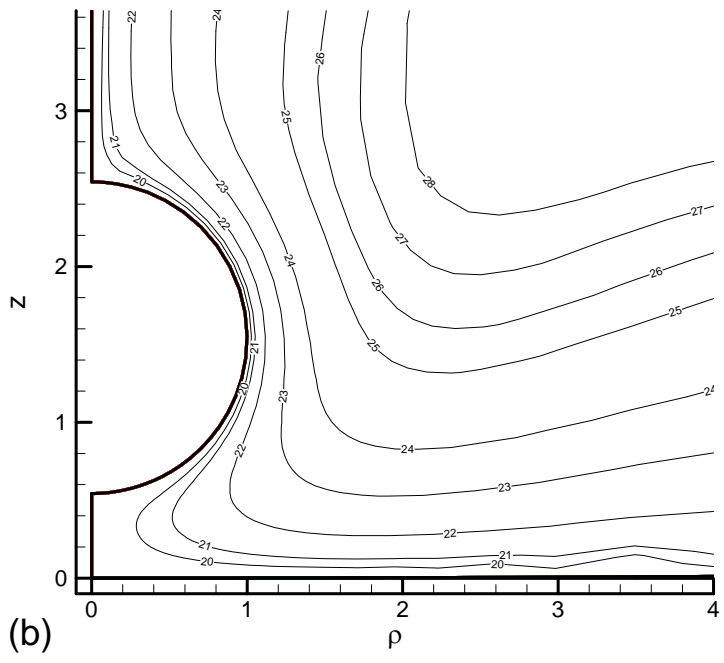
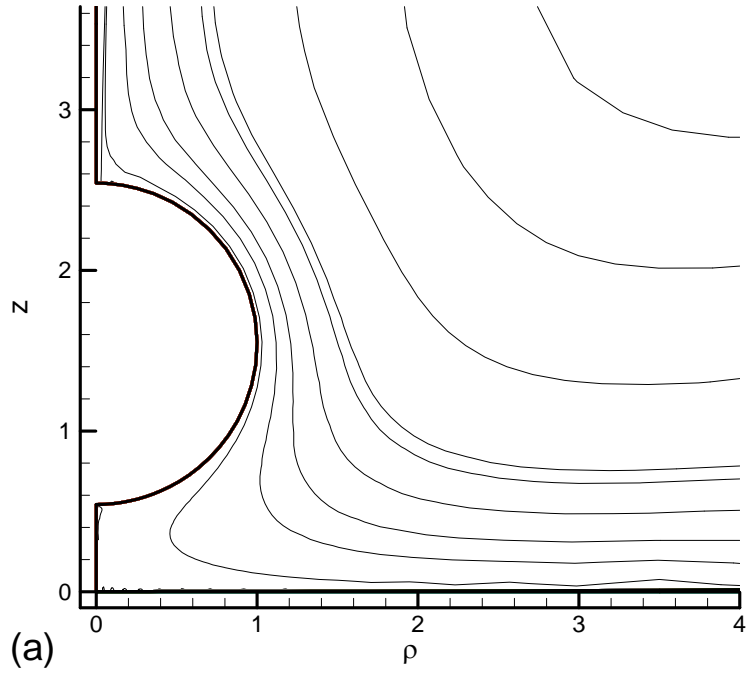
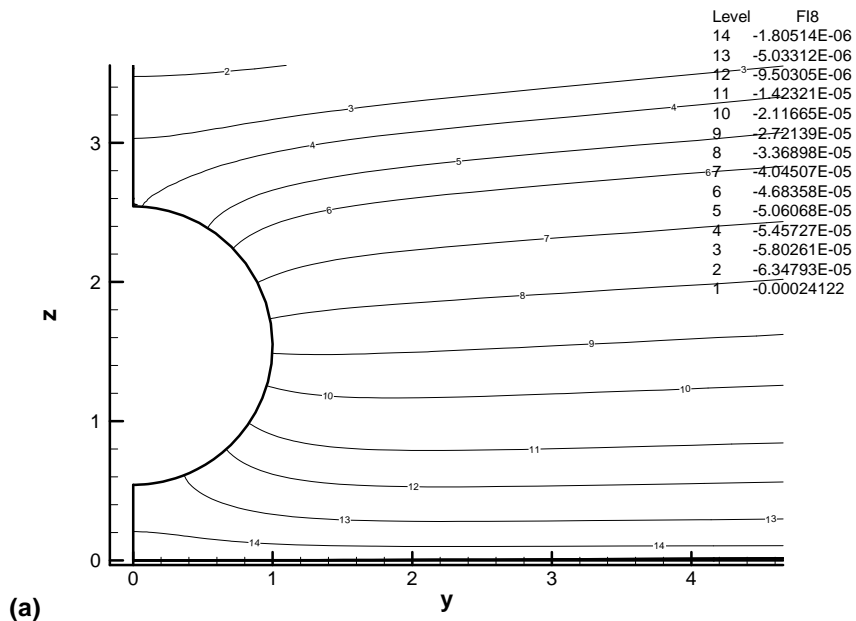
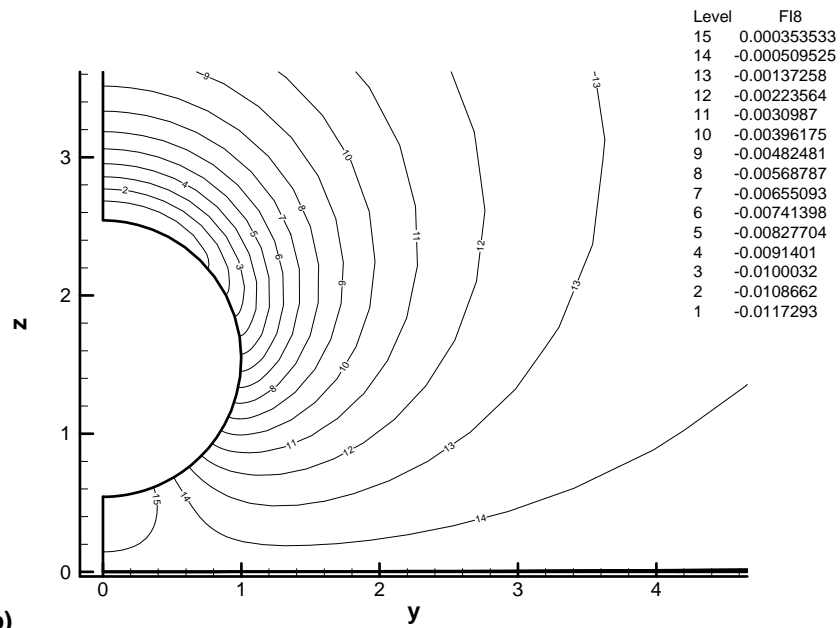


Fig. 4-3 The stream function profile in problem2 for the case $\eta_0 = 1.0$ (a) $\kappa a = 0.01$

(b) $\kappa a = 3.98$



(a)



(b)

Fig 4-4 The potential function profile was related applied field in problem 1 (ϕ_{21}^*) for the case $\eta_0=1.0$, $\phi_r=1.0$ and (a) $\kappa a=0.01$ (b) $\kappa a=6.3$

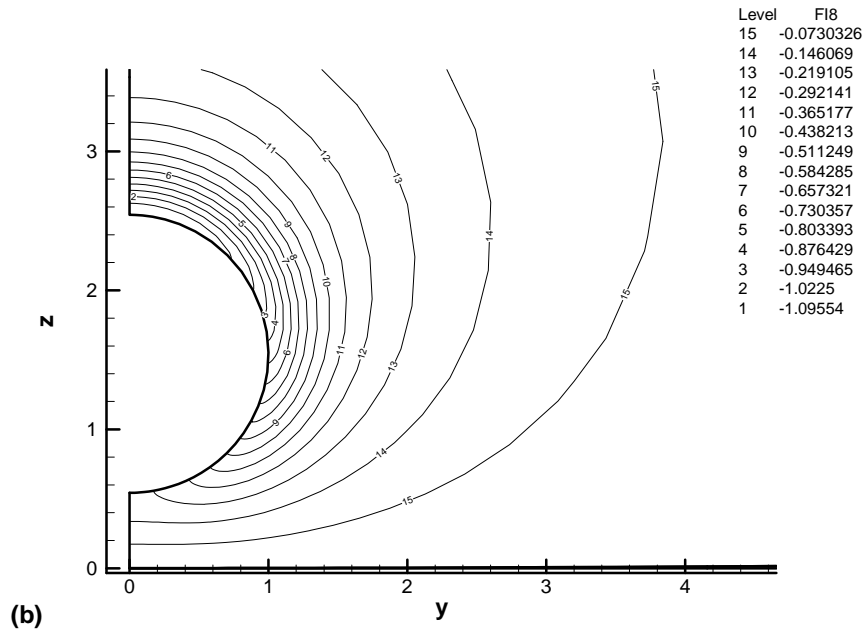
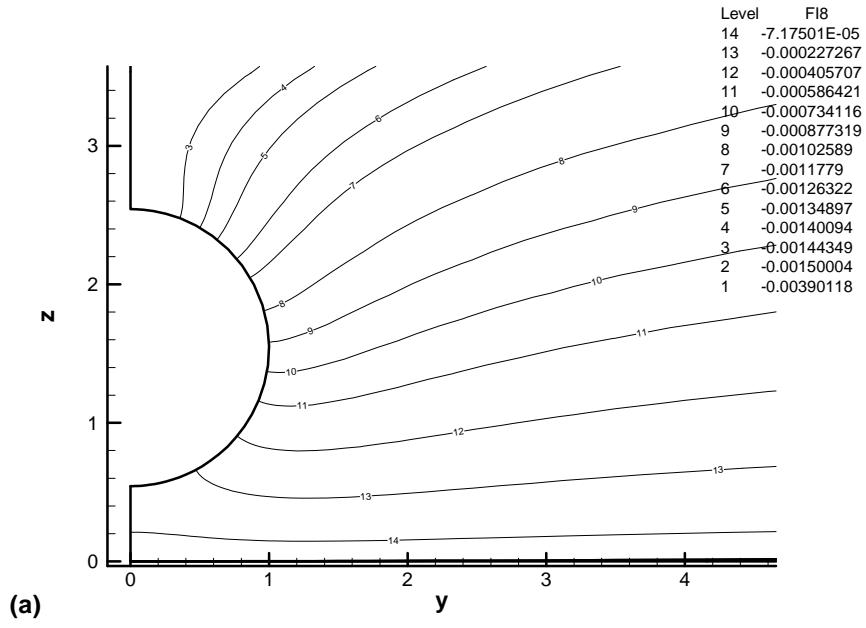
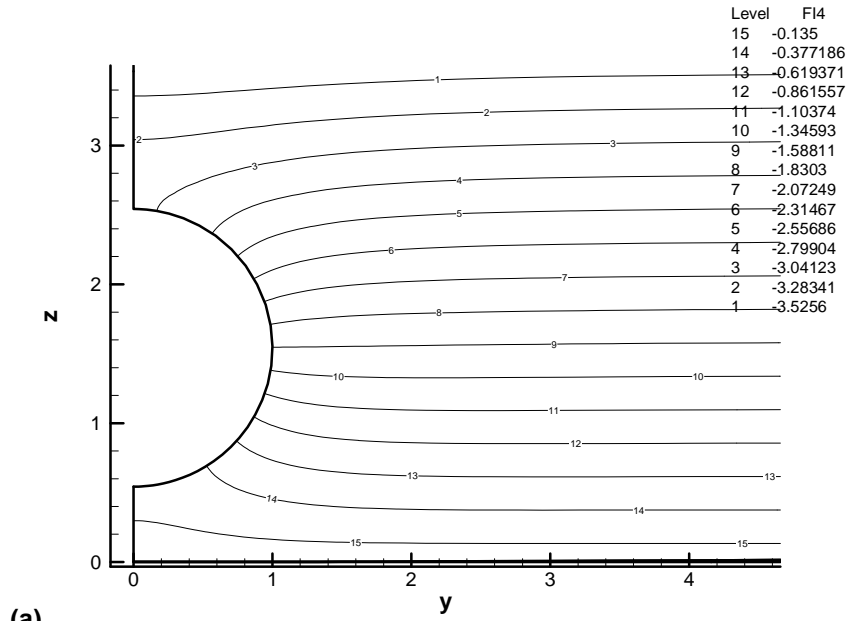
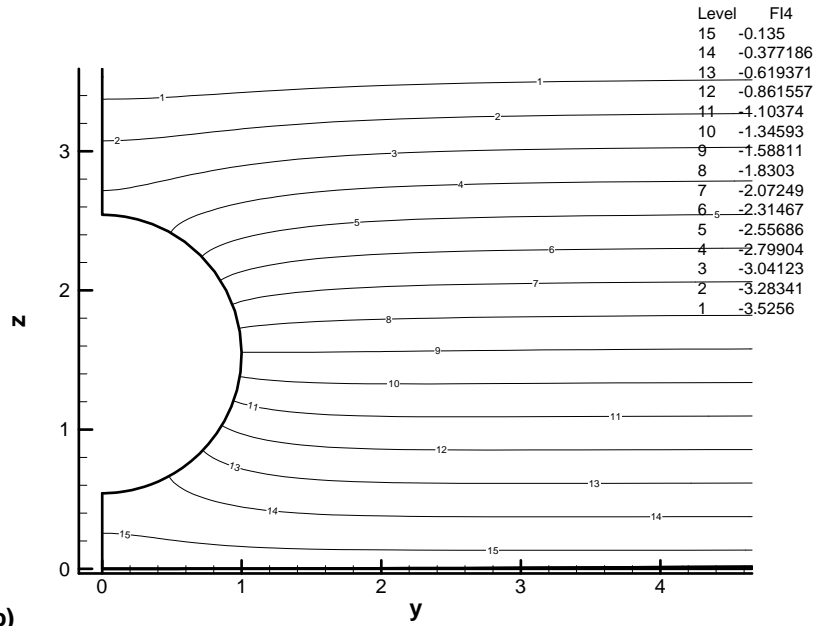


Fig 4-5 The potential function profile was related applied field in problem 1(ϕ_{21}^*) for the case $\eta_0=1.0$, $\phi_r=4.0$ and (a) $\kappa a=0.01$ (b) $\kappa a=6.3$



(a)



(b)

Fig 4-6 The potential function profile was related applied field in problem $2(\phi_{22}^*)$ for the case $\eta_0=1.0$, $\phi_r=1.0$ and (a) $\kappa a=0.01$ (b) $\kappa a=6.3$

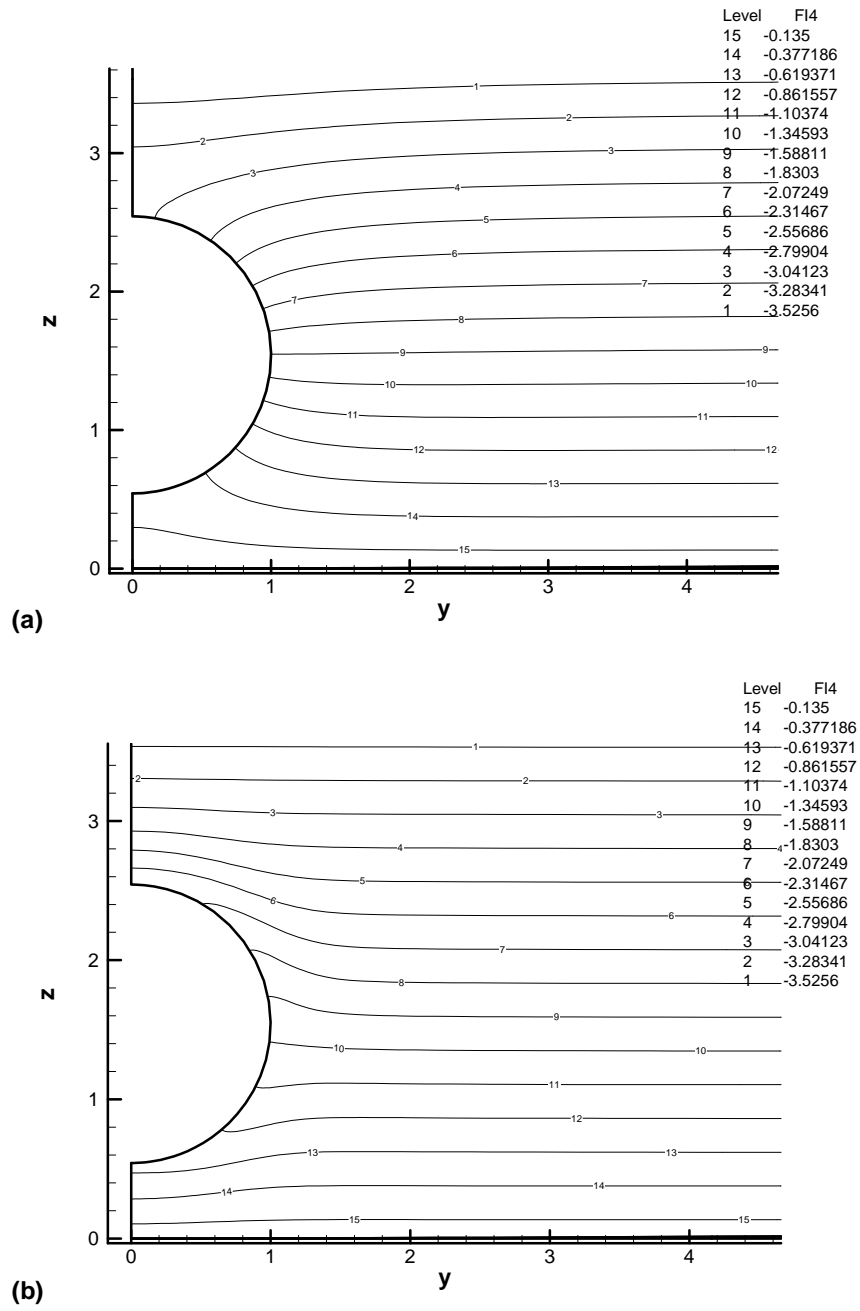


Fig 4-7 The potential function profile was related applied field in problem 2(ϕ_{22}^*) for the case $\eta_0=1.0$, $\phi_r=4.0$ and (a) $\kappa a=0.01$ (b) $\kappa a=6.3$

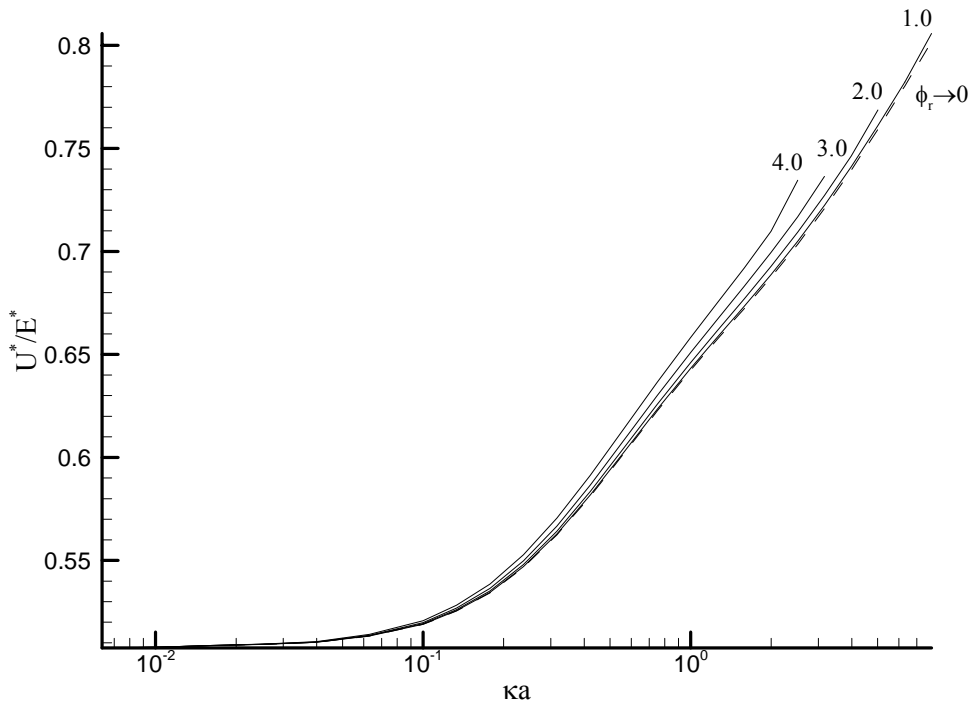


Fig.4-8 Variation of scaled electrophoretic mobility(U^*/E^*) as a function of inverse double layer thickness(κa) at various scaled surface potential ϕ_r for the case when the surface potential remain constant at unity and without polarization effect. Key $\alpha=1.0$, $\eta_0=1.5$

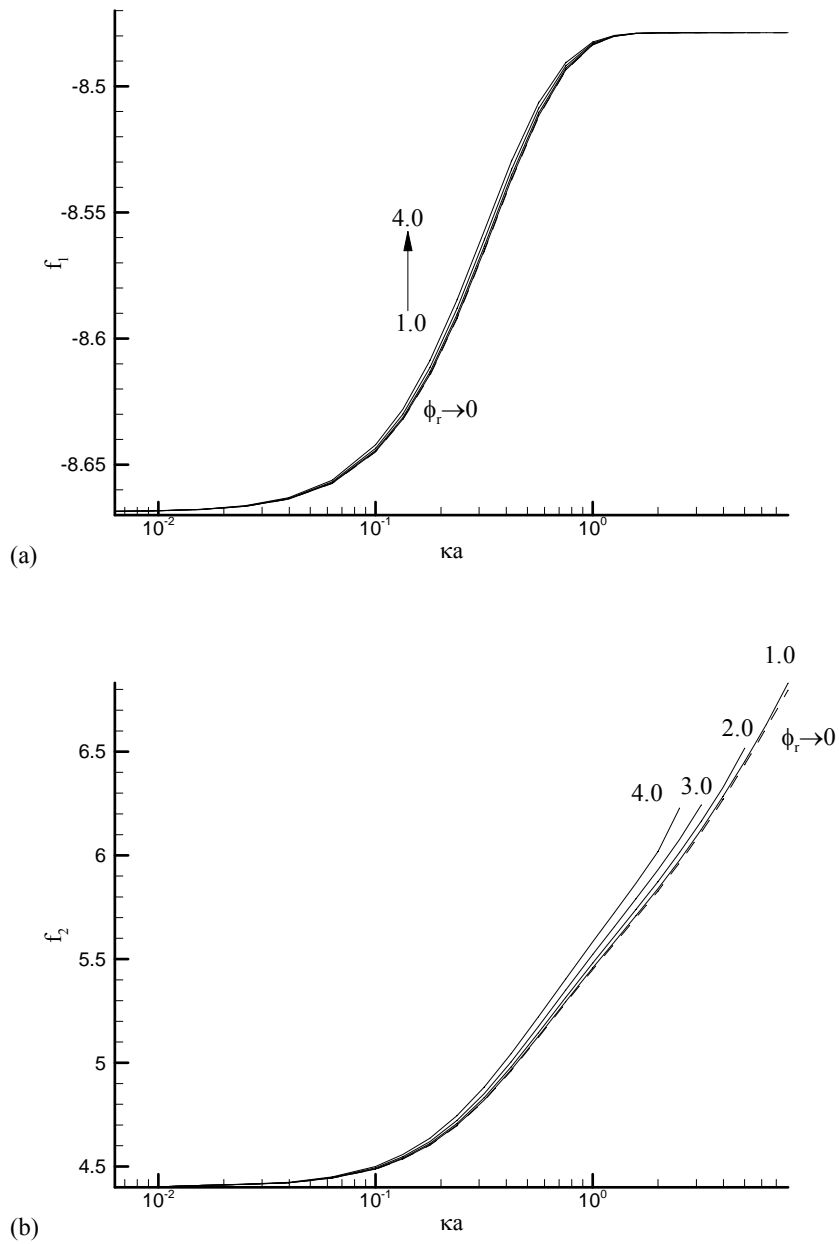


Fig.4-9 (a) Variation of total force in problem 1 (f_1) (b) Variation of total force in problem 2 (f_2) as a function of inverse double layer thickness (κa) at various scaled surface potential ϕ_r for the case when the surface potential remain constant at unity and without polarization effect. Key $\alpha=1.0$, $\eta_0=2.0$

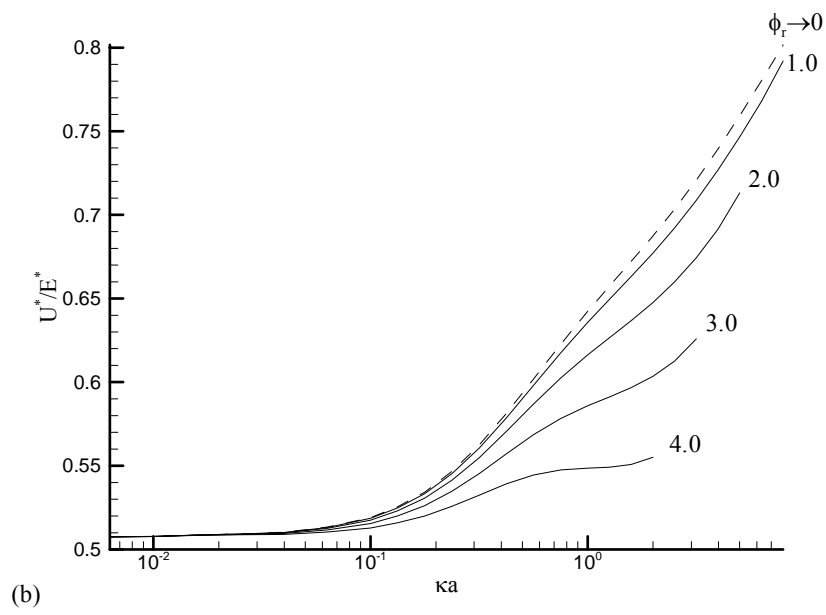
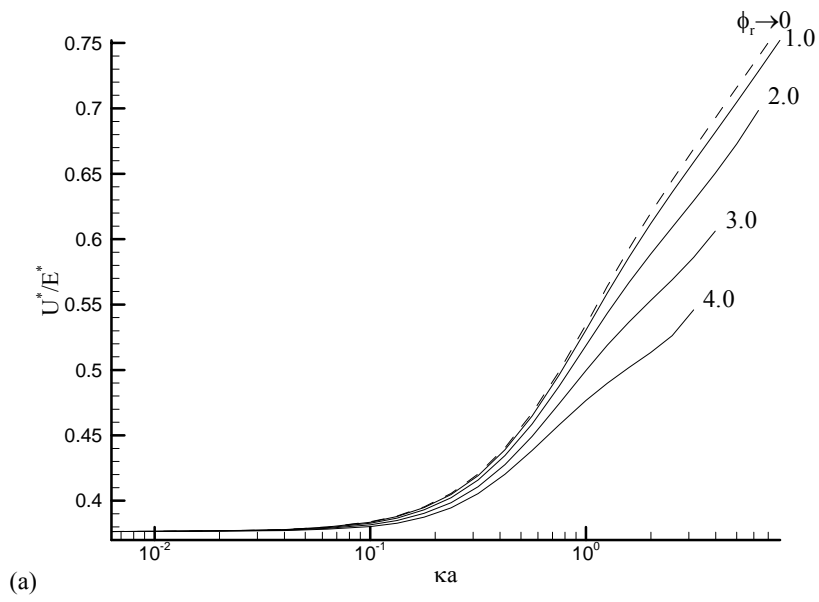


Fig.4-10 Variation of scaled electrophoretic mobility(U^*/E^*) as a function of inverse double layer thickness(κa) at various scaled surface potential ϕ_r . (a) $\eta_0=1.5$ (b) $\eta_0=2.0$ for the case when the surface potential remain constant at unity and with polarization effect. Key $\alpha=1.0, Pe_1=0.01, Pe_2=0.01$

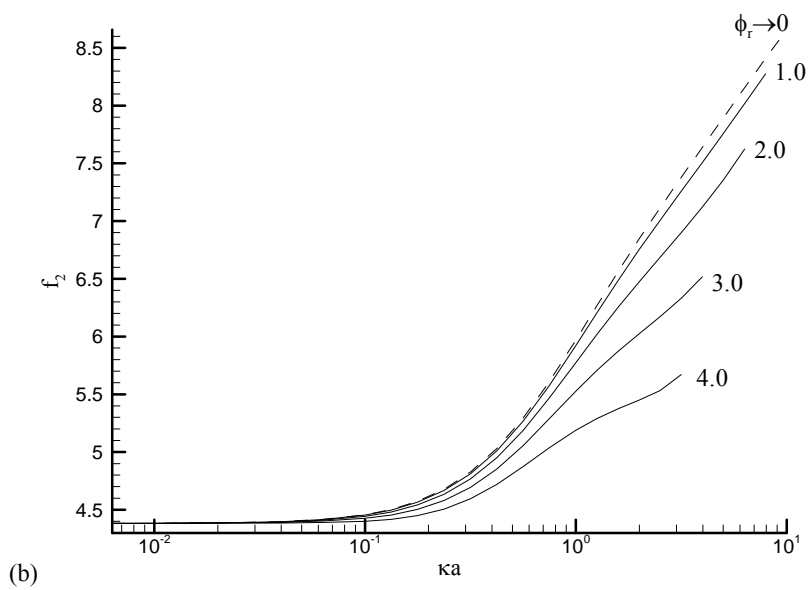
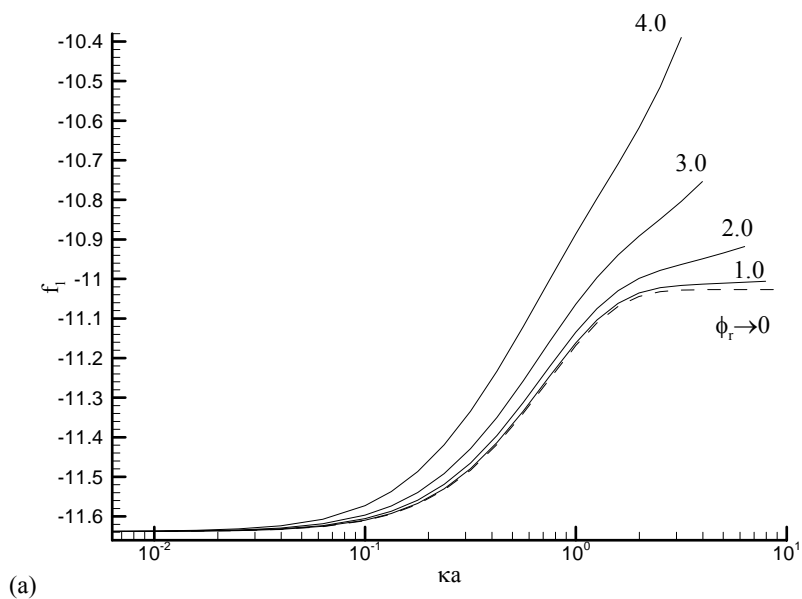
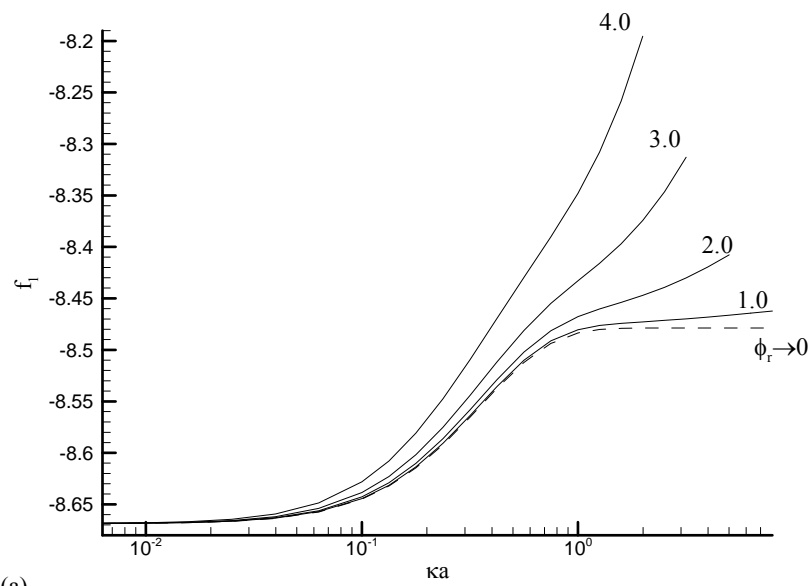
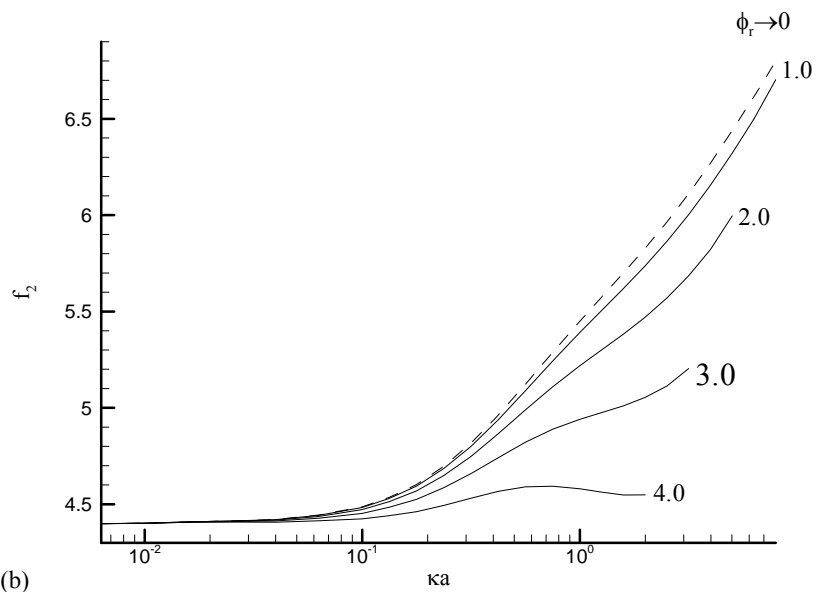


Fig.4-11 (a) Variation of total force in problem 1(f_1) (b) Variation of total force in problem 2(f_2) as a function of inverse double layer thickness(κa) at various scaled surface potential ϕ_r for the case when the surface potential remain constant at unity and with polarization effect. Key $\alpha=1.0, \eta_0=1.5, Pe_1=0.01, Pe_2=0.01$



(a)



(b)

Fig.4-12 (a)Variation of total force in problem 1(f_1) (b) Variation of total force in problem 2(f_2) as a function of inverse double layer thickness(κa) at various scaled surface potential ϕ_r for the case when the surface potential remain constant at unity and with polarization effect. Key $\alpha=1.0, \eta_0=2.0, Pe_1=0.01, Pe_2=0.01$

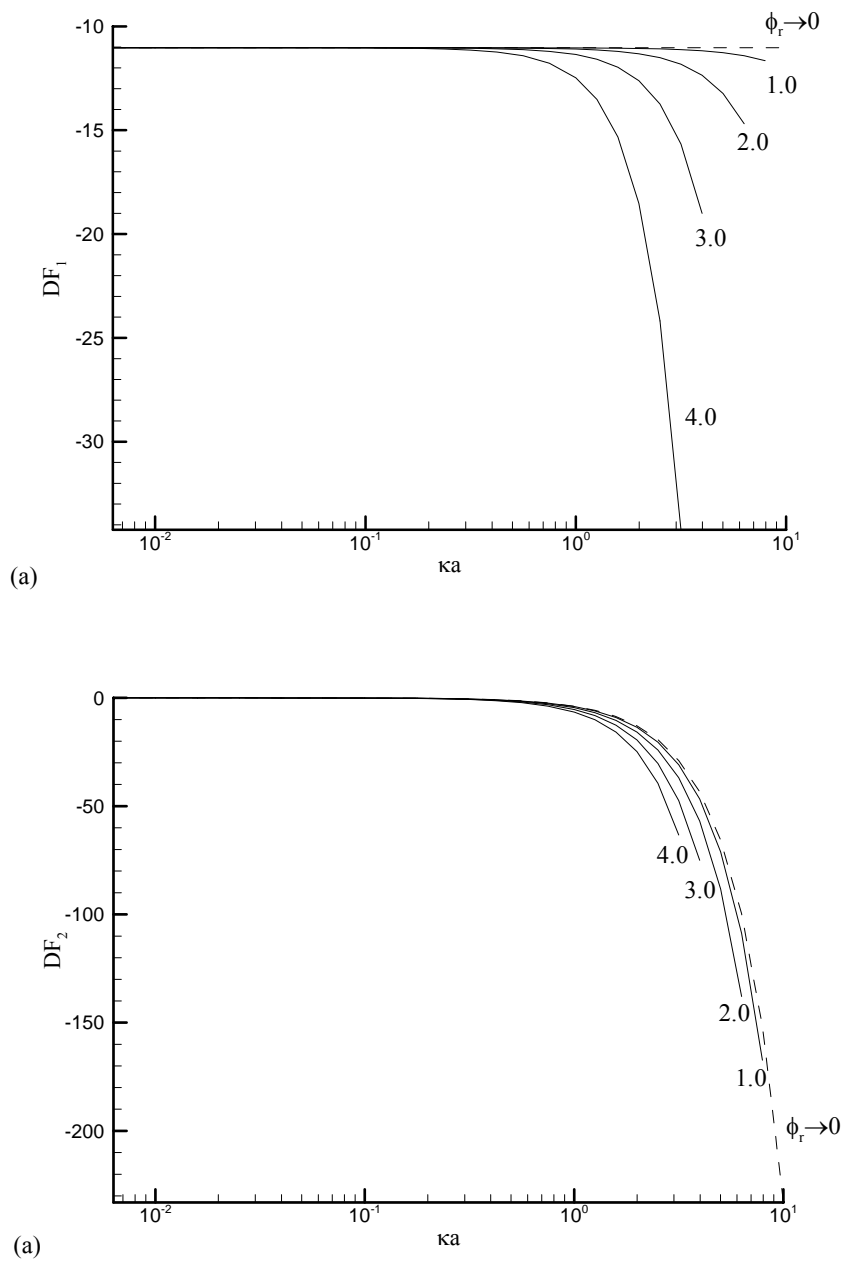


Fig.4-13 (a)Variation of drag force in problem 1(DF_1) (b) Variation of drag force in problem 2(DF_2) as a function of inverse double layer thickness(κa) at various scaled surface potential ϕ_r for the case when the surface potential remain constant at unity and with polarization effect. Key $\alpha=1.0, \eta_0=1.5, Pe_1=0.01, Pe_2=0.01$

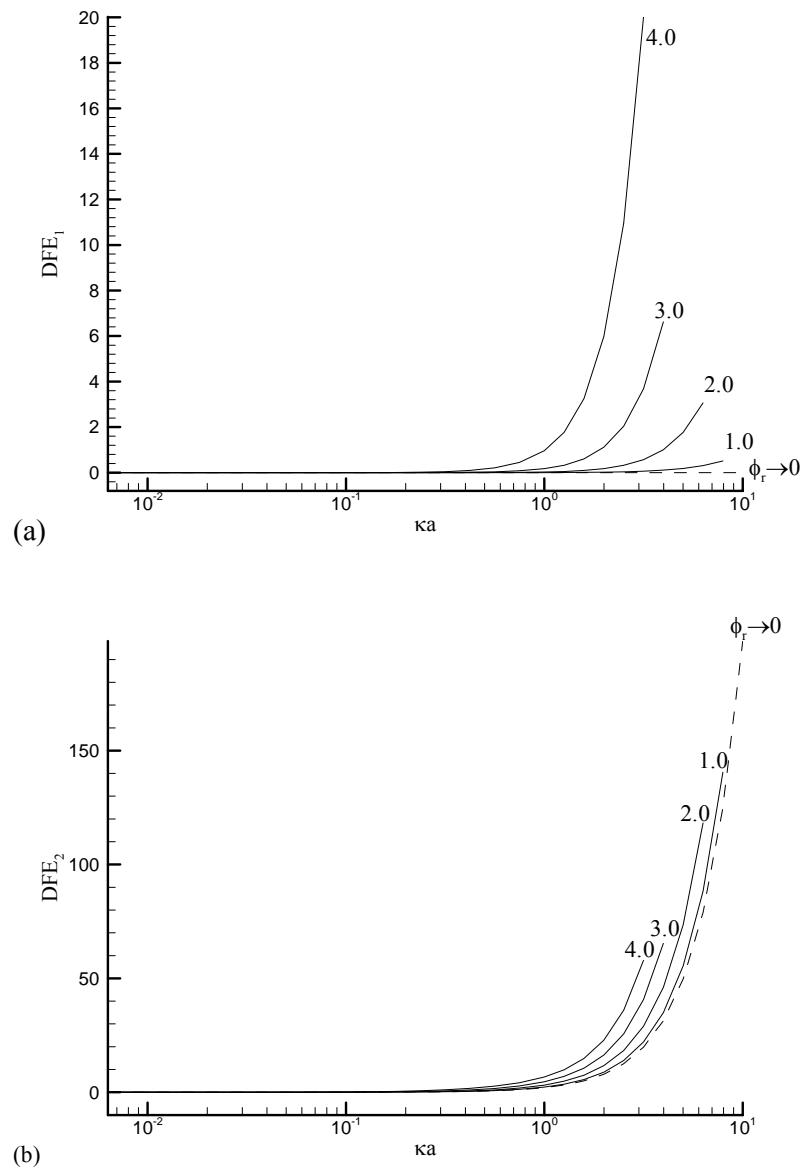


Fig.4-14 (a)Variation of electrical force induced by the imbalance charge density distribution in problem 1(DEF_1) (b) Variation of electrical force induced by the imbalance charge density distribution in problem 2(DEF_2) as a function of inverse double layer thickness(κa) at various scaled surface potential ϕ_r for the case when the surface potential remain constant at unity and with polarization effect. Key $\alpha=1.0$, $\eta_0=1.5$, $Pe_1=0.01$, $Pe_2=0.01$

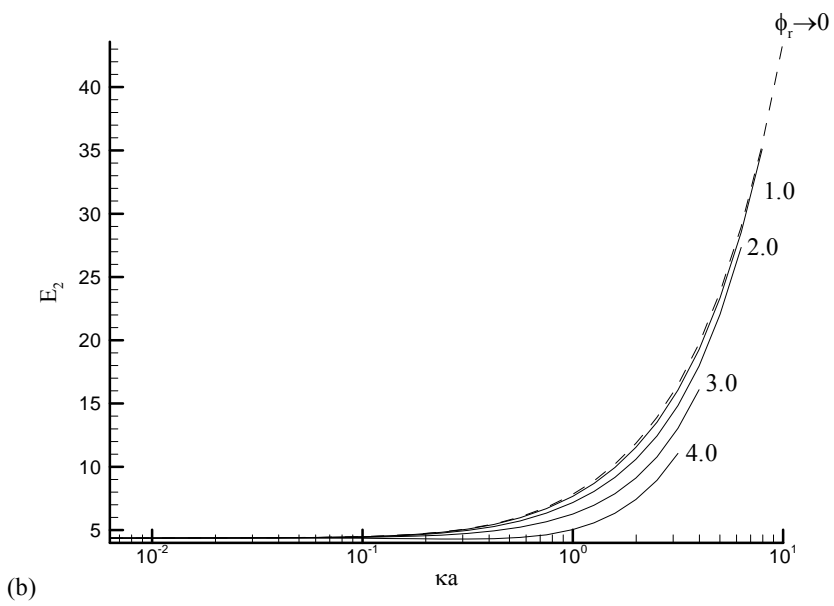
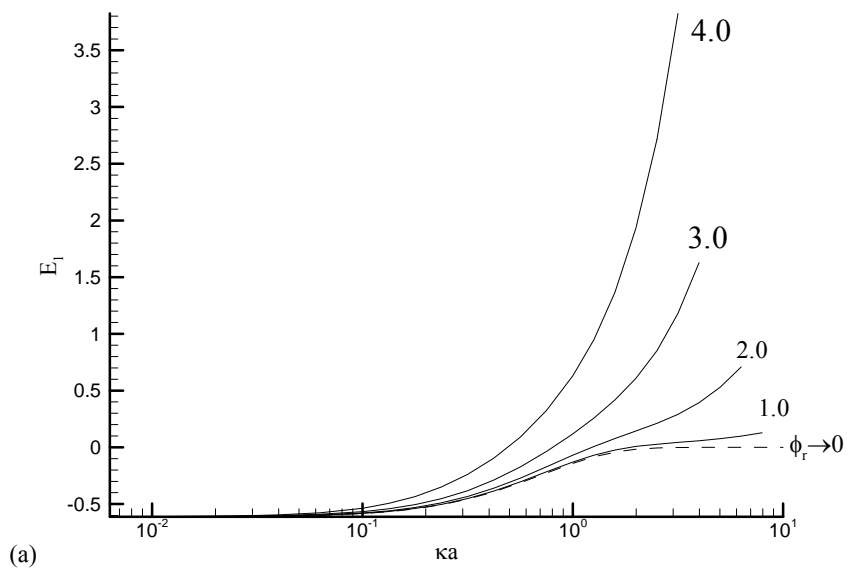


Fig.4-15 (a)Variation of electrical force in problem 1(E_1) (b) Variation of electrical force in problem 2(E_2) as a function of inverse double layer thickness(κa) at various scaled surface potential ϕ_r for the case when the surface potential remain constant at unity and with polarization effect. Key $\alpha=1.0, \eta_0=1.5, Pe_1=0.01, Pe_2=0.01$

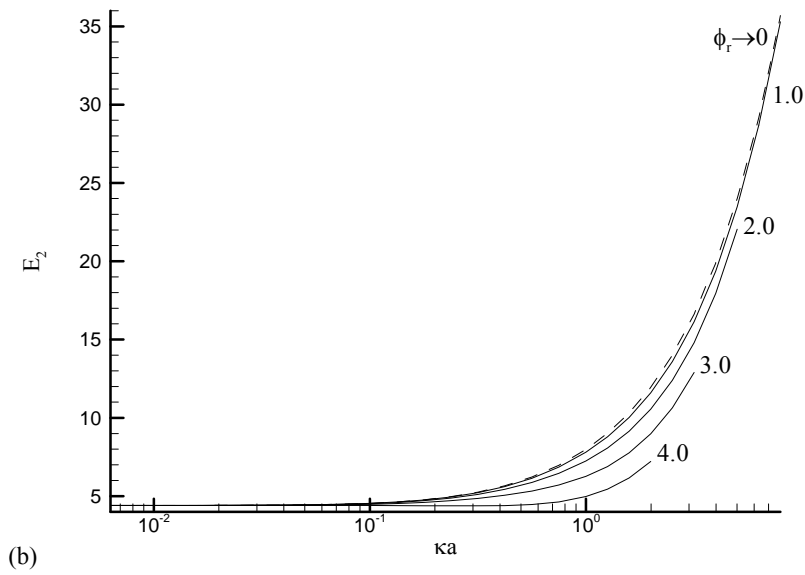
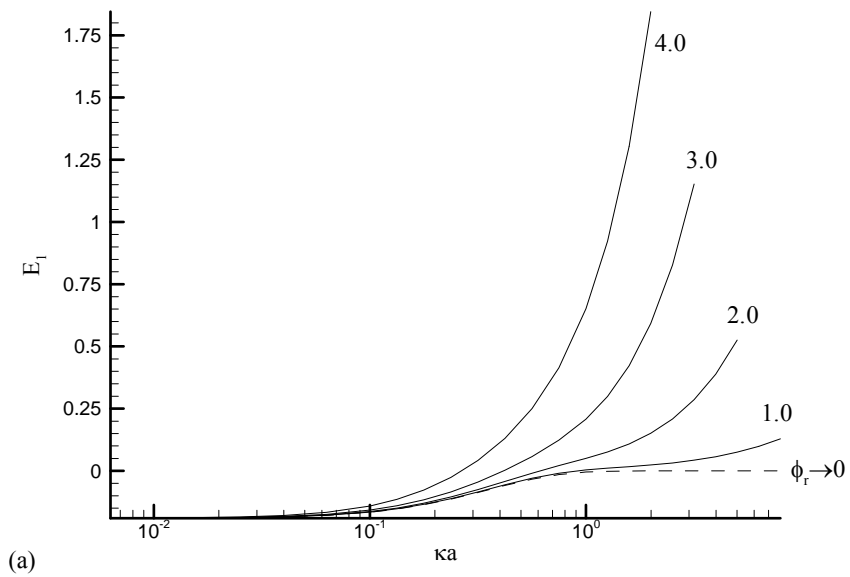


Fig.4-16 (a)Variation of electrical force in problem 1(E_1) (b) Variation of electrical force in problem 2(E_2) as a function of inverse double layer thickness(κa) at various scaled surface potential ϕ_r for the case when the surface potential remain constant at unity and with polarization effect. Key $\alpha=1.0, \eta_0=2.0, Pe_1=0.01, Pe_2=0.01$

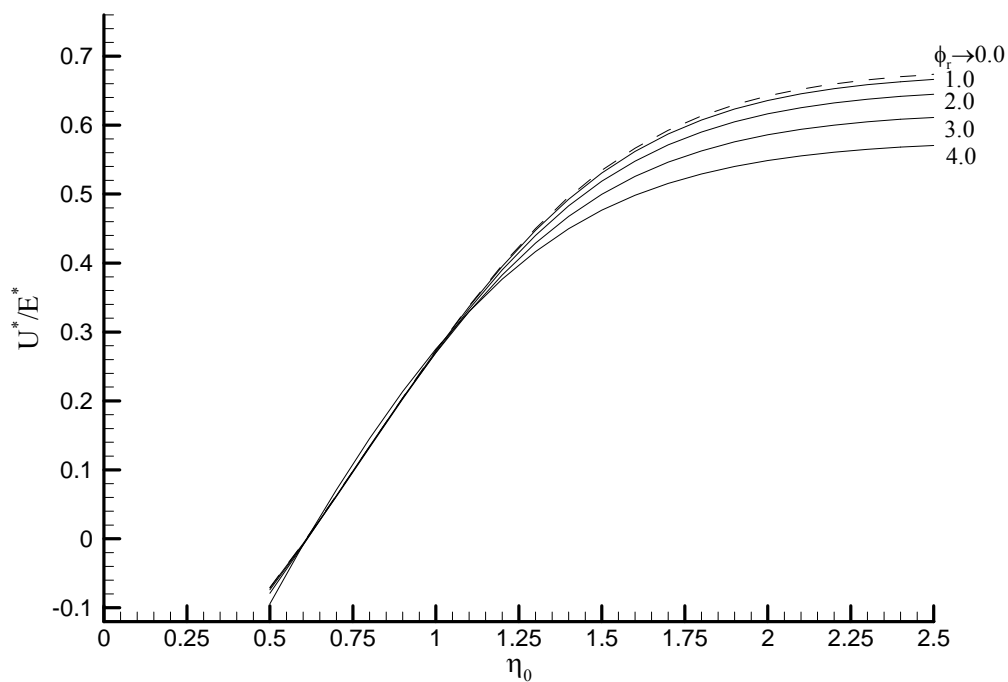


Fig.4-17 Variation of scaled electrophoretic mobility(U^*/E^*) as a function of η_0 at various scaled surface potential ϕ_r . for the case when the surface potential remain constant at unity and with polarization effect. Key $\alpha=1.0, Pe_1=0.01, Pe_2=0.01, \kappa a=1.0$

第五章

球對平板在任意外加電場下之結果與討論

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。由於外加擾動相對於平衡電位不可忽略時，我們必須直接處理幾條複雜的方程式。在這裡我們是採用牛頓法處理這些非線性的主控方程式。了解問題的求解方法之後，則以下就分別探討外加電場強度(即變數 E)、距離平板的距離(即變數 η_0)在不同電雙層厚度下對膠體粒子的電泳有什麼影響。

I. 外加電場強度

接著我們考慮不同外加電場強度對粒子作用的情形，由圖 5-1 至圖 5-3 可發現，若 ka 上昇，換句話說電雙層厚度減少，而其電泳速度將逐漸增加，這是由於在電雙層厚時，電雙層和平板有接觸到，此時膠體粒子受到平板的影響相當的大。因為電雙層可視為流動時之阻力，在 ka 值上升即電雙層厚度變薄，則粒子所受之阻力變小，因此使得膠體粒子的電泳速度增加，這一點與前面的結果是完全相同的。

另外，當外加電場的強度增加時，其電泳速度呈現一遞增的情形，與先前研究裡預期的區域極小值消失。這是因為在強外加電場的作用下，膠體粒子受到的作用力增強，使得電泳速度增加，而且其強度足以抵銷因為當電雙層變薄後表面電位所造成的極化效應，使得此一減弱電泳速度的情形不再重要。甚至從圖 5-1 到圖 5-3 的變化來說，因為膠體粒子表面電位漸漸提高，雖然粒子感受到的電力也變強了，但是也使得上述的極化效應逐漸顯著，因此在電泳速度的大小上，仍舊隨著其表面電位增加而逐漸減少，先前極化效應的影響也在此看出來。

III. 與平板的距離

圖 5-4 至圖 5-5 是當無因次化表面電位 $\phi_r^* = 1.0$ 時於不同距平板距離 η_0 下電泳速度與電雙層厚度的變化。由圖中可以發現，在電雙層厚度小過一定的程度時 (κa 大於一定值)，電泳動度仍舊會有遞增的現象，這個發現在在定性上與先前所得到的結果一致，其造成的原因也可套用類似的方式說明。然而，從不同的 η_0 裡我們可以發現當電雙層越薄 (如 $\kappa a = 10.0$) 時則相對其膠體粒只要稍為離開一些，其 mobility 受平板的影響就比較少。在 $\kappa a = 1.0$ 時，只要 $\eta_0 = 1.0$ 或甚至比 1.0 還小的時候，此時的電泳速度已和表面電位無關。只因膠體粒子已相當靠近平板，而受到其平板給予相當大的阻力，抑制其電雙層變形的結果。

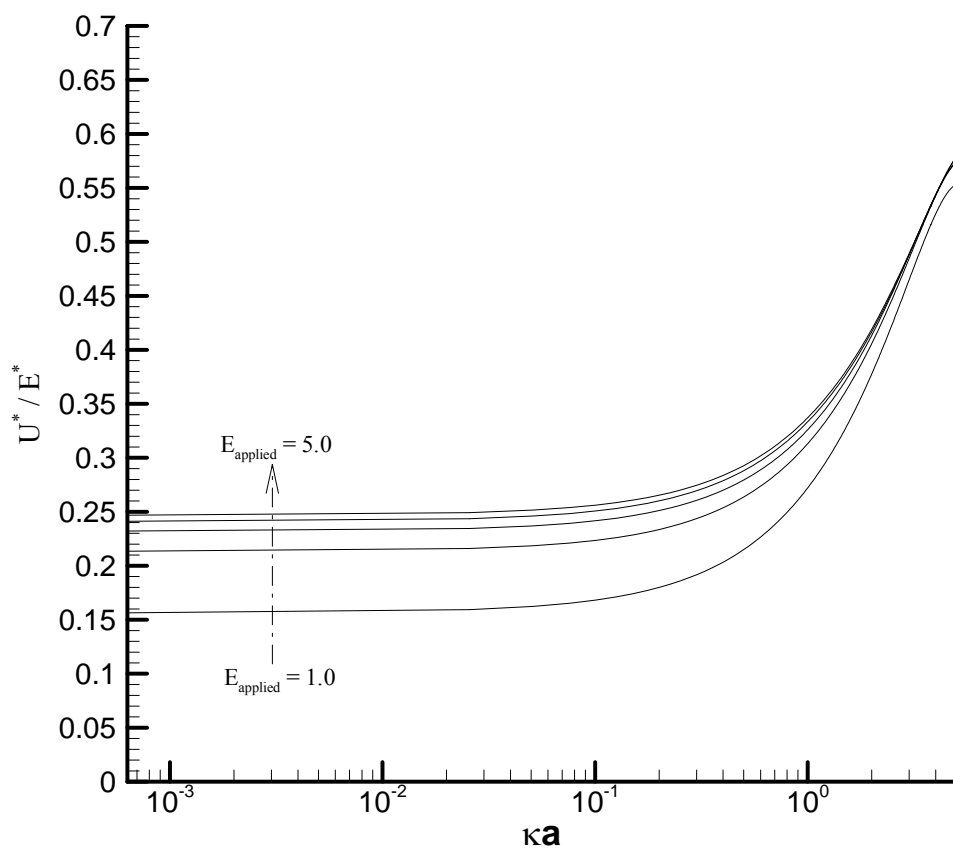


Fig. 5-1 Variation of scaled electrophoretic mobility(U^*/E^*) as a function of inverse double layer thickness(κa) at different scaled applied electric field ($E = 1.0$ to 5.0) for the case when the surface potential remain constant at unity.

Key $\alpha=1.0$, $\eta_0=1.0$, $\phi_r=1.00$

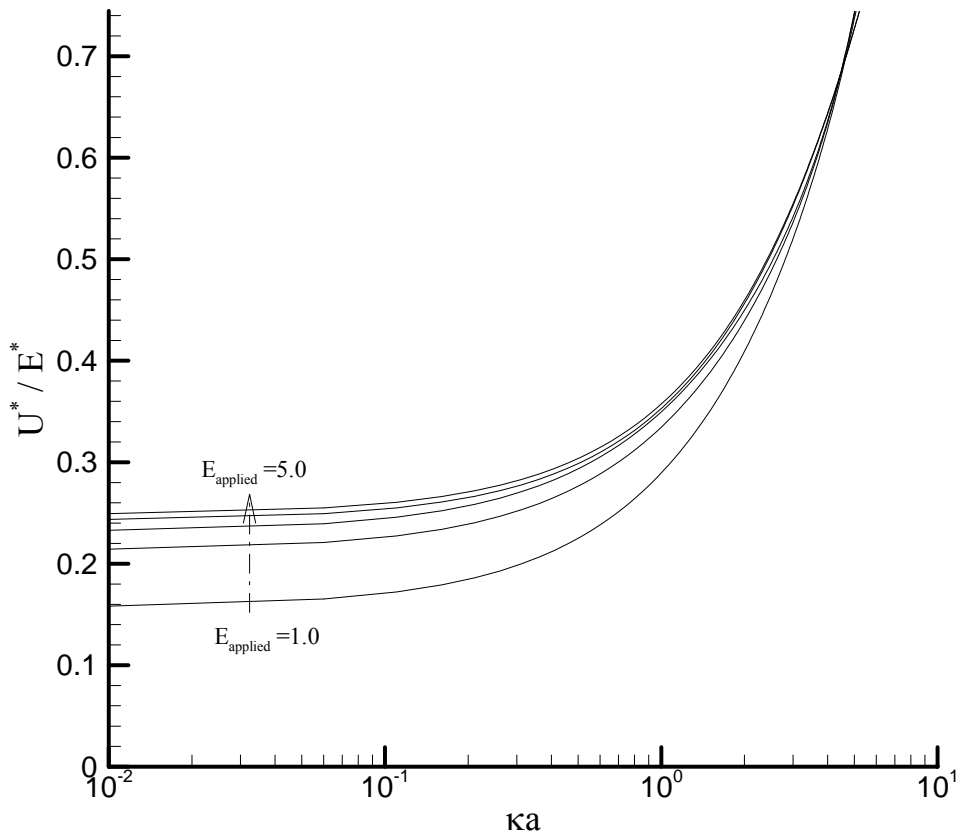


Fig. 5-2 Variation of scaled electrophoretic mobility(U^*/E^*) as a function of inverse double layer thickness(κa) at various scaled applied electric field ($E = 1.0$ to 5.0) for the case when the surface potential remain constant at unity.

Key $\alpha=1.0$, $\eta_0=1.0$, $\phi_r=3.00$

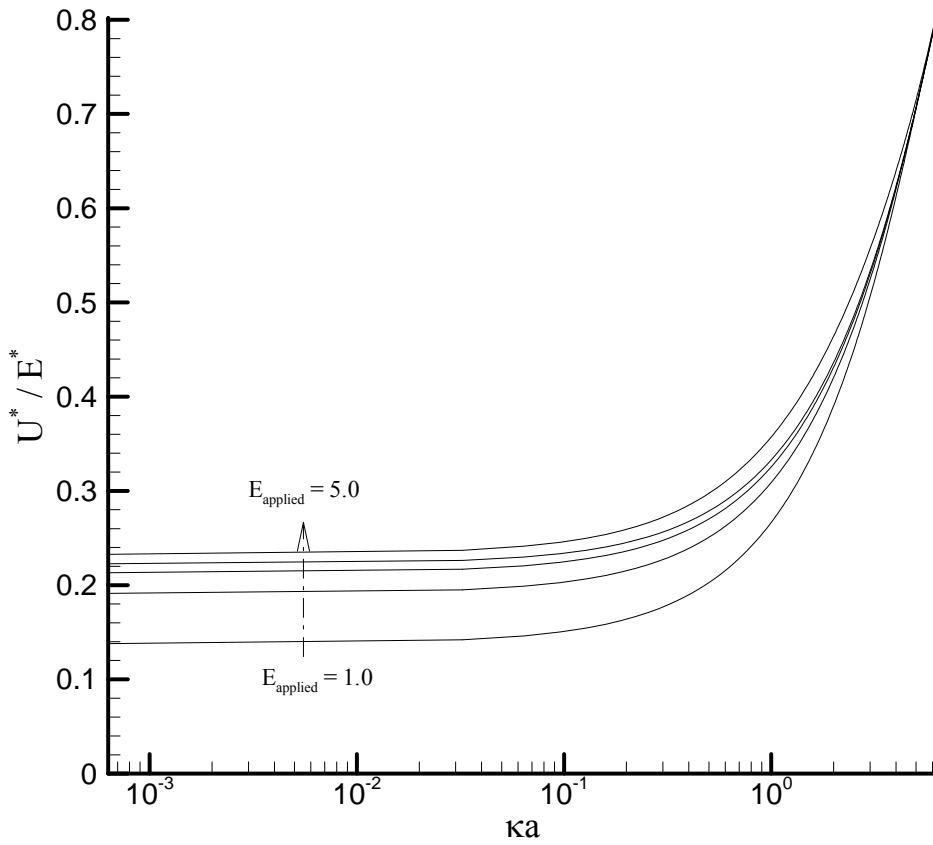


Fig. 5-3 Variation of scaled electrophoretic mobility(U^*/E^*) as a function of inverse double layer thickness(κa) at various scaled applied electric field ($E = 1.0$ to 5.0) for the case when the surface potential remain constant at unity.

Key $\alpha=1.0$, $\eta_0=1.0$, $\phi_r=5.00$

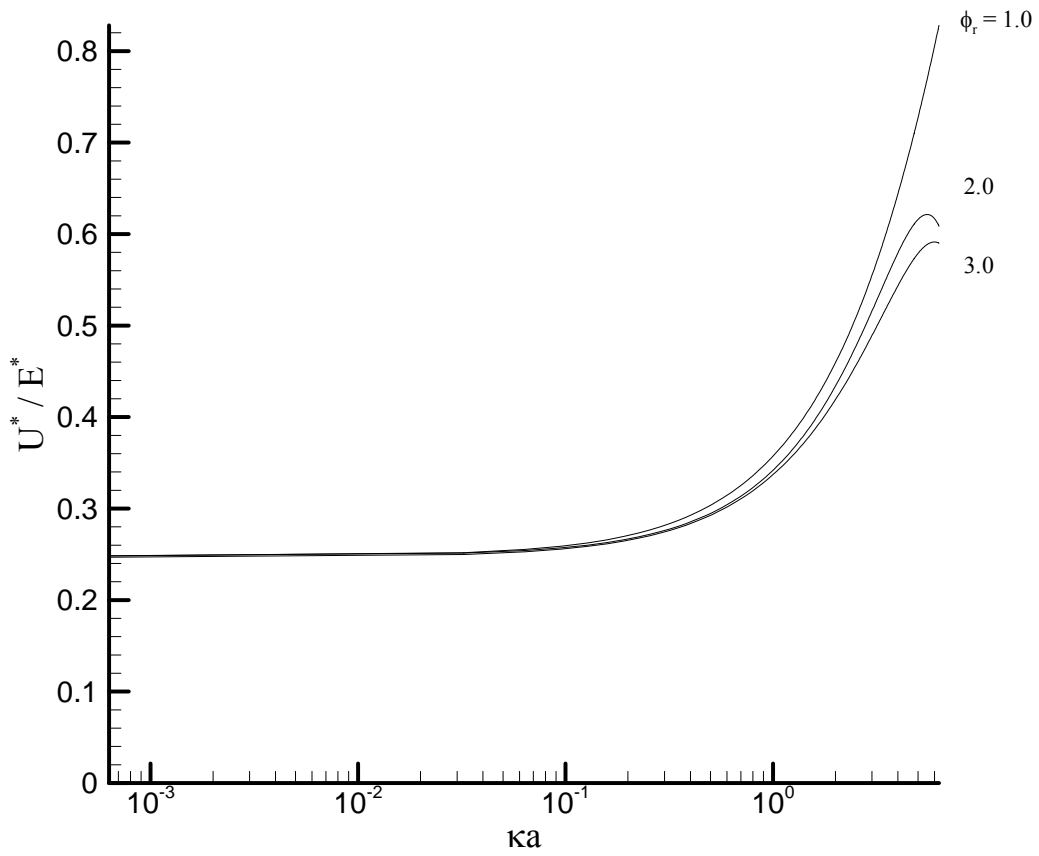


Fig. 5-4 Variation of scaled electrophoretic mobility(U^*/E^*) as a function of inverse double layer thickness(κa) at various surface potential.

Key $\alpha=1.0$, $\eta_0=1.0$, $E=5.00$

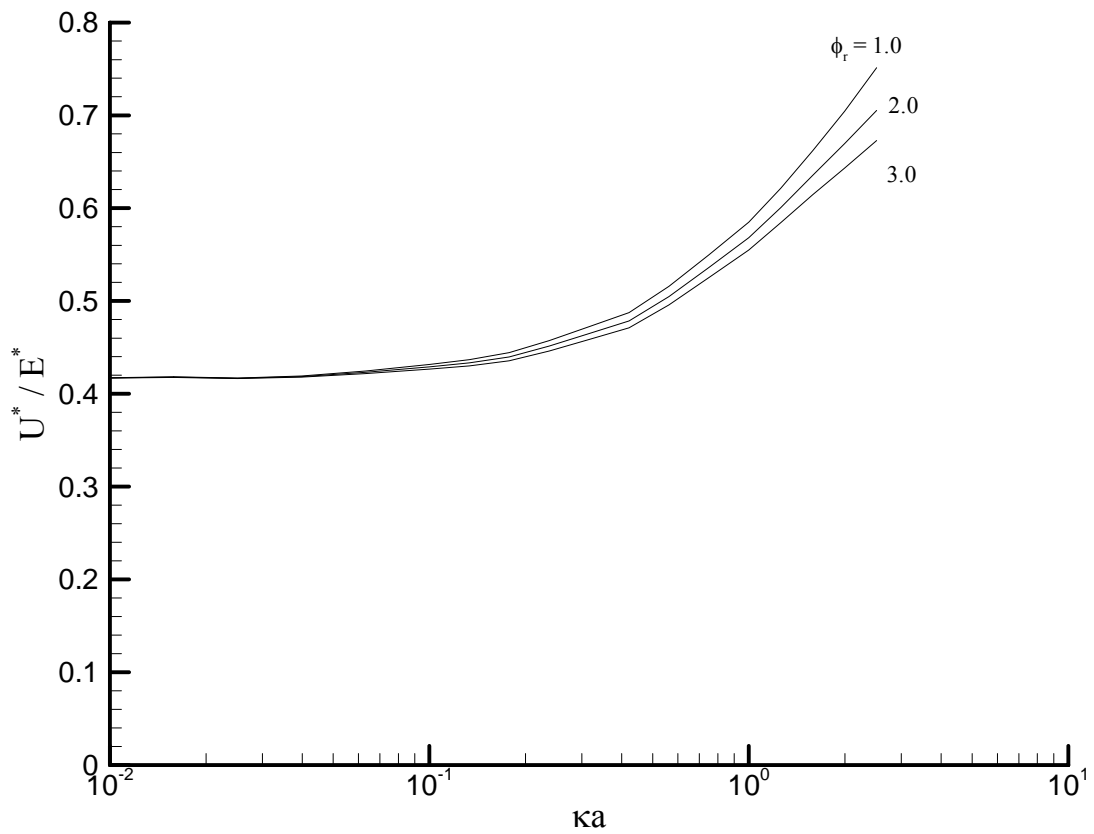


Fig. 5-5 Variation of scaled electrophoretic mobility(U^*/E^*) as a function of inverse double layer thickness(κa) at various surface potential.

Key $\alpha=1.0$, $\eta_0=1.5$, $E=5.00$

第六章

液滴對平板結果與討論

首先我們先瞭解程式的正確性，這裡吾人分別使用三組網格 21×46 、 21×76 、 26×76 ，計算無外加電場以及無電解質溶液下的一顆球形液滴相對於平面運動所受之力，這個解析解在 E. Wacholder 與 D. Weihs[47]有此一問題的流積分解，其主控方程式如下：

$$E^4 \psi^{*(e)} = 0 \quad (6-1)$$

$$E^4 \psi^{*(i)} = 0 \quad (6-2)$$

其邊界條件為液滴以一速度 U 運動。

而根據此一主控方程式所解出來的流線函數代入力積分，可得作用在粒子表面上的流力為：

$$F = 6\pi\mu^{(e)} U a \frac{2+3\sigma}{3(1+\sigma)} \delta(d/a, \sigma) \quad (6-3)$$

其中 σ 代表內外黏度比 $\mu^{(i)}/\mu^{(e)}$ ； δ 代表校正因子，其數值可參考 E. Wacholder 與 D. Weihs[47]的表二。這裡個人將他們對應的力積分結果計算出來，並且和我們的程式做一比較，如下表一與表二：

$\eta_0 \setminus \sigma$	0	0.5	1	10	100
0.5	18.62316	24.62838	28.907	47.8126	54.5581
1	8.22184	10.66268	12.14115	16.86964	18.06295
1.5	5.91304	7.370767	8.236236	10.45062	10.9615
2	5.00036	6.06578	6.6335	8.123695	8.4383
2.5	4.55788	5.43989	5.8963	7.0632	7.3025
3	4.32204	5.110093	5.5121	6.5223	6.72641

Table 1 Drag force (F/π ratio) for the fluid sphere
with different η_0 and σ

我們計算當 $\eta_0 = 1.0$ ， $\sigma = 1.0$ 時粒子所受之力，其解析解為 12.14115π ，而針對不同網格數目算出來的數值解如下表二：

網格數($\xi \times \eta$)	解析解	數值解	誤差(100%)
21X46=966	12.14115	12.17125	0.24792
21X76=1596	12.14115	12.15025	0.07495
26X76=1972	12.14115	12.14726	0.05032

Table 2 Drag force (F/π ratio) for the fluid sphere
with different η_0 and σ

其中($\xi \times \eta$)對應之數字代表該方向的網格點數，以 21×46 為例，即是在 ξ 方向由雙球座標 $\xi = \pi$ 的地方向外取 20 個配置點到 $\xi = 0$ ，另外由液滴內部 $\eta = 21\eta_0$ 的地方向外取 45 個配置點到 $\eta = 0$ 。詳細的網格切割情形可參考底下圖 6-1、圖 6-2、圖 6-3。而從上表四我們可以發現，當我們增加 η 方向的網格數時，對於改善本問題數值解的誤差具有相當好的效果，並且考量運算時間及運算資源的限制，本論文將採用 26×76 做為我們的網格數。

再來我們採用 26×76 的網格做不同 η_0 下的力積分，如表三所示，當黏度比為 1.0 時， η_0 若在 0.5 以上到 2.0 左右，本論文液滴對平板電泳程式的可信度相當高；另外，針對不同黏度下的力積分結果作比較，可以發覺當黏度比 σ 介於 0.5 到 100 之間程式運算結果可信度很高。

η_0	解析解	數值解	相對誤差 (100%)
0.5	28.907	28.90628	0.00249075
1	12.14115	12.14712	0.04921115
1.5	8.236236	8.238643	0.02922451
2	6.6335	6.686423	0.79781413
2.5	5.8963	5.9568	1.0260719
3	5.5121	5.56999	1.05023494

Table 3-1 Drag force (F/π ratio) for the fluid sphere
with $\sigma = 1.0$ and different η_0

σ	解析解	數值解	相對誤差 (100%)
0	8.22184	8.68154	5.59120586
0.5	10.66268	10.69016	0.25770257
1	12.14115	12.14712	0.04921115
10	16.86964	16.87936	0.05762042
100	18.06295	18.10583	0.23739978

Table 3-2 Drag force (F/π ratio) for the solid plane
with $\eta_0 = 1.0$ and different σ

因此，接下來個人將在程式運算的允許範圍內，探討主控方程式的運算結果，加以研究電解液溶液裡的平衡電位分佈以及流場分佈情形，並且針對液滴內外黏度比、離平板距離等性質討論它們對液滴電泳速度大小的影響。

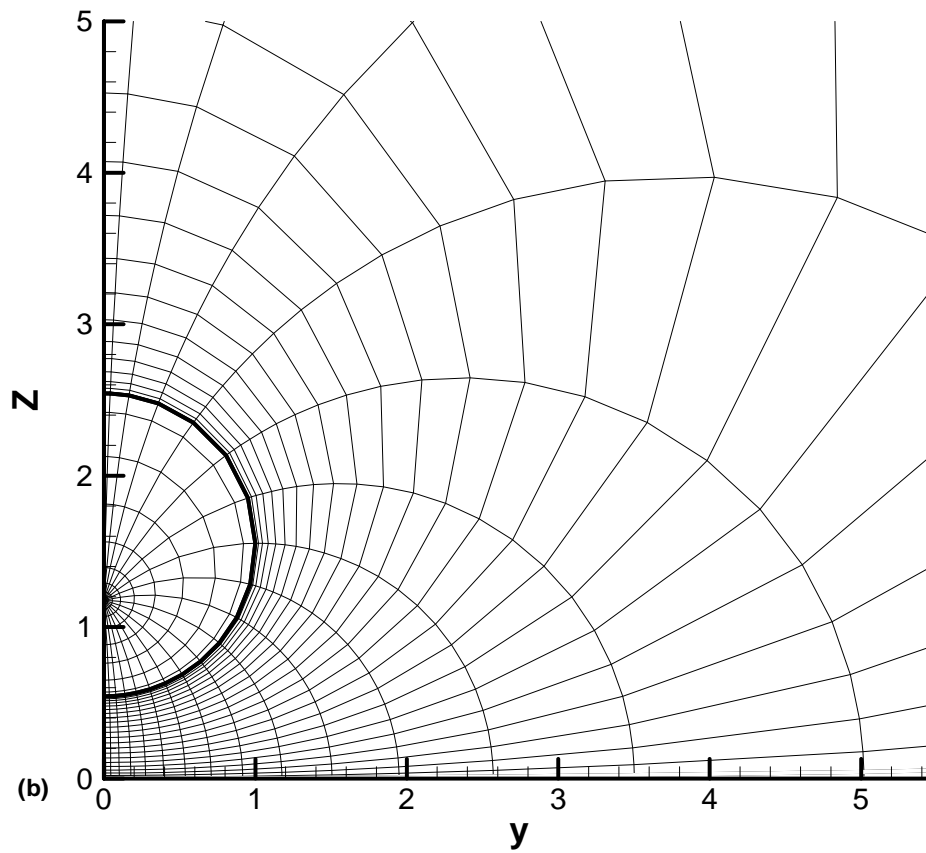
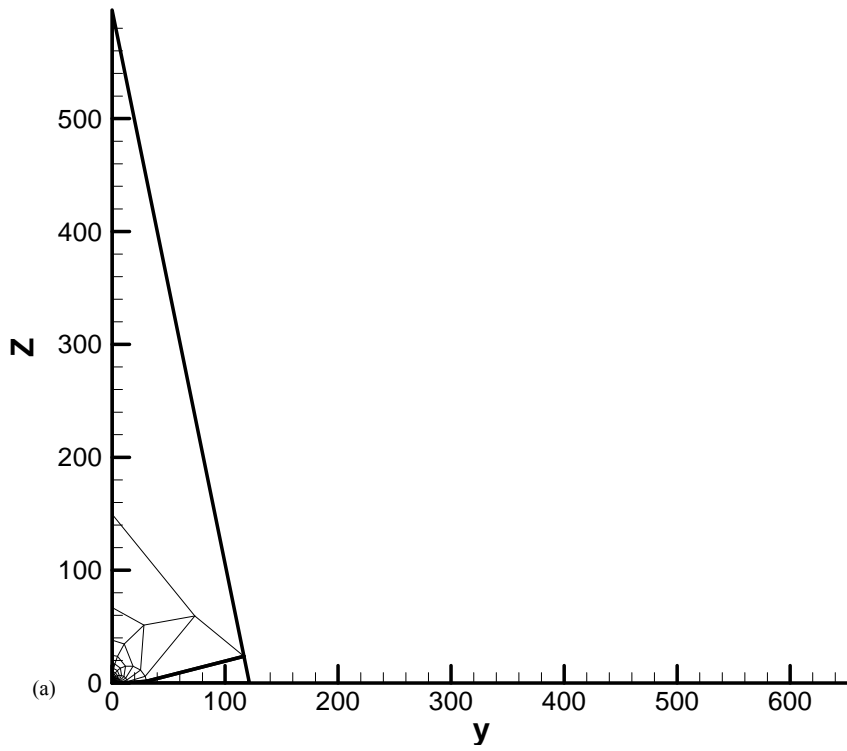


Fig. 6-1 The system mesh for 21x46 grids (a) Total view (b) Zoom-in

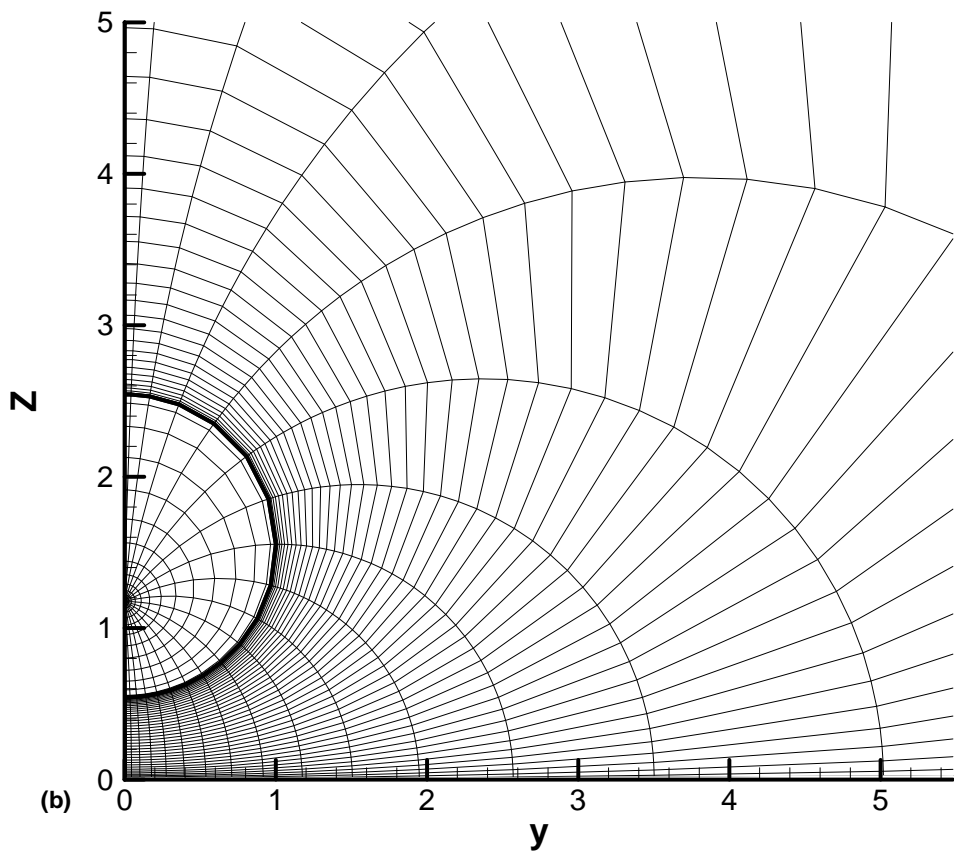
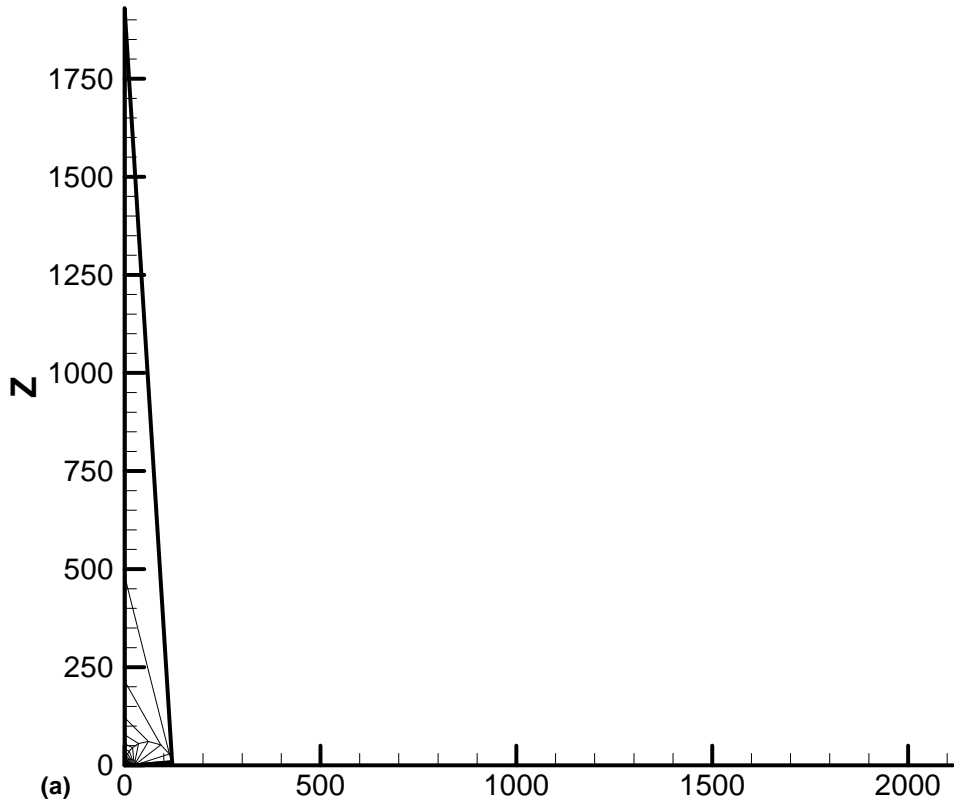


Fig. 6-2 The system mesh for 21x76 grids (a) Total view (b) Zoom-in

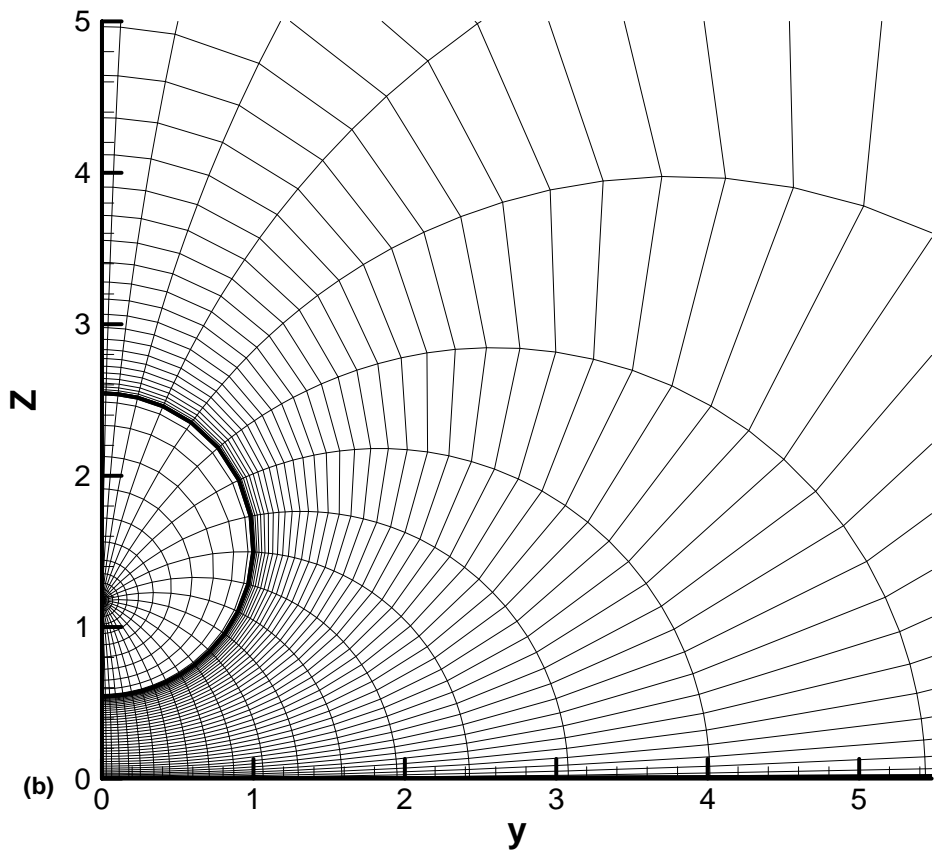
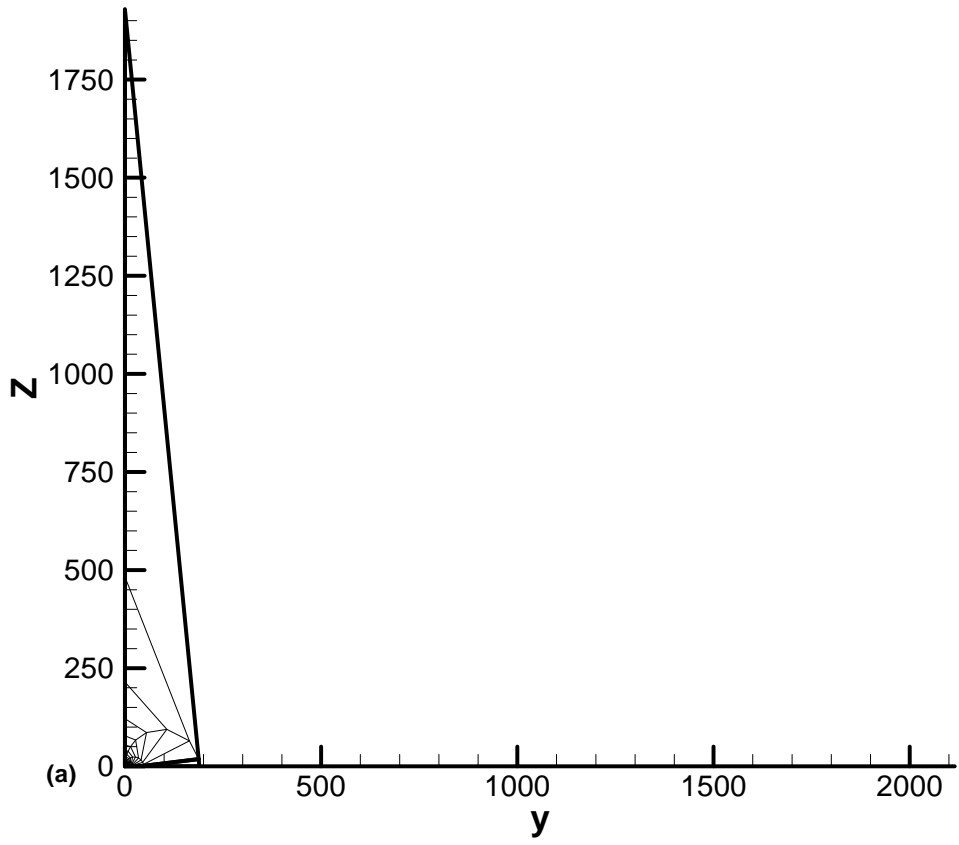


Fig. 6-3 The system mesh for 26x76 grids (a) Total view (b) Zoom-in

6-1 主控方程式的計算結果

在第二章裡中我們有提到，求解粒子的電泳速度必須先求解五條主控方程式。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，我們可以根據O'Brien與White[9]的想法線性化方程式。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：在一外加電場E下粒子不動；其二：在無外加電場下粒子以一速度U運動。了解問題的求解方法之後，下面就分別敘述平衡電位(即變數 ϕ_e^*)以及流線函數(即變數 ψ^*)於內外黏度比 σ 為1.0、離平板距離 η_0 為1.0時分別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6-4(a)、(b)分別是在 $ka = 0.01$ 以及 $ka = 7.943$ 時之平衡電位分佈。在圖6-4(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6-4(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。

II. 流場

圖6-5(a)和(b)是當表面電位相當低，內外黏度比 σ 為1.0、離平板距離 η_0 為

1.0 時子問題二之流場分佈(ψ^*)，(a)和(b)分別是 $ka = 0.01$ 及 $ka = 7.943$ 時的情形。首先我們先看流場分佈的行為，在子問題二中，我們假設液滴以一速度 U 向上運動，因為液滴的運動而帶動流體向上運動，而在液滴左右的流體因而流入補充產生的空缺，故在液滴周圍形成一順時鐘旋轉的渦流，同時因為我們將液滴視為流體的一部份，因此計算出的流線分佈將直接穿透液滴表面。反之，若考慮子問題一的情形，如圖 6-6(a)、(b)，由於液滴不動，故流體分佈乃直接導因於電位差及濃度差，其流動行為是由液滴上方向下朝平板運動，然後遇到平板後左右流出。而液滴內部因為速度連續的關係，因此在內部產生順時針的渦流。

再來比較不同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，而定量上也不會有比較大的變化，但是在子問題一裡，可以從圖 6-6(a)、(b)清楚地發現，當 $ka = 0.01$ 的時候，液滴外部的渦流發生的地方離液滴表面較遠，並且進一步比較流場梯度大小，可以發現 $ka = 7.943$ 的時候流場梯度變化比 $ka = 0.01$ 快很多，而且數值上也比 $ka = 0.01$ 大。這是因為當 ka 比較小的時候，根據前面圖 6-4(a)、(b)，相對來說代表液滴表面的電位梯度變化較緩，而 problem 1 的流體流動主要原因來自電位梯度分佈，因此當電位梯度變化越陡，流體受到的作用力就越大，流動的情形也越激烈。

最後在這裡要注意的是，圖 6-5 與圖 6-6 僅代表兩個子問題的流場計算結果，實際上並不包含任何物理意義，而在真實的電泳現象中，我們所觀察到的流場分佈應如圖 6-7(a)、(b)兩者的情形。圖 6-7(a)、(b)分別代表 $ka = 0.01$ 及 $ka = 7.943$ 的情形，可以發現當我們以一個站在平板上的旁觀者的角度來觀察液滴泳動時，液滴以一電泳速度向上移動，當液滴開始往上移動時，底下的流體為了填補液滴液滴離開所造成的空缺，因此在液滴與平板之間流體由右邊 y 大的地方向 z 軸補充，並且因為液滴內外界面的流體有速度連續與切應力連續的特性，進而在液滴表面造成一個順時針的渦流。但是由於圖 6-7(b)液滴的電泳速度比圖 6-7(a)來得快，因此當液滴向上移動的時候離表面較遠的流體因為還來不及感受

到液滴的速度，因此產生一個相對向下流動的趨勢。事實上，這個現象在圖 6-7(a) 也可以觀察得到，只是圖 6-7(a)發生的地方離表面比較遠的緣故，因此在圖裡沒有看到這個現象。另外還有一點與過去研究者不同的是，圖 6-7(a)、(b)的觀察角度是從平板或是無窮遠處的旁觀者來看這個問題，這一點與過去研究液滴習慣從液滴表面觀察問題的角度不太一樣[42-48]，因此觀察到的流場分佈也有所不同。

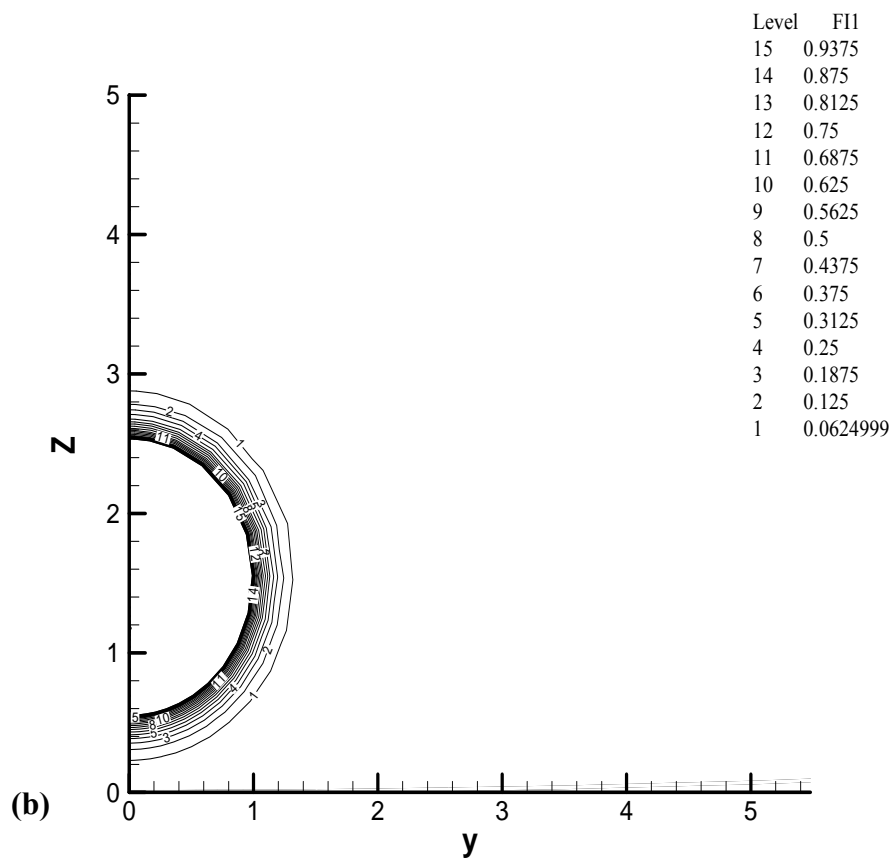
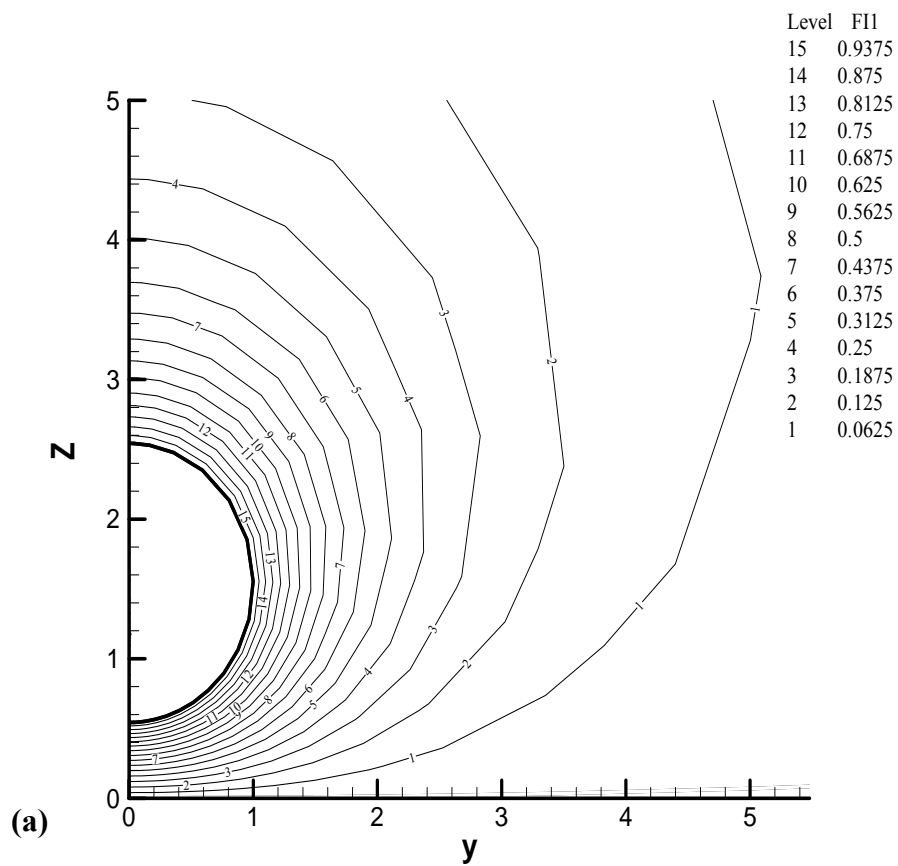


Fig. 6-4 The equilibrium potential (ϕ_e^*) profile for $\eta_0=1.0$, $\sigma = 1.0$, and (a) $\kappa a=0.01$ (b) $\kappa a=7.943$

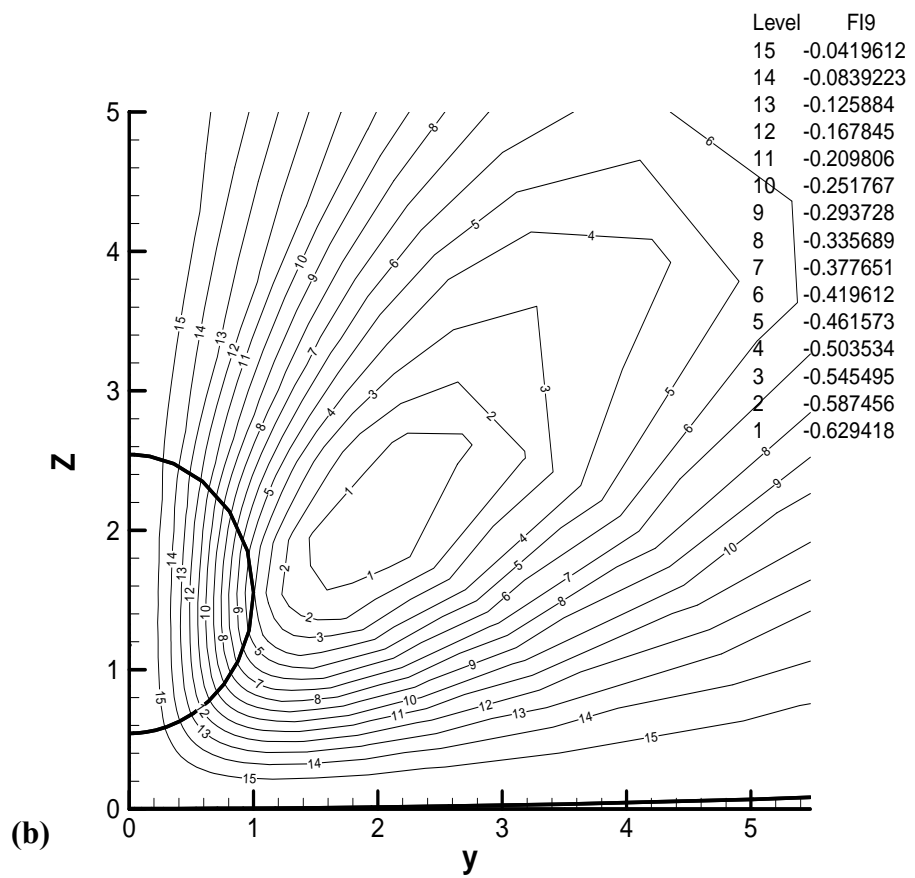
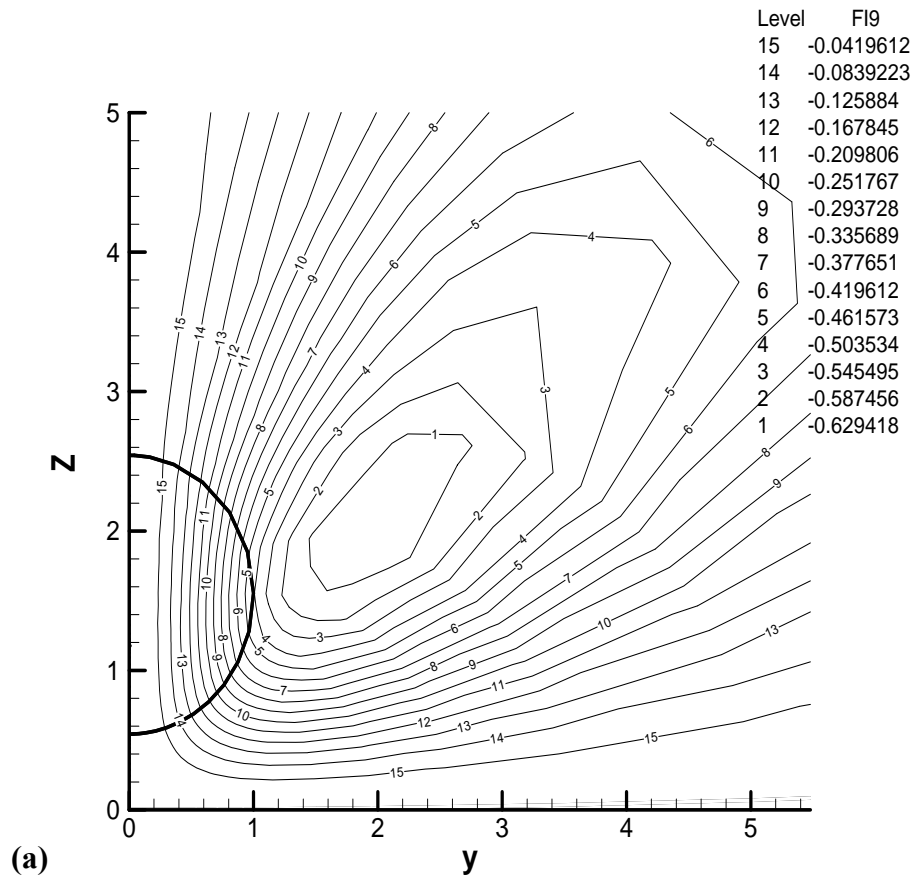


Fig. 6-5 The stream function profile in problem 2(ψ_2^*) for the case $\eta_0=1.0, \sigma=1.0$, and (a) $\kappa a=0.01$ (b) $\kappa a=7.943$

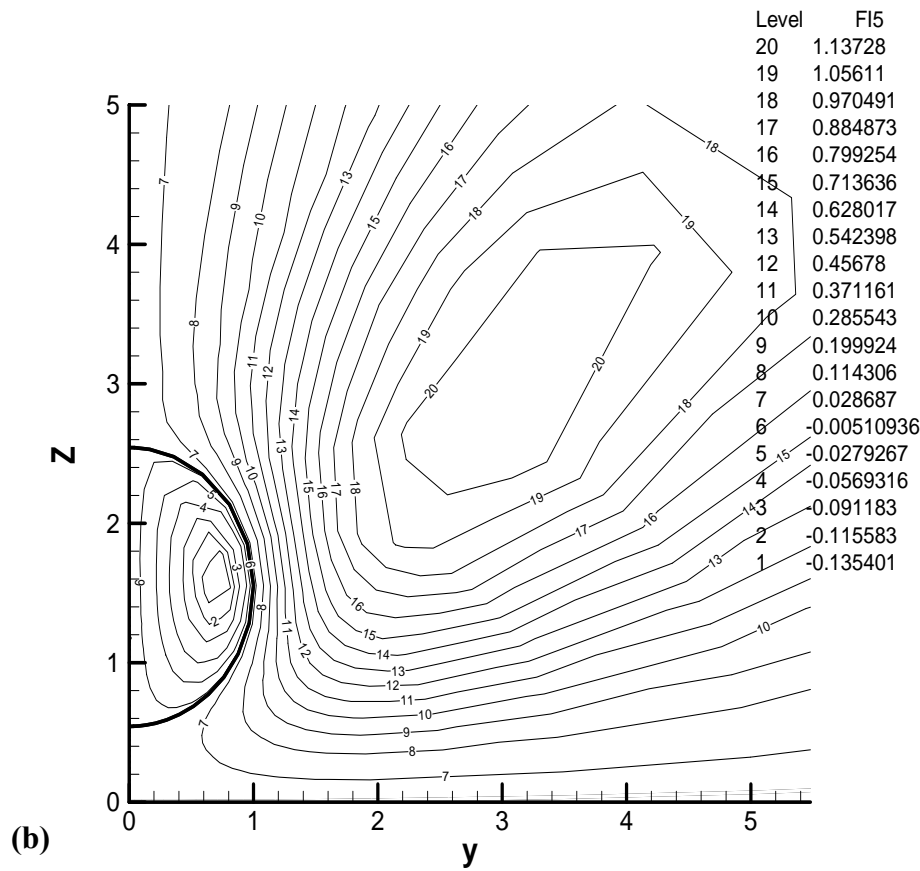
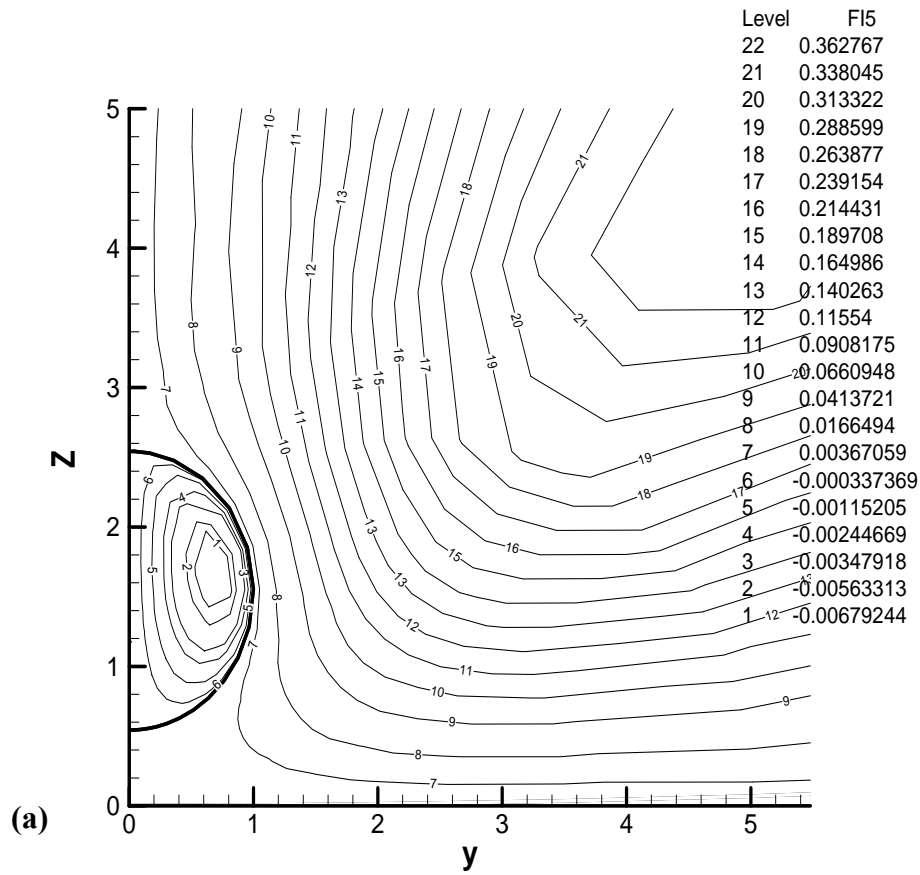


Fig. 6-6 The stream function profile in problem 1(ψ_1^*) for the case $\eta_0=1.0, \sigma=1.0$, and (a) $ka=0.01$ (b) $ka=7.943$

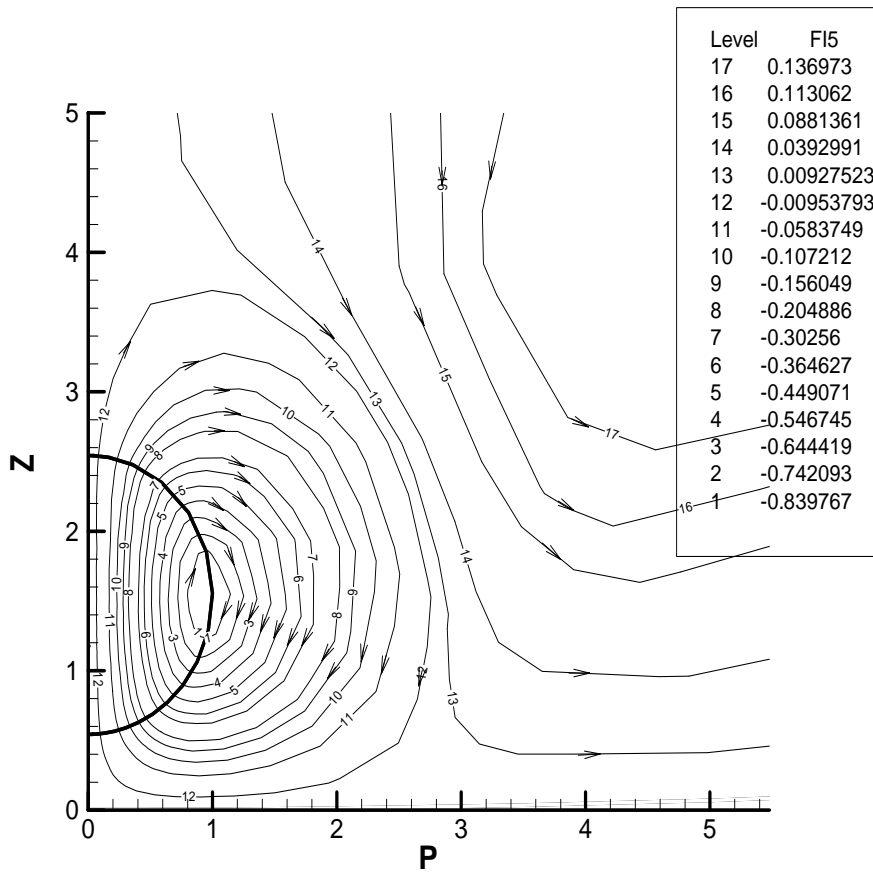
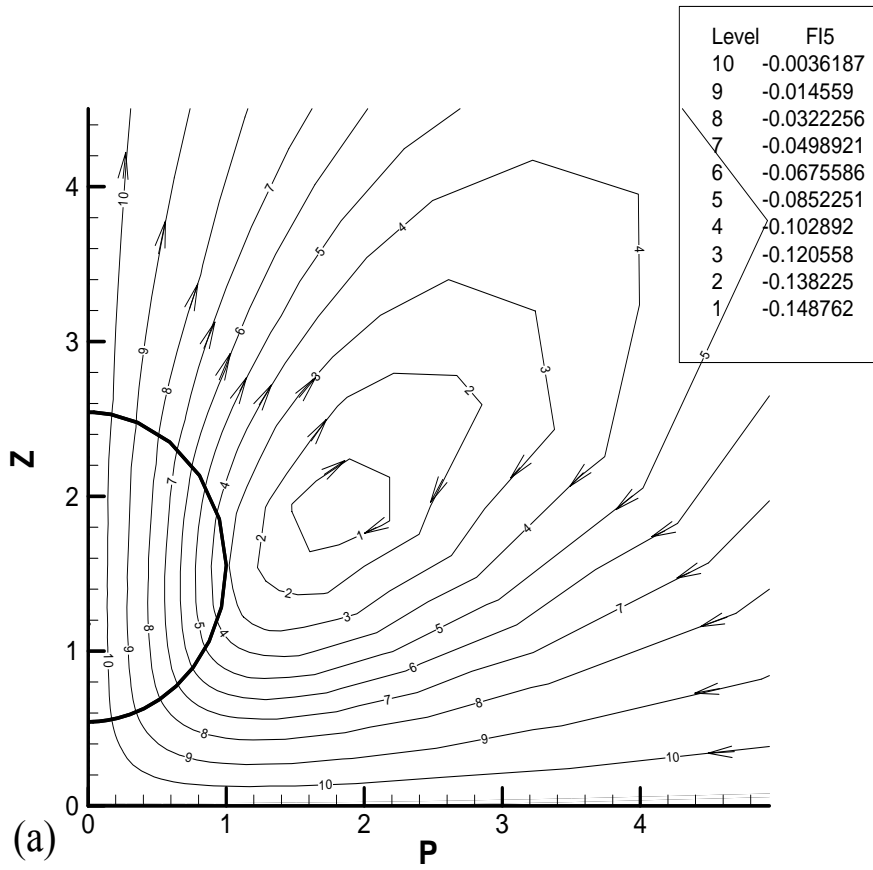


Fig. 6-7 The stream function profile for the case $\eta_0=1.0, \sigma=1.0$, and (a) $\kappa a=0.01$ (b) $\kappa a=7.943$

6-2 內外黏度比對電泳速度之影響

圖 6-8 則是觀察液滴內、外黏度比對電泳動度(U^*/E^*)之影響。在同一種電解質溶液底下吾人改變 σ ，亦即改變 $\mu^{(i)}/\mu^{(e)}$ 裡的 $\mu^{(i)}$ ，觀察不同無因次電雙層厚度 ka 下之電泳速度。之前提到當液滴內之黏度遠小於外部電解質溶液黏度時，換言之 σ 遠小於 1.0 時可以視為氣泡；反之若液滴內之黏度遠小於外部電解質溶液黏度時可以視為硬球粒子。而液滴外之電解質溶液黏度可以根據實驗測試需要加以選定其性質。根據圖 6-9 吾人可以發現電泳速度會隨著 σ 的上升而變慢，並且有趣的是當 σ 越來越大的時候液滴電泳速度將可回歸到低表面電位下硬球對平板的結果[57]，如此一來也可驗證我們的運算結果是正確的；另外，從圖裡也可發現隨著 σ 漸漸變小，液滴的電泳速度反而變快，由於第二章我們曾經提過根據 O'Brien 與 White[9]的想法，粒子的電泳速度可以從兩個子問題的總力比值求出。所以這裡我們可以利用各個黏度比所造成的液滴受力變化加以解釋。以圖 6-9(a)、(b)來看，圖 6-9(a)代表在子問題一時液滴表面所受到的總力(電力加上拖曳力)變化，即 f_1' ；圖 6-9(b)則是代表子問題二時液滴所受到的總力變化，即 f_2' 。從這兩張圖我們可以發現，隨著內外黏度比的增加， f_1' 漸減而 f_2' 漸增，造成液滴的電泳速度隨內外黏度比的增加而減少。若是進一步觀察液滴受到的電力與拖曳力，可以發現在相同的表面電位、外加電場強度、以及 η_0 的時候，粒子所受到的電力大小和黏度變化沒有太大的關係，這可以從圖 6-10 觀察得知。反之，由圖 6-11 可知，當液滴內部黏度愈大時，流體給予液滴的拖曳力愈大，最主要是因為在流力項中流體拖曳力與液滴黏度有直接的成正比關係。兩種作用力互相對應造成液滴的電泳速度隨內外黏度比增加而降低。

此外，觀察圖 6-8 可以清楚地發現無論是那一個 σ 的值，其電泳動度在 ka 值較小時皆維持一定值；而在 ka 大於一定量時則其電位梯度逐漸不受平板的影

響，電泳動度則隨著 ka 值上升而上升，這個結果與硬球對平板的電泳行為[30] 不謀而合。這裡我們的解釋是，由於液滴表面帶有固定電位，所以會吸引反向電性的粒子於粒子周圍，這個電荷的重新分佈或是所謂的電雙層變形通常會造成一個相反於外加電場方向的效應。當 ka 很小的時候，從 Debye length 的角度來看的話，也就是電雙層很厚的情形，但是因為平板的壓迫，導致電解質溶液裡液滴與平板之間的電位梯度保持一定值，這裡我們可以參考前面圖 6-4(a)、(b)。因此在這種狀況下，我們觀察圖 6-12 中這個反向電力對 ka 之變化情形，液滴在 ka 小的時候所感受到的反向電力大小也幾乎為定值，因此所得到的電泳動度也趨近於一定值。若是 ka 繼續增加，電雙層厚度逐漸變薄，此時些許的電雙層變形對電泳動度的干擾就變得不是這麼重要，反向電力的大小也漸漸變弱，而液滴的電泳動度也隨之增加。而我們再看一下圖 6-11 裡拖曳力之變化，我們也可以清楚地發現，在低表面電位的情形下，由於流體流動造成的極化效應很小，在同樣的電雙層厚度下各個黏度比之拖曳力的變化具有相同的趨勢，由此也可說明液滴表面帶電造成之電荷重新分佈對電力的影響遠大於拖曳力的影響。

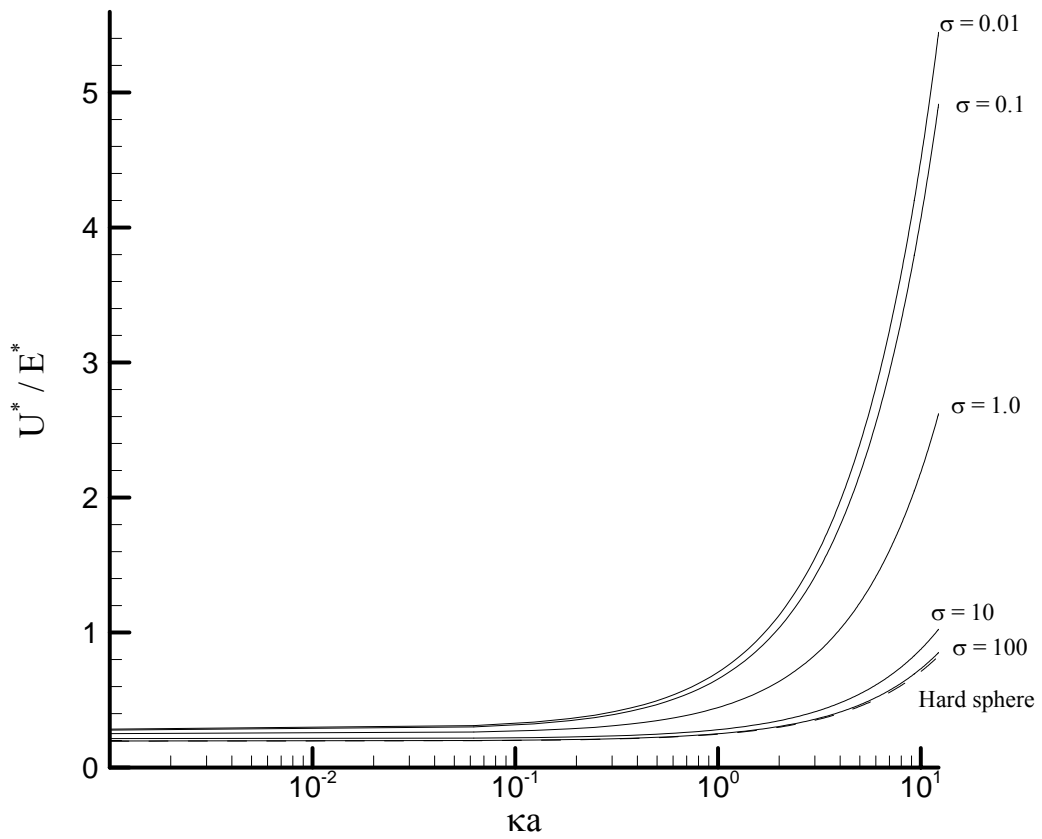


Fig. 6-8 Variation of scaled electrophoretic mobility (U^*/E^*) as a function of inverse double layer thickness (ka) at various σ for the case when the surface potential remains constant and low. Dash line: hard spherical particle. Key $\eta_0=1.0$, $Pe_1=0.01$, $Pe_2=0.01$

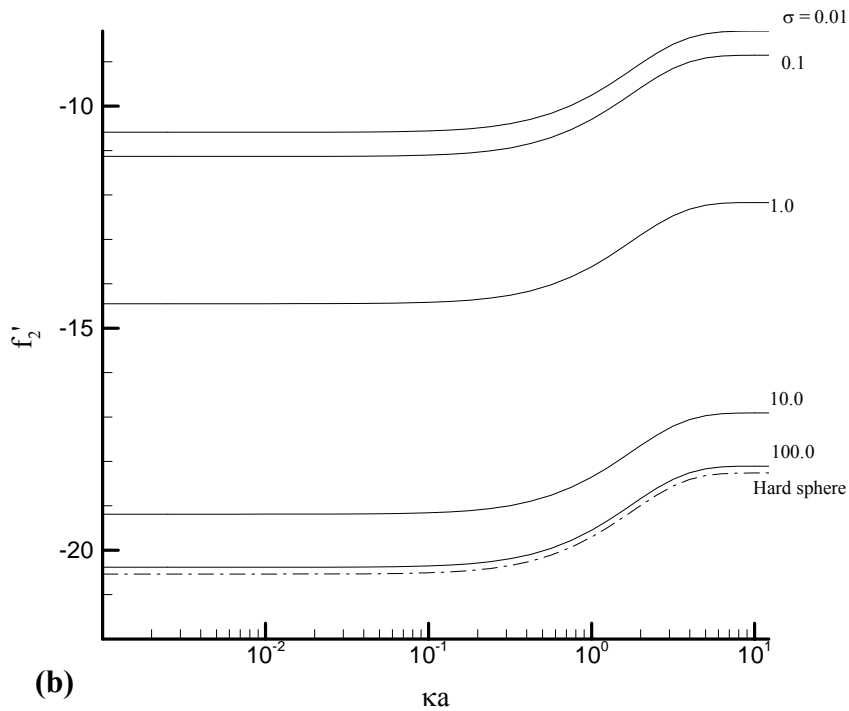
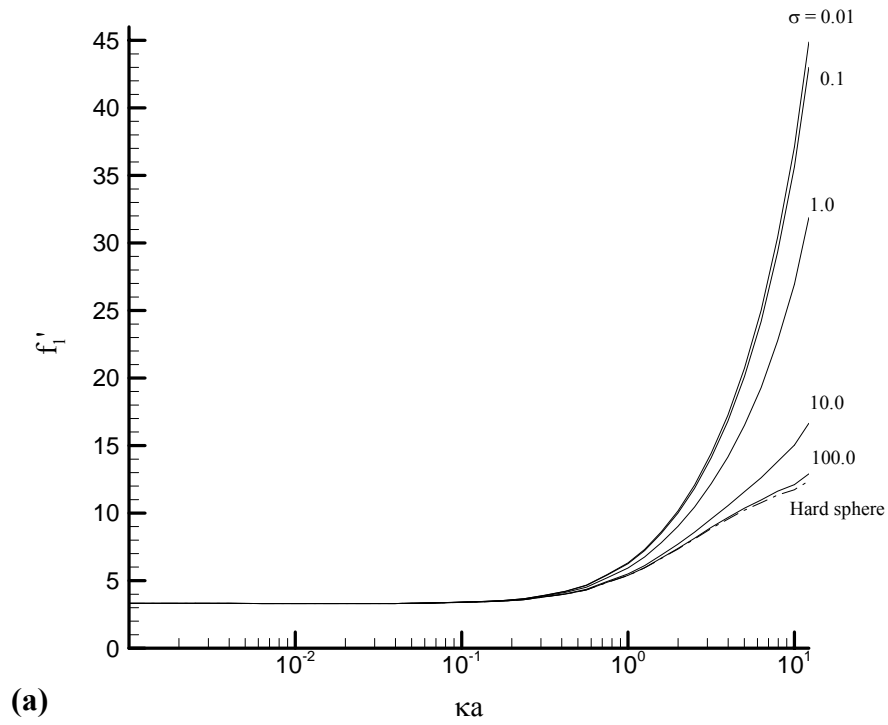


Fig. 6-9 (a) Variation of total force in problem 1 (f'_1) (b) Variation of total force in problem 2 (f'_2) as a function of inverse double layer thickness (κa) at various σ for the case when the surface potential remains constant and low. Key $\eta_0=1.0$

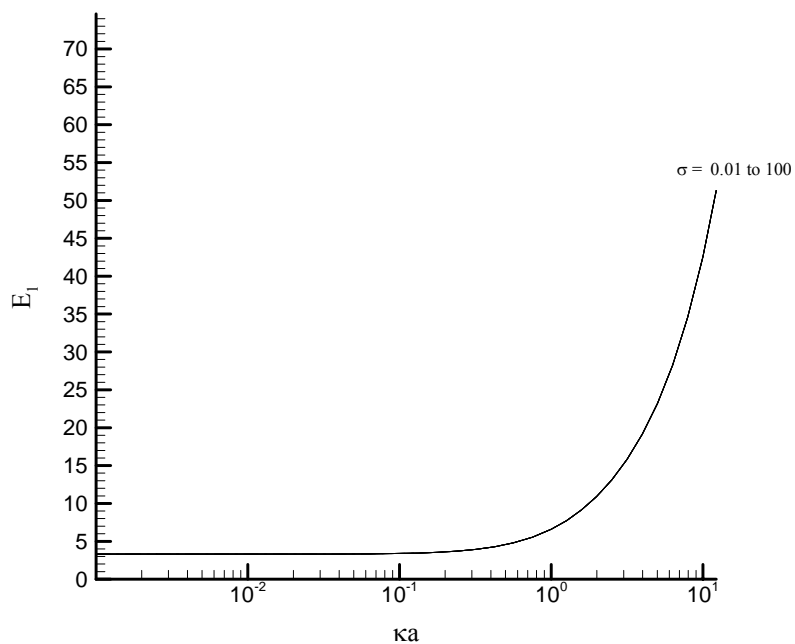


Fig. 6-10 Variation of electric force induced by the charged particle in problem 1 (E_1) as a function of inverse double layer thickness (κa) at various σ for the case when the surface potential remains constant and low. Key $\eta_0=1.0$

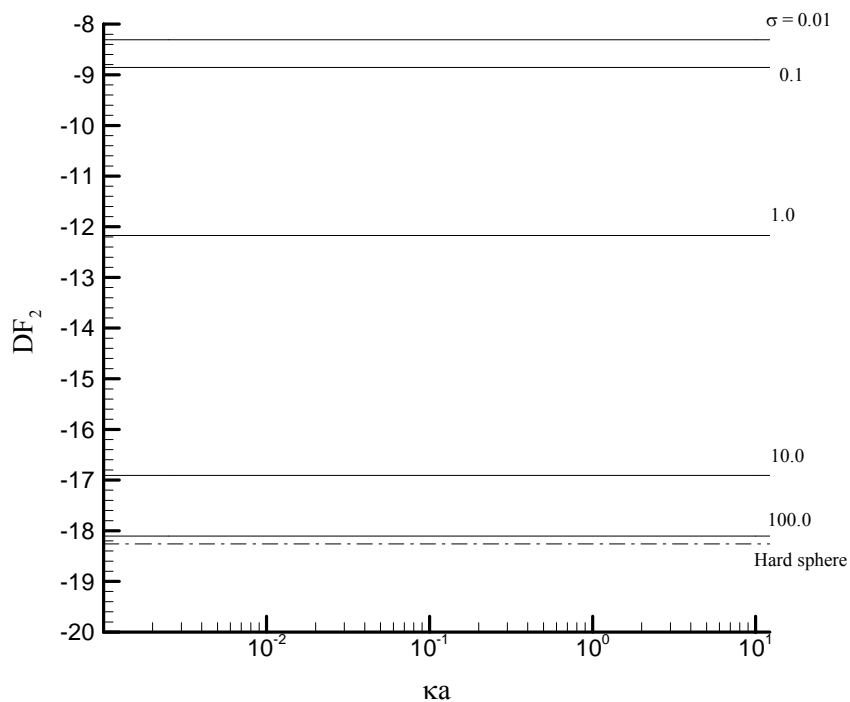


Fig. 6-11 Variation of drag force in problem 2 (DF_2) as a function of inverse double layer thickness (κa) at various σ for the case when the surface potential remains

constant and low. Key $\eta_0 = 1.0$

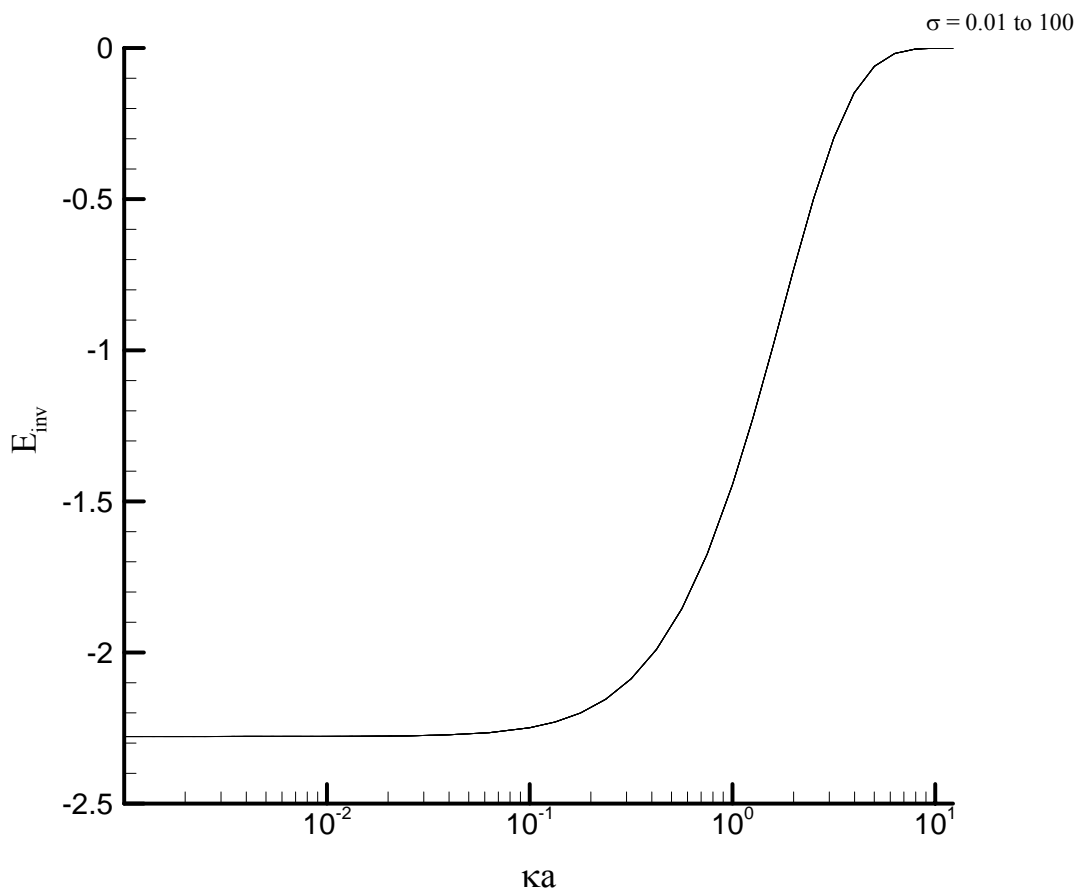


Fig. 6-12 Variation of electric force induced by the imbalance charge density distribution (E_{inv}) as a function of inverse double layer thickness (κa) at various σ for the case when the surface potential remains constant and low. Key $\eta_0 = 1.0$

6-3 粒子與平板之距離對電泳速度的影響

在本節中我們先討論在球形液滴其表面電位為低表面固定電位，內外黏度比 σ 為 1.0 時之情況，圖 6-13 為在不同的 η_0 之下電泳動度對 ka 作圖，即是液滴和平板之距離不同。由圖 6-13 中我們可以看到無論是那一個 η_0 的值，其電泳動度的變化都是在 ka 值較小維持一定值。在前一節我們也有提到這是由於在電雙層厚時，液滴受到平板的影響相當的大；而當液滴越靠近平板則電雙層受平板的壓迫將變形得更嚴重，故反向電場就越大。而在 ka 大於一定量時則其電泳動度將隨著 ka 值上升而增加，這也和 6-2 節圖 6-8 的結果類似。

在此我們同樣先觀察總力之變化。圖 6-14(a)、(b) 為其總力對不同的 ka 作圖，其它之條件和圖 6-13 相同。其中圖 6-14(a) 為在子問題一中之總力 (f_1')，而圖 6-14(b) 為在子問題二中之總力 (f_2')。首先我們看圖 6-14(a) 的行為，在子問題一裡總力和外加電場有關，主要原因為電雙層變薄液滴表面上之電位勢上升，而使得粒子所受正向力上升。在此處較有趣的現象時在 $\eta_0 = 0.5$ 時電泳動度在較小的 ka 時出現異號，其原因在此圖可以看出，為電場變化所導致。我們可以在將 f_1' 更細分為流力 (DF_1)、因離子運動所產生的電力 (DFE_1) 及因本身及外加電場所產生的電力 (E_1)。圖 6-15(a) 至圖 6-15(c) 即為此三力對 ka 作圖之結果，由 (a)(b) 可以看到粒子距平板的改變對於 DF_1 及 DFE_1 所造成的影響不大，而圖 (c) 中 E_1 在 $\eta_0 = 0.5$ 時其值由負到正。誠如先前所言，由於粒子的表面電位會造成電荷分佈改變，因此產生

一內電場和外加電場做一抵消效應。當粒子越靠近平板，此效應將受平板的壓迫導致電雙層變形得更嚴重，故內電場就越大，甚至比原來的外加電場強度大。故電力在 η_0 很小時就可能產生一負值，而導致電泳動度產生逆向的行為。而隨著 ka 值變大則電雙層受到平板的影響而變形的效應漸漸減低，則粒子所受之電力則也逐漸回復成與外加電場同向。

另外由圖 6-15(b)中可以看到和電泳動度定性上有相同的行為，由於在子問題一中無外加電場，故此處 f_2' 的大小主要將受流體拖曳力的影響。所以在液滴較接近平板時，其所受之力較大；反之遠離時較小。再者比較 6-2 節的圖 6-12 可以發現，電雙層可視為流動時之阻力，在 ka 值上升即電雙層厚度變薄，液滴所受之阻力將隨之變小，而且從圖 6-15(b)中也能發現當液滴離平板越近，則此一效應就越顯著，這也是因為粒子越靠近平板，平板給予電雙層的壓迫較為嚴重，造成 ka 增加時液滴的受力變化越明顯。

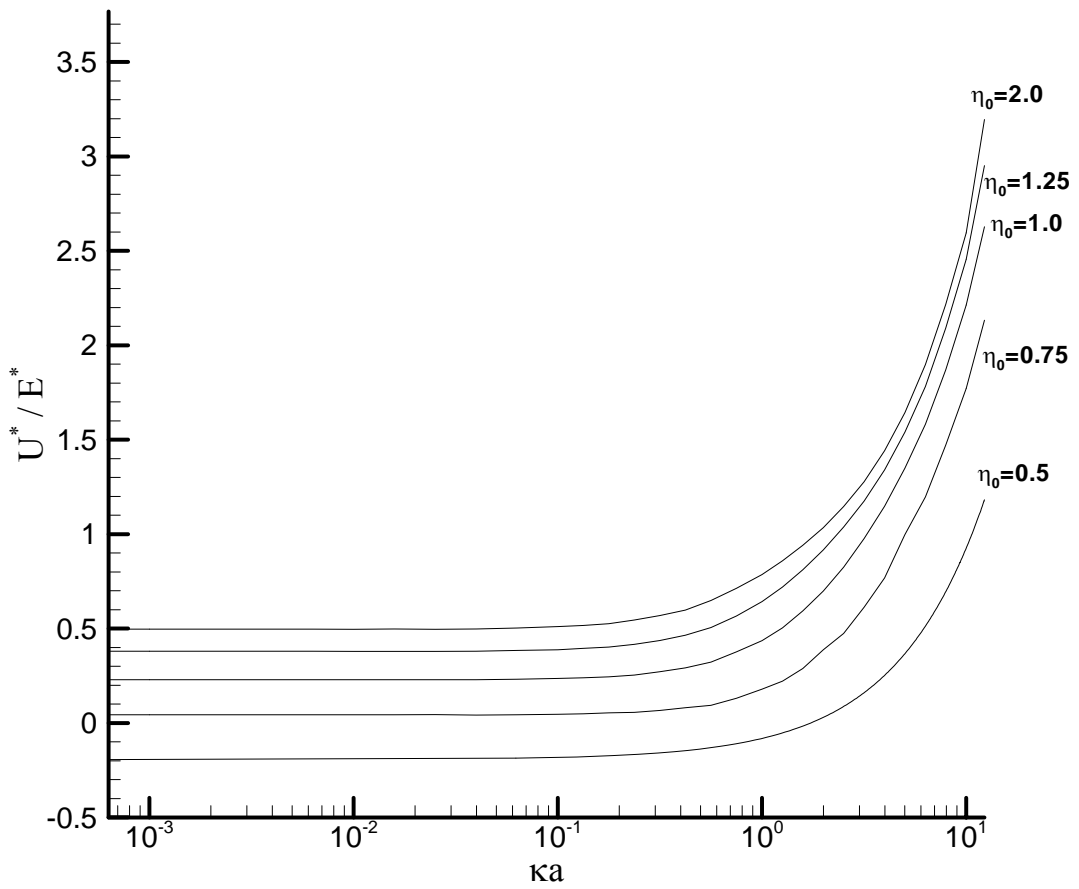


Fig. 6-13 Variation of scaled electrophoretic mobility (U^*/E^*) as a function of inverse double layer thickness (κa) at various η_0 for the case when the surface potential remains constant and low. Key $\sigma = 1.0$, $Pe_1 = 0.01$, $Pe_2 = 0.01$

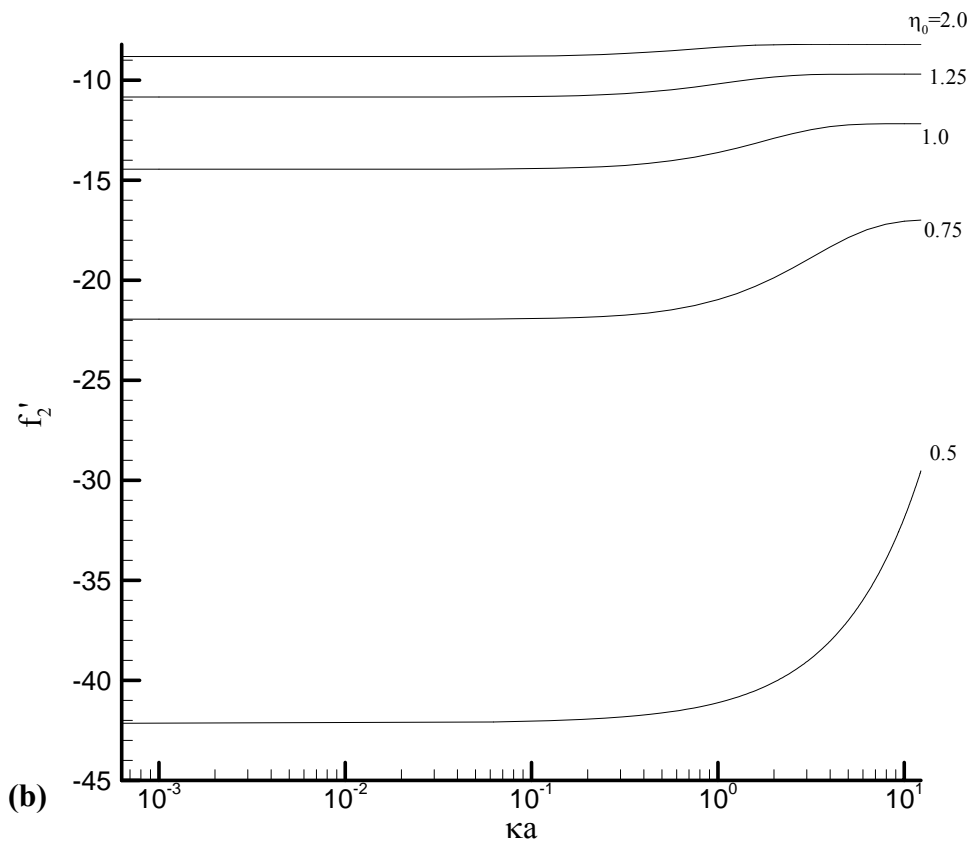
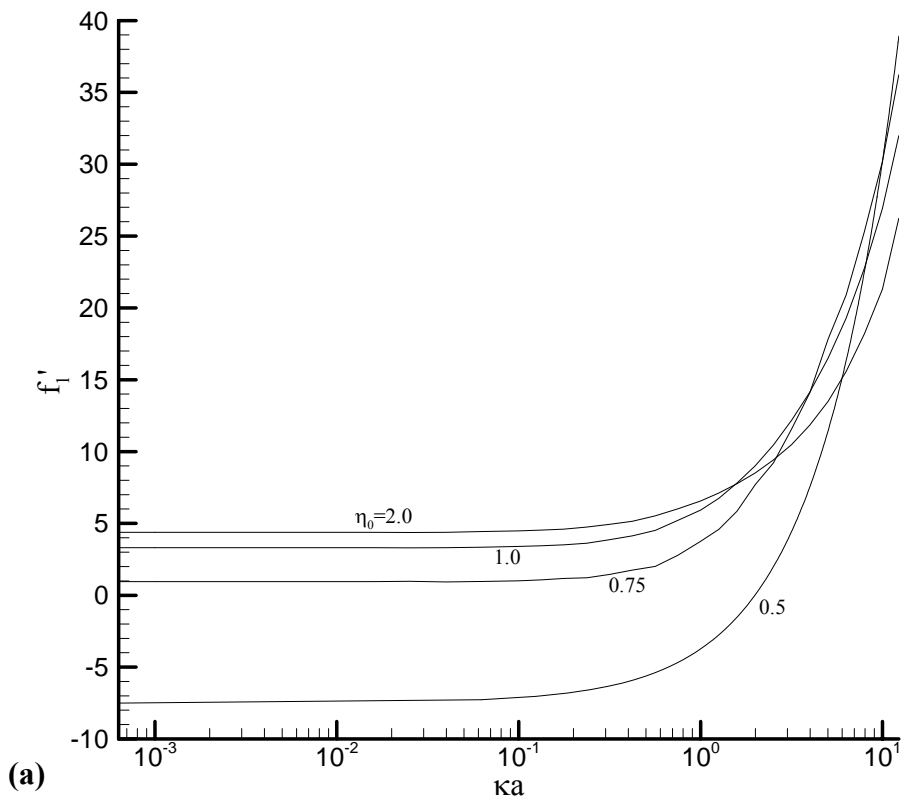


Fig. 6-14(a) Variation of total force in problem 1 (f_1') (b) Variation of total force in problem 2 (f_2') as a function of inverse double layer thickness (κa) at various η_0 for the case when the surface potential remains constant and low. Key $\sigma=1.0$

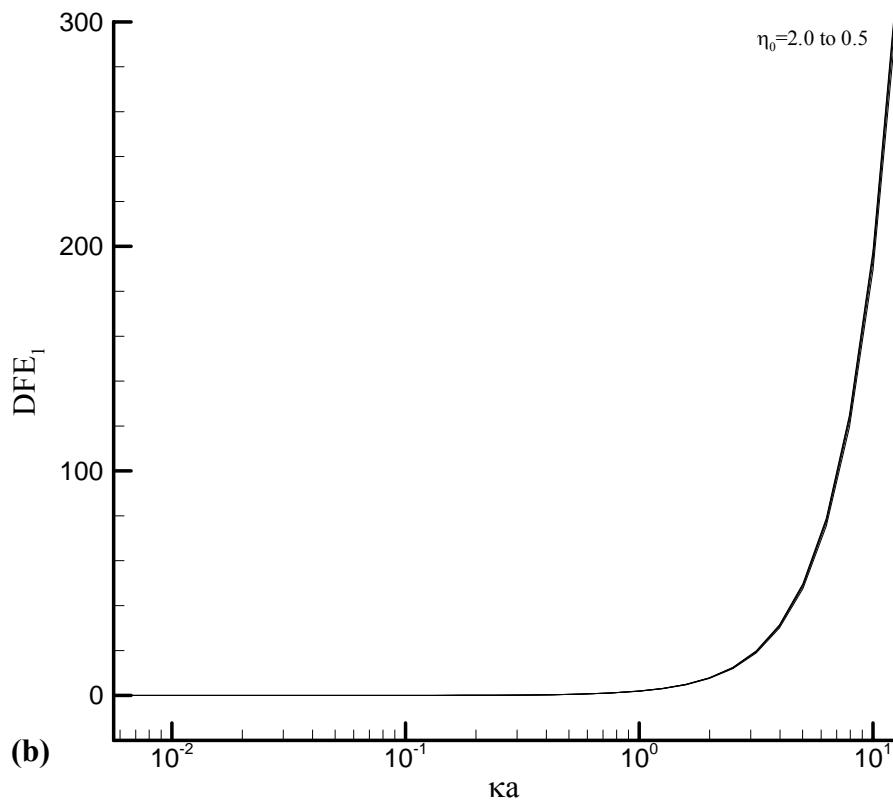
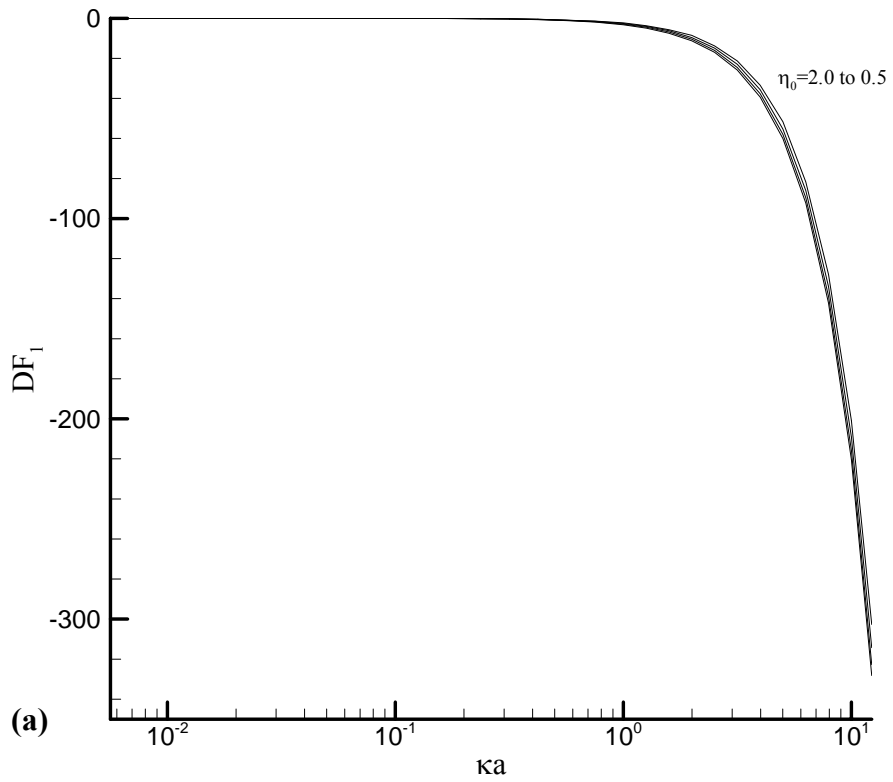


Fig. 6-15 (a) Variation of drag force in problem 1(DF_1) (b) Variation of electric force induced by the imbalance charge density distribution in problem 1(DFE_1) as a function of inverse double layer thickness (κa) at various η_0 for the case when the surface potential remains constant and low. Key $\sigma=1.0$

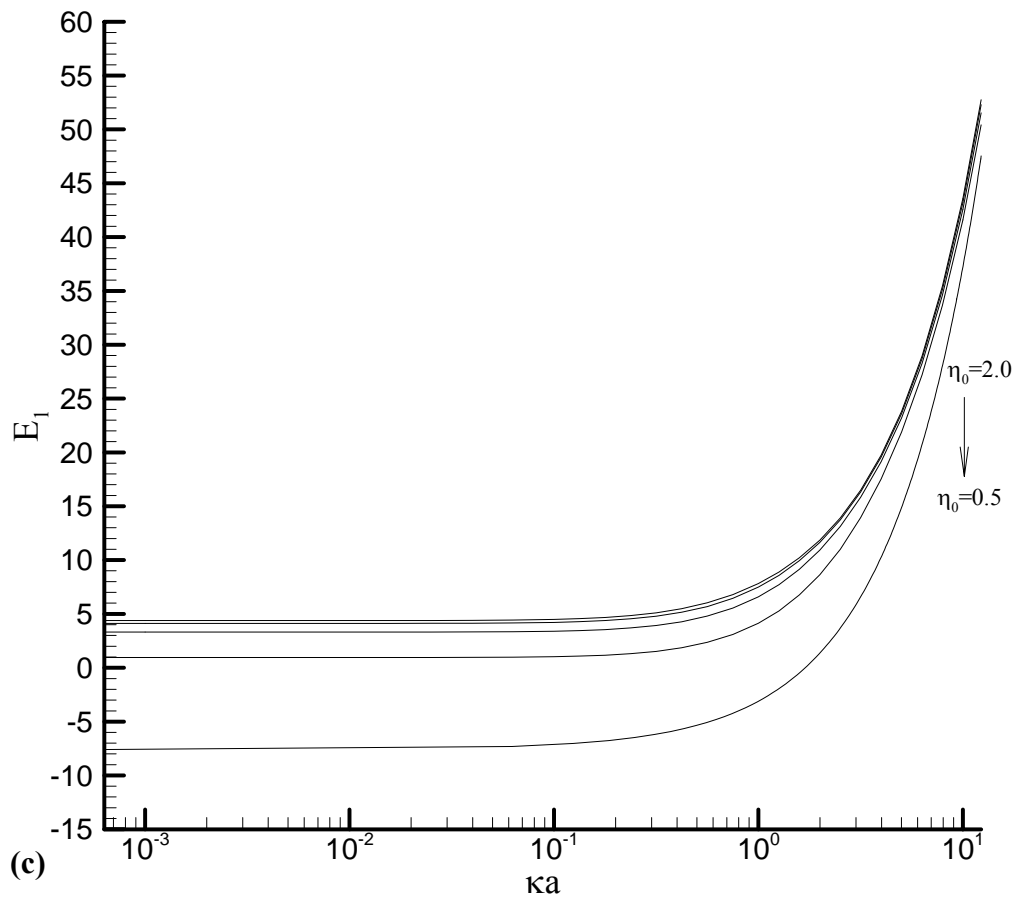


Fig. 6-15 (c) Variation of electric force induced by the charged particle in problem 1 (E_1) as a function of inverse double layer thickness (κa) at various η_0 for the case when the surface potential remains constant and low. Key $\sigma = 1.0$

第七章

結論與成果自評

本研究採用假性光譜法突破前人的限制，模擬一帶電膠體粒子在各種狀態下對一平面之電泳運動。在過去相關的研究中都集中於低表面電位而忽略了極化效應，在此篇論文中我們考慮了粒子在高表面電位下的運動，並將極化效應納入考慮，這是過去其它人不曾做過的。此一結果亦可適用於任意電雙層厚度，同時考慮低表面電位，即求解線性和非線性的平衡電位方程式。且探討膠體粒子其表面除了固定電位外且隨著表面吸附反應而有所變化。根據前三章所述，可以得到以下幾點重要的結論：

- 1.當粒子表面為固定表面電位的時候，若 ka 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。而和其它的因素較無關係，如表面電位的大小。
- 2.平板對於電泳速度的影響和其相對距離成正比，即粒子距平板越近則其速度越小。但小到一定程度時，則因電雙層變形的效應而導致電泳速度異號可能性發生。
- 3.但是當表面電位的大小增加到導致極化效應不可忽略之時，極化效應的影響越大則其電泳速度越小，而在 ka 值較大的時候，即電雙層較薄的時候比較看的出其降低電泳速度的效應。
- 4.當外加電場的強度高到不可忽略的程度時，其作用力會蓋過極化效應的影響，使得粒子的電泳動度回復到正比於 ka 的關係。

5.如果膠體粒子內部的流動性不可忽略時，換言之形成液滴。其成分若有改變，換句話說液滴內部流體的黏度產生變化時，將影響液滴的電泳速度結果。而當內外黏度比增加的時候，液滴的電泳行為將趨近於硬球對平板的結果；反之隨著內外黏度比減少液滴的電泳速度將趨近於氣泡，並且此比值越小，電泳速度越快。

6.如果我們仔細分析液滴表面的電力與流力時，我們發現在低表面電位的時候黏度的變化對於液滴表面的拖曳力影響較大，而電力的大小主要取決於電雙層的被壓縮情形。

7.我們確定出線性化的方程式在解離反應中其適用範圍，超過此一適用範圍則其預測之值並不準確。

基於以上七點結論，吾人在本研究的進度上業已達到預期之目標，並且在本次計畫裡指導學生研究膠體科學，目前也有相關的論文著述[54,55]，未來也將發表在國際知名期刊上。另外，預計本次計畫的研究成果，未來將可提供電鍍或是污水處理等相關資料，或是提供從事生物蛋白質分析實驗的研究者數據上的參考。

第八章

參考文獻

- [1]. Hunter, R.J., "*Foundations of Colloid Science.*" Vol.II, Oxford Univ. Press, Oxford, 1989.
- [2]. Duncan J Shaw, 張有義、郭蘭生編著, 「*膠體與介面現象入門*」, 高立圖書公司, 1997.
- [3]. Von Smoluchowski, M., "Experiments on a mathematical theory of kinetic coagulation of colloid solutions", *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie--Stoichiometrie Und Verwandtschaftslehre*, **92**, 129 (1918).
- [4]. Huckel, E., "Physikalische Zeitschrift", *Physikalische Zeitschrift* 25, 204 (1924).
- [5]. D.C. Henry, "The cataphoresis of suspended particles." *Proceeding of Royal Society of London Series A*, 133, 106 (1931).
- [6]. O'Brien, R.W., and Hunter, R.J., "The electrophoretic mobility of large colloidal particles", *Canadian journal of chemistry-revue canadienne de chimie*, **59**, 1878 (1981).
- [7]. Dukhin, S.S., and Derjaguin, B.V., "Surface and Colloid Science." Vol.7, Wiley, New York, 1974.
- [8]. Wiersema, P.H., Loeb, A.L., and Overbeek, J. Th. G., "Calculation of electrophoretic mobility of a spherical colloid particle", *Journal of Colloid and Interface Science*, **22**, 78 (1966).
- [9]. O'Brien, R.W., and White, L.R., "Electrophoretic Mobility of A Spherical Colloidal Particle", *Journal of Chemical Society Faraday II.*, **74**, 1607 (1978).
- [10]. Ohshima, H., Healy, T.W., and White, L.R., "Approximate Analytic Expressions for the Electrophoretic Mobility of Spherical Colloidal Particles and the

- Conductivity of Their Dilute Suspensions” *Journal of Chemical Society Faraday Transition II*, **279**, 1613 (1983).
- [11]. Ohshima, H., “Electrophoresis of soft particles”, *Advances in Colloid and Interface Science*, **62**, 189 (1995).
- [12]. Levine, S., and Neale, G.H., “Prediction of electrokinetic phenomena within multiparticle systems. 1. Electrophoresis and electroosmosis”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **47**, 520 (1974).
- [13]. Kuwabara, S., “The forces experienced by randomly distributed parallel circular cylinders or spheres in a viscous flow at small Reynolds numbers”, *Journal of the Physical Society of Japan*, **14**, 527 (1959).
- [14]. Kozak, M.W., and Davis, E.J., “Electrokinetics of concentrated suspensions and porous-media. 1. Thin electrical double-layers”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **127**, 497 (1989).
- [15]. Kozak, M.W., and Davis, E.J., “Electrokinetics of concentrated suspensions and porous-media. 2. Moderately thick electrical double-layers”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **129**, 166 (1989).
- [16]. Ohshima, H., *J. Colloid Interface Sci.* **188**, 481 (1997).
- [17]. Lee E., Chu, J. W., and Jyh-Ping Hsu, “Electrophoretic mobility of a sphere in a spherical cavity”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **205**, 65 (1998).
- [18]. Lee E., Chu, J. W., and Hsu, J.P., “Electrophoretic mobility of concentrated spherical particles”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **209**, 240 (1999).
- [19]. Lee, E., Yen, F.Y., and Hsu, J.P., *Electrophoresis* **21** 475 (2000)
- [20]. Lee, E., Yen, F.Y., and Hsu, J.P., *J. Chem. Phys.* **112** 6404 (2000)
- [21]. Zydney, A.L., “Boundary effects on the electrophoretic motion of a charged particle in a spherical cavity”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **169**, 476 (1995).

- [22].Morrison, F.A. and Stukel, J.J., “Electrophoresis of an insulating sphere normal to a conducting plane”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **33**, 88 (1970).
- [23].50. Keh, H.J. and Lien, L.C., “Electrophoresis of a dielectric sphere normal to a large conducting plane”, *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, **20**, 283 (1989).
- [24].Keh, H.J. and Anderson, J.L., “Boundary effects on electrophoretic motion of colloidal spheres”, *Journal of Fluid Mechanics*, **153**, 417 (1985).
- [25].Ennis, J. and Anderson, J.L., “Boundary effects on electrophoretic motion of spherical particles for thick double layers and low zeta potential”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **185**, 497 (1997).
- [26].Feng, J.J. and Wu, W.Y., “Electrophoretic motion of an arbitrary prolate body of revolution toward an infinite conducting wall”, *Journal of Fluid Mechanic*, **264**, 41 (1994).
- [27].Shugai, A.A., Carnie, S.L., Chan Derek Y.C., Anderson, J.L., “Electrophoretic motion of two spherical particles with thick double layers”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **213**, 298 (1997).
- [28].55. Teubner, M., “The motion of charged colloidal particles in electric-fields”, *Journal of chemical physics*, **76**, 5564 (1982).
- [29].Tang Y. P., Chih M. H., Lee, Eric, Hsu, J. P., “Electrophoretic motion of a charge-regulated sphere normal to a plane”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **242**, 121 (2001).
- [30].Chih, M. H., Lee, E., Hsu, J. P., “Electrophoresis of a sphere normal to a plane at arbitrary electrical potential and double layer thickness”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **248**, 383 (2002).
- [31].Chu. J. W., Lin W. H., Lee, E., Hsu, J. P., “Electrophoresis of a sphere in a spherical cavity at arbitrary electrical potentials”, *langmuir* **17**, 6289 (2001)..

- [32]. Craxford SR, Gatty O, McKay HAC, “The theory of electrocapillarity - Part VI
A note on electrophoresis”, *Philosophical Magazine*, **25**, 172 (1937).
- [33]. Booth, F., “Sedimentation potential and velocity of solid spherical particles”,
Journal of Chemical Physics, **22**, 1956, (1954).
- [34]. Levich, V. G., “Physicochemical Hydrodynamics”, Prentice Hall, Chapter IX
(1962).
- [35]. Levine, S. and O’Brien, R.N., “Theory of electrophoresis of charged mercury
drops in aqueous-electrolyte”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **43**,
616 (1973).
- [36]. Ohshima, H., “Electroosmotic velocity in fibrous porous media”, *Journal of
Colloid and Interface Science*, **218**, 535 (1999).
- [37]. Ohshima, H., “A simple expression for the electrophoretic mobility of charged
mercury drops”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **189**, 376 (1997).
- [38]. Baygents, J.C. and Saville, D.A., “Electrophoresis of drops and bubbles”
Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, **87**, 1883 (1991).
- [39]. Baygents, J.C. and Saville, D.A., “Electrophoresis of small particles and fluid
globules in weak electrolytes”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **146**, 9
(1991).
- [40]. Ohshima H., “Electrokinetic phenomena in a concentrated dispersion of mercury
drops”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **218**, 533 (1999).
- [41]. Ohshima H., “Electrophoretic mobility of a liquid drop in a salt-free medium”,
Journal of Colloid and Interface Science, **263**, 333 (2003).
- [42]. Lee, Eric, Kao, J. D., Hsu, J. P., “Electrophoresis of a nonrigid entity in a
spherical cavity”, *Journal of Physical Chemistry B*, **106**, 8790 (2002).
- [43]. Lee, Eric, Hu, J. K., Hsu, J. P., “Electrophoresis of concentrated mercury drops”,
Journal of Colloid and Interface Science, **257**, 250 (2003).

- [44]. Lee, Eric, Fu, C. H., Hsu, J. P., “Electrophoresis of a concentrated dispersion of nonrigid particles”, *Langmuir*, **19**, 3035 (2003).
- [45]. Lee, Eric, Chang, C. J., Hsu, J. P., “Electrophoresis of a concentrated aqueous dispersion of non-Newtonian drops”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **282**, 486 (2005).
- [46]. Bart, E., “Slow unsteady settling of a fluid sphere toward a flat fluid interface”, *Chemical engineering science*, **23**, 193 (1968).
- [47]. Wacholder E. and Weihs D., “Slow motion of a fluid sphere in the vicinity of another sphere or a plane boundary”, *Chemical engineering science*, **27**, 1817 (1972).
- [48]. Grashchenkou, S. I., “The effect of slip on the motion of two droplets and of a droplet close to a plane surface of a liquid”, *Aerosol Science and Technology*, **25**, 101 (1996).
- [49]. Keh, H. J., Chen, S. H., “Thermocapillary motion of a fluid droplet normal to a plane surface”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **137**, 550 (1990).
- [50]. Kasumi, H, Sides, P. J., Anderson, J. L., “Interactions between two bubbles on a hot or cold wall”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **276**, 239 (2004).
- [51]. Happel, J. and Brenner, H. “*Low-Reynolds Number Hydrodynamics.*” Martinus Nijhoff. (1983).
- [52]. Finlayson, B. A., “*Nonlinear Analysis in Chemical Engineering*” , London ; New York : McGraw-Hill International Book Co., c1980.
- [53]. Canuto, C., Hussaini, M. Y., Quarteroni, A. and Zang, T.A., “*Spectral Methods in Fluid Dynamics.*”, Berlin : Springer-Verlag (1988).
- [54]. 池明輝, 「球形膠體粒子垂直於平板之電泳行為」, 中華民國九十一年六月, 博士論文。
- [55]. 羅仕瀚, 「球形液滴對平板之電泳現象」, 中華民國九十四年六月, 碩士論文。

Appendix A

座標系統簡介

A.1 曲線座標系統(Curvilinear coordinate system)

假設一存在空間中的曲線座標系，其三個獨立分量分別是

q_1, q_2, q_3 ，則：

$$q_1 = q_1(u, y, z), \quad q_2 = q_2(u, y, z), \quad q_3 = q_3(u, y, z) \quad (\text{A-1})$$

根據 Happel and Brenner 書中的推導我們可得其微分運算子如下：

A.1.1 梯度運算子(operator of gradient ∇)

$$\nabla = \underline{i}_1 h_1 \frac{\partial}{\partial q_1} + \underline{i}_2 h_2 \frac{\partial}{\partial q_2} + \underline{i}_3 h_3 \frac{\partial}{\partial q_3} \quad (\text{A-2})$$

A.1.2 散度運算子(operator of divergence $\nabla \cdot \underline{v}$)

$$\nabla \cdot \underline{v} = h_1 h_2 h_3 \left[\frac{\partial}{\partial q_1} \left(\frac{v_1}{h_2 h_3} \right) + \frac{\partial}{\partial q_2} \left(\frac{v_2}{h_3 h_1} \right) + \frac{\partial}{\partial q_3} \left(\frac{v_3}{h_1 h_2} \right) \right] \quad (\text{A-3})$$

A.1.3 旋度運算子(operator of curl $\nabla \times \underline{v}$)

$$\begin{aligned}
\nabla \times \underline{\mathbf{v}} = & \underline{i}_1 h_2 h_3 \left[\frac{\partial}{\partial q_2} \left(\frac{v_3}{h_3} \right) - \frac{\partial}{\partial q_3} \left(\frac{v_2}{h_2} \right) \right] \\
& + \underline{i}_2 h_3 h_1 \left[\frac{\partial}{\partial q_3} \left(\frac{v_1}{h_1} \right) - \frac{\partial}{\partial q_1} \left(\frac{v_3}{h_3} \right) \right] \\
& + \underline{i}_3 h_1 h_2 \left[\frac{\partial}{\partial q_1} \left(\frac{v_2}{h_2} \right) - \frac{\partial}{\partial q_2} \left(\frac{v_1}{h_1} \right) \right]
\end{aligned} \tag{A-4}$$

或者可表示成：

$$\nabla \times \underline{\mathbf{v}} = h_1 h_2 h_3 \begin{vmatrix} \underline{i}_1 & \underline{i}_2 & \underline{i}_3 \\ \frac{1}{h_1} & \frac{1}{h_2} & \frac{1}{h_3} \\ \frac{\partial}{\partial q_1} & \frac{\partial}{\partial q_2} & \frac{\partial}{\partial q_3} \\ \frac{v_1}{h_1} & \frac{v_2}{h_2} & \frac{v_3}{h_3} \end{vmatrix} \tag{A-5}$$

A.1.4 拉普拉斯運算子(operator of Laplace ∇^2)

$$\nabla^2 = h_1 h_2 h_3 \left[\frac{\partial}{\partial q_1} \left(\frac{h_1}{h_2 h_3} \frac{\partial}{\partial q_1} \right) + \frac{\partial}{\partial q_2} \left(\frac{h_2}{h_3 h_1} \frac{\partial}{\partial q_2} \right) + \frac{\partial}{\partial q_3} \left(\frac{h_3}{h_1 h_2} \frac{\partial}{\partial q_3} \right) \right] \tag{A-6}$$

A.1.5 E^2 運算子(operator of E^2)

$$E^2 = \omega h_1 h_2 \left[\frac{\partial}{\partial q_1} \left(\frac{1}{\omega} \frac{h_1}{h_2} \frac{\partial}{\partial q_1} \right) + \frac{\partial}{\partial q_2} \left(\frac{1}{\omega} \frac{h_2}{h_1} \frac{\partial}{\partial q_2} \right) \right] \tag{A-7}$$

其中 $\omega \equiv \frac{1}{h_3}$ 為軸對稱系統中任意位置與對稱軸之水平距離。

A.2 旋轉座標系統(Coordinate system of revolution)

考慮任意旋轉座標(q_1, q_2, q_3)與圓柱座標系統(z, ρ, φ)的對應關係，則

$$z = z(q_1, q_2), \quad \rho = \rho(q_1, q_2), \quad \varphi = q_3 \quad (\text{A-8})$$

對應到直角座標系統則有以下的關係

$$u = \rho \cos \varphi, \quad y = \rho \sin \varphi \quad (\text{A-9})$$

因此吾人所考慮的座標系統與直角座標的關係如下

$$u = \rho(q_1, q_2) \cos q_3, \quad y = \rho(q_1, q_2) \sin q_3, \quad z = z(q_1, q_2) \quad (\text{A-10})$$

本研究中所使用的雙球座標系統即屬於此類，以下將對雙球座標系統作介紹。

A.3 雙球座標系統 (ξ, η, φ)

若吾人考慮在上 yz 平面上有兩組相互正交之圓，若其中一圓的 $\eta = \text{constant}$ ，則此一圓之兩極分別座落在 $z = \pm c$ 的位置，而另一圓的圓心則落於 ρ 軸上。

我們可以將此一關係式寫成

$$z = c \frac{\sinh \eta}{\cosh \eta - \cos \xi} \quad (\text{A-11})$$

$$\rho = c \frac{\sin \xi}{\cosh \eta - \cos \xi} \quad (\text{A-12})$$

$$r = (\rho^2 + z^2)^{1/2} = c \left(\frac{\cosh \eta + \cos \xi}{\cosh \eta - \cos \xi} \right)^{1/2} \quad (\text{A-13})$$

若將此一座標系以 z 軸為軸心旋轉 2π ，則此一系統即可表示成一雙球座標，其關係式為：

$$z = c \frac{\sinh \eta}{\cosh \eta - \cos \xi} \quad (\text{A-14})$$

$$y = c \frac{\sin \xi \cos \varphi}{\cosh \eta - \cos \xi} \quad (\text{A-15})$$

$$u = c \frac{\sin \xi \sin \varphi}{\cosh \eta - \cos \xi} \quad (\text{A-16})$$

其中 η 的範圍為 $+\infty$ 到 $-\infty$ ，當 $\eta > 0$ 時則表示其相關之圓在 uy 平面之上方，若為負值則表示其相關之圓在 uy 平面之下方。而 ξ 之值的範圍為 0 到 π ， φ 值的範圍為 0 到 2π 。

在雙球座標下各方向的尺度因子如下：

$$h_\xi = h_\eta = \frac{\cosh \eta - \cos \xi}{c} = \frac{x}{c} \quad (\text{A-17})$$

$$h_\varphi = \frac{\cosh \eta - \cos \xi}{c \sin \xi} = \frac{x}{c \sin \xi} \quad (\text{A-18})$$

$$\text{其中 } x = \cosh \eta - \cos \xi \quad (\text{A-19})$$

將上述的尺度因子代入(A-2)式~(A-7)式，則我們可得軸對稱系統在雙球座標下的微分運算子：

A.3.1 梯度運算子(operator of gradient ∇)

$$\nabla = i_\xi \frac{x}{c} \frac{\partial}{\partial \xi} + i_\eta \frac{x}{c} \frac{\partial}{\partial \eta} \quad (\text{A-20})$$

A.3.2 散度運算子(operator of divergence $\nabla \cdot \underline{y}$)

$$\nabla \cdot \underline{v} = \frac{x^3}{c^3 \sin \xi} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{c^2 \sin \xi}{x^2} v_\xi \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{c^2 \sin \xi}{x^2} v_\eta \right) \right] \quad (\text{A-21})$$

A.3.3 旋度運算子(operator of curl $\nabla \cdot \underline{v}$)

$$\nabla \cdot \underline{v} = i_\phi \frac{x^2}{c^2} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{c v_\eta}{x} \right) - \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{c v_\xi}{x} \right) \right] \quad (\text{A-22})$$

或是可表示成

$$\nabla \times \underline{v} = \frac{x^3}{c^3 \sin \xi} \begin{vmatrix} \underline{i}_\xi & \underline{i}_\eta & \underline{i}_\phi \\ h_\xi & h_\eta & h_\phi \\ \frac{\partial}{\partial \xi} & \frac{\partial}{\partial \eta} & 0 \\ \frac{c v_\xi}{x} & \frac{c v_\eta}{x} & 0 \end{vmatrix} \quad (\text{A-23})$$

A.3.4 拉普拉司運算子(operator of Laplace ∇^2)

$$\begin{aligned} \nabla^2 &= \frac{x^3}{c^3 \sin \xi} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{c \sin \xi}{x} \frac{\partial}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{c \sin \xi}{x} \frac{\partial}{\partial \eta} \right) \right] \\ &= \frac{x^2}{c^2} \left[\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} + \frac{\cos \xi \cosh \eta - 1}{x \sin \xi} \frac{\partial}{\partial \xi} - \frac{\sinh \eta}{x} \frac{\partial}{\partial \eta} \right] \end{aligned} \quad (\text{A-24})$$

A.3.5 E^2 運算子(operator of E^2)

$$E^2 = \frac{x^2}{c^2} \left[\frac{\partial^2}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{1 - \cos \xi \cosh \eta}{x \sin \xi} \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\sinh \eta}{x} \frac{\partial}{\partial \eta} \right] \quad (\text{A-25})$$

其中在雙球座標系統下 $\varpi = \frac{1}{h_3} = \frac{c \sin \xi}{x}$ 。

Appendix B

流場方程式相關推導

關於流場主控方程式可從不可壓縮流體的 equation of continuity 和 equation of motion 推導起。假設系統處於擬穩態以及緩流(creeping flow)可忽略對流項，可得：

$$\nabla \mu \cdot \underline{\dot{\gamma}} + \mu \nabla \cdot \underline{\dot{\gamma}} - \nabla P - \rho \nabla \phi = \underline{0} \quad (\text{B-1})$$

注意(B-1)式中的黏度項 μ 並非常數，為 $\dot{\gamma}$ 的函數。根據 BSL 2nd. P.822 (A.4-22) 式，可知：

$$\nabla^2 \underline{v} = \nabla \cdot (\underline{\nabla v}) = (\nabla(\nabla \cdot \underline{v})) - (\nabla \times (\nabla \times \underline{v})) = -(\nabla \times (\nabla \times \underline{v}))$$

$$\text{故 } \nabla \cdot \underline{\dot{\gamma}} = -(\nabla \times (\nabla \times \underline{v})) \quad (\text{B-2})$$

將(B-2)式代入(B-1)式，可得：

$$\nabla \underline{\underline{\mu}} \cdot \underline{\underline{\dot{\gamma}}} - \underline{\underline{\mu}} (\nabla \times (\nabla \times \underline{\underline{v}})) - \nabla P - \rho \nabla \phi = \underline{\underline{0}} \quad (\text{B-3})$$

再將(B-3)式等號兩邊同取 curl，以消去壓力項 $-\nabla P$

($\because \nabla \times (-\nabla p) = 0$)，可得：

$$\nabla \times (\nabla \underline{\underline{\mu}} \cdot \underline{\underline{\dot{\gamma}}}) - \nabla \times [\underline{\underline{\mu}} (\nabla \times (\nabla \times \underline{\underline{v}}))] - \nabla \times (\rho \nabla \phi) = \underline{\underline{0}} \quad (\text{B-4})$$

經過整理，可得：

$$\nabla \times (\nabla \underline{\underline{\mu}} \cdot \underline{\underline{\dot{\gamma}}}) - [\nabla \underline{\underline{\mu}} \times (\nabla \times (\nabla \times \underline{\underline{v}}))] - \underline{\underline{\mu}} [\nabla \times (\nabla \times (\nabla \times \underline{\underline{v}}))] = \nabla \times (\rho \nabla \phi) \quad (\text{B-5})$$

B.1 (B-5)式 LHS 第一項

$$\begin{aligned} \nabla \underline{\underline{\mu}} \cdot \underline{\underline{\dot{\gamma}}} &= \sum_j \underline{\underline{i}}_j (\nabla \underline{\underline{\mu}})_j \cdot \sum_k \sum_l \underline{\underline{i}}_k \underline{\underline{i}}_l \dot{\gamma}_{lk} \\ &= \sum_j \sum_k \sum_l (\underline{\underline{i}}_j \cdot \underline{\underline{i}}_k) \underline{\underline{i}}_l (\nabla \underline{\underline{\mu}})_j \dot{\gamma}_{kl} \\ &= \sum_l \underline{\underline{i}}_l \sum_j (\nabla \underline{\underline{\mu}})_j \dot{\gamma}_{jl} \end{aligned} \quad (\text{B-6})$$

考慮軸對稱系統 $v_\phi = 0$ 、 $\frac{\partial}{\partial \phi} = 0$ ，在雙球座標下將(B-6)式展開，可得：

$$\nabla \underline{\underline{\mu}} \cdot \underline{\underline{\dot{\gamma}}} = \underline{\underline{i}}_\xi \left(\frac{\partial \underline{\underline{\mu}}}{\partial \xi} \dot{\gamma}_{\xi\xi} + \frac{\partial \underline{\underline{\mu}}}{\partial \eta} \dot{\gamma}_{\eta\xi} \right) + \underline{\underline{i}}_\eta \left(\frac{\partial \underline{\underline{\mu}}}{\partial \xi} \dot{\gamma}_{\xi\eta} + \frac{\partial \underline{\underline{\mu}}}{\partial \eta} \dot{\gamma}_{\eta\eta} \right) \quad (\text{B-7})$$

將(B-7)式取 curl，就可得到 LHS 第一項

$$\begin{aligned}
\nabla \times (\nabla \mu \cdot \dot{\gamma}) &= \frac{x^3}{c^3 \sin \xi} \begin{vmatrix} \frac{c}{x} i_\xi & \frac{c}{x} i_\eta & \frac{c \sin \xi}{x} i_\varphi \\ \frac{\partial}{\partial \xi} & \frac{\partial}{\partial \eta} & \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \left(\frac{\partial \mu}{\partial \xi} \dot{\gamma}_{\xi\xi} + \frac{\partial \mu}{\partial \eta} \dot{\gamma}_{\eta\xi} \right) & \left(\frac{\partial \mu}{\partial \xi} \dot{\gamma}_{\xi\eta} + \frac{\partial \mu}{\partial \eta} \dot{\gamma}_{\eta\eta} \right) & 0 \end{vmatrix} \\
&= i_\varphi \frac{x^2}{c^2} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial \mu}{\partial \xi} \dot{\gamma}_{\xi\eta} + \frac{\partial \mu}{\partial \eta} \dot{\gamma}_{\eta\eta} \right) - \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{\partial \mu}{\partial \xi} \dot{\gamma}_{\xi\xi} + \frac{\partial \mu}{\partial \eta} \dot{\gamma}_{\eta\xi} \right) \right] \\
&= i_\varphi \frac{x^2}{c^2} \left[\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial \xi^2} \dot{\gamma}_{\xi\eta} + \frac{\partial \mu}{\partial \xi} \frac{\partial \dot{\gamma}_{\xi\eta}}{\partial \xi} + \frac{\partial^2 \mu}{\partial \xi \partial \eta} \dot{\gamma}_{\eta\eta} + \frac{\partial \mu}{\partial \eta} \frac{\partial \dot{\gamma}_{\eta\eta}}{\partial \xi} \right) \right. \\
&\quad \left. - \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial \eta \partial \xi} \dot{\gamma}_{\xi\xi} + \frac{\partial \mu}{\partial \xi} \frac{\partial \dot{\gamma}_{\xi\xi}}{\partial \eta} + \frac{\partial^2 \mu}{\partial \eta^2} \dot{\gamma}_{\eta\xi} + \frac{\partial \mu}{\partial \eta} \frac{\partial \dot{\gamma}_{\eta\xi}}{\partial \eta} \right) \right]
\end{aligned}$$

(B-8)

B.2 (B-5)式 LHS 第二項

$$\begin{aligned}
\nabla \times \underline{v} &= \frac{x^3}{c^3 \sin \xi} \begin{vmatrix} \frac{c}{x} i_\xi & \frac{c}{x} i_\eta & \frac{c \sin \xi}{x} i_\varphi \\ \frac{\partial}{\partial \xi} & \frac{\partial}{\partial \eta} & \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \frac{c}{x} v_\xi & \frac{c}{x} v_\eta & 0 \end{vmatrix} \\
&= i_\varphi \frac{x^2}{c^2} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{c}{x} v_\eta \right) - \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{c}{x} v_\xi \right) \right]
\end{aligned}$$

(B-9)

根據在一個旋轉座標系統 (q_1, q_2, φ) ，下流線函數定義：

$$v_1 = -\frac{h_2}{\varpi} \frac{\partial \psi}{\partial q_2}, \quad v_2 = \frac{h_1}{\varpi} \frac{\partial \psi}{\partial q_1} \quad (\text{B-10})$$

在雙球座標下將各尺度因子代入，可表示為：

$$v_{\xi} = -\frac{\frac{x}{c} \frac{\partial \psi}{\partial \eta}}{c \sin \xi} = \frac{-x^2}{c^2 \sin \xi} \frac{\partial \psi}{\partial \eta} \quad (\text{B-11})$$

$$v_{\eta} = \frac{\frac{x}{c} \frac{\partial \psi}{\partial \xi}}{c \sin \xi} = \frac{x^2}{c^2 \sin \xi} \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \quad (\text{B-12})$$

其中 $x = \cosh \eta - \cos \xi$

將(B-11)式、(B-12)式代入(B-10)式，可得：

$$\begin{aligned} \nabla \times \underline{v} &= i_{\varphi} \frac{x^2}{c^2} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{x}{c \sin \xi} \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{x}{c \sin \xi} \frac{\partial \psi}{\partial \eta} \right) \right] \\ &= i_{\varphi} \frac{x^2}{c^2} \left[\frac{x}{c \sin \xi} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} + \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{x}{c \sin \xi} \right) + \frac{x}{c \sin \xi} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \eta^2} + \frac{\partial \psi}{\partial \eta} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{x}{c \sin \xi} \right) \right] \\ &= i_{\varphi} \frac{x^2}{c^2} \left[\frac{x}{c \sin \xi} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} + \frac{1}{c} \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \left(\frac{\sin^2 \xi - \cos \xi (\cosh \eta - \cos \xi)}{\sin^2 \xi} \right) + \frac{x}{c \sin \xi} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \eta^2} + \frac{1}{c} \frac{\partial \psi}{\partial \eta} \left(\frac{\sin \eta \sin \xi}{\sin^2 \xi} \right) \right] \\ &= i_{\varphi} \frac{x^3}{c^3 \sin \xi} \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \eta^2} + \frac{1 - \cos \xi \cosh \eta}{x \sin \xi} \frac{\partial \psi}{\partial \xi} + \frac{\sin \eta}{x} \frac{\partial \psi}{\partial \eta} \right] = i_{\varphi} \frac{1}{\varpi} E^2 \psi \end{aligned}$$

(B-13)

$$\begin{aligned} \nabla \times (\nabla \times \underline{v}) &= \frac{x^3}{c^3 \sin \xi} \begin{vmatrix} \frac{c}{x} i_{\xi} & \frac{c}{x} i_{\eta} & \frac{c \sin \xi}{x} i_{\varphi} \\ \frac{\partial}{\partial \xi} & \frac{\partial}{\partial \eta} & \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ 0 & 0 & \frac{c \sin \xi}{x} \frac{1}{\varpi} E^2 \psi \end{vmatrix} \\ &= \frac{x^3}{c^3 \sin \xi} \left[i_{\xi} \frac{c}{x} \frac{\partial (E^2 \psi)}{\partial \eta} - i_{\eta} \frac{c}{x} \frac{\partial (E^2 \psi)}{\partial \xi} \right] \end{aligned}$$

$$= i_{\xi} \frac{x^2}{c^2 \sin \xi} \frac{\partial(E^2 \psi)}{\partial \eta} - i_{\eta} \frac{x^2}{c^2 \sin \xi} \frac{\partial(E^2 \psi)}{\partial \xi} \quad (\text{B-14})$$

$$\begin{aligned} \nabla \mu \times (\nabla \times (\nabla \times \underline{v})) &= \begin{vmatrix} i_{\xi} & i_{\eta} & i_{\varphi} \\ \frac{x \partial \mu}{c \partial \xi} & \frac{x \partial \mu}{c \partial \eta} & 0 \\ \frac{x^2}{c^2 \sin \xi} \frac{\partial(E^2 \psi)}{\partial \eta} & -\frac{x^2}{c^2 \sin \xi} \frac{\partial(E^2 \psi)}{\partial \xi} & 0 \end{vmatrix} \\ &= i_{\varphi} \left[-\frac{x^3}{c^3 \sin \xi} \frac{\partial \mu}{\partial \xi} \frac{\partial(E^2 \psi)}{\partial \xi} - \frac{x^3}{c^3 \sin \xi} \frac{\partial \mu}{\partial \eta} \frac{\partial(E^2 \psi)}{\partial \eta} \right] \\ &= -i_{\varphi} \frac{x^3}{c^3 \sin \xi} \left[\frac{\partial \mu}{\partial \xi} \frac{\partial(E^2 \psi)}{\partial \xi} + \frac{\partial \mu}{\partial \eta} \frac{\partial(E^2 \psi)}{\partial \eta} \right] \end{aligned} \quad (\text{B-15})$$

B.3 (B-5)式 LHS 第三項

$$\begin{aligned} \nabla \times (\nabla \times \underline{v}) &= \frac{x^3}{c^3 \sin \xi} \begin{vmatrix} \frac{c}{x} i_{\xi} & \frac{c}{x} i_{\eta} & \frac{c \sin \xi}{x} i_{\varphi} \\ \frac{\partial}{\partial \xi} & \frac{\partial}{\partial \eta} & \frac{\partial \varphi}{\partial \eta} \\ 0 & 0 & \frac{c \sin \xi}{x} \frac{1}{\varpi} E^2 \psi \end{vmatrix} \\ &= i_{\xi} \frac{x^2}{c^2 \sin \xi} \frac{\partial(E^2 \psi)}{\partial \eta} - i_{\eta} \frac{x^2}{c^2 \sin \xi} \frac{\partial(E^2 \psi)}{\partial \xi} \end{aligned} \quad (\text{B-16})$$

$$\begin{aligned} \nabla \times [\nabla \times (\nabla \times \underline{v})] &= \frac{x^3}{c^3 \sin \xi} \begin{vmatrix} \frac{c}{x} i_{\xi} & \frac{c}{x} i_{\eta} & \frac{c \sin \xi}{x} i_{\varphi} \\ \frac{\partial}{\partial \xi} & \frac{\partial}{\partial \eta} & \frac{\partial \varphi}{\partial \eta} \\ \frac{x^2}{c^2 \sin \xi} \frac{\partial(E^2 \psi)}{\partial \eta} & -\frac{x^2}{c^2 \sin \xi} \frac{\partial(E^2 \psi)}{\partial \xi} & 0 \end{vmatrix} \\ &= -i_{\varphi} \frac{x^2}{c^2} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{x^2}{c^2 \sin \xi} \frac{\partial(E^2 \psi)}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{x^2}{c^2 \sin \xi} \frac{\partial(E^2 \psi)}{\partial \eta} \right) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= -i_\varphi \frac{x^3}{c^3 \sin \zeta} \left[\frac{\partial^2 (E^2 \psi)}{\partial \zeta^2} + \frac{\partial^2 (E^2 \psi)}{\partial \eta^2} + \frac{1 - \cos \zeta \cosh \eta}{x \sin \zeta} \frac{\partial (E^2 \psi)}{\partial \zeta} + \frac{\sin \eta}{x} \frac{\partial (E^2 \psi)}{\partial \eta} \right] \\
&= -i_\varphi \frac{x}{c \sin \zeta} E^2 (E^2 \psi) = -i_\varphi \frac{1}{\varpi} E^4 \psi
\end{aligned} \tag{B-17}$$

$$\therefore \mu [\nabla \times (\nabla \times (\nabla \times \underline{v}))] = -i_\varphi \frac{\mu}{\varpi} E^4 \psi \tag{B-18}$$

B.4 (B-5)式 LHS 第四項

$$\nabla \times (\rho \nabla \phi) = (\nabla \rho) \times (\nabla \phi) + \rho [\nabla \times (\nabla \phi)] \tag{B-19}$$

其中：

$$\nabla \phi = i_\zeta \frac{x}{c} \frac{\partial \phi}{\partial \zeta} + i_\eta \frac{x}{c} \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \tag{B-20}$$

$$\nabla \rho = i_\zeta \frac{x}{c} \frac{\partial \rho}{\partial \zeta} + i_\eta \frac{x}{c} \frac{\partial \rho}{\partial \eta} \tag{B-21}$$

將(B-21)式代入(B-19)式，可得：

$$\begin{aligned}
\nabla \times (\nabla \phi) &= \frac{x^3}{c^3 \sin \zeta} \begin{vmatrix} \frac{c}{x} i_\zeta & \frac{c}{x} i_\eta & \frac{c \sin \zeta}{x} i_\varphi \\ \frac{\partial}{\partial \zeta} & \frac{\partial}{\partial \eta} & \frac{\partial}{\partial \phi} \\ \frac{c}{x} \left(\frac{x}{c} \frac{\partial \phi}{\partial \zeta} \right) & \frac{c}{x} \left(\frac{x}{c} \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right) & 0 \end{vmatrix} \\
&= i_\varphi \frac{x^2}{c^2} \left[\frac{\partial}{\partial \zeta} \left(\frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right) - \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{\partial \phi}{\partial \zeta} \right) \right] = 0
\end{aligned} \tag{B-22}$$

$$\begin{aligned}
(\nabla\rho)\times(\nabla\phi) &= \begin{vmatrix} \underline{i}_\xi & \underline{i}_\eta & \underline{i}_\phi \\ x \frac{\partial\rho}{\partial\xi} & x \frac{\partial\rho}{\partial\eta} & 0 \\ x \frac{\partial\phi}{\partial\xi} & x \frac{\partial\phi}{\partial\eta} & 0 \end{vmatrix} \\
&= \underline{i}_\phi \left(\frac{x^2}{c^2} \frac{\partial\rho}{\partial\xi} \frac{\partial\phi}{\partial\eta} - \frac{x^2}{c^2} \frac{\partial\rho}{\partial\eta} \frac{\partial\phi}{\partial\xi} \right) \\
&= \underline{i}_\phi \frac{x^2}{c^2} \left(\frac{\partial\rho}{\partial\xi} \frac{\partial\phi}{\partial\eta} - \frac{\partial\rho}{\partial\eta} \frac{\partial\phi}{\partial\xi} \right)
\end{aligned} \tag{B-23}$$

Appendix C

力積分相關推導

作用於粒子表面的力主要可以分成電力(electric force)與流體拖曳力(hydraulic force)，以下將分別敘述粒子所受到的電力與流體拖曳力：

C.1 電力表示式

粒子所受的電力可表示為：

$$F_{Ez} = \int_S \sigma (-\nabla\phi)_s \delta S \quad (C-1)$$

$\sigma(-\nabla\phi)_s$ 為膠體粒子單位面積所受的電力，而 σ 指的試膠體粒子表面電荷密度， $(-\nabla\phi)_s$ 為粒子表面的電場， σ 並可藉由 Gauss's law (電通量守衡) 表示成：

$$\int_S \varepsilon (\underline{E} \cdot \underline{n}) \delta S = \int_S \sigma \delta S \quad (C-2)$$

因此

$$\sigma = -\varepsilon (\nabla\phi \cdot \underline{n})_s \quad (C-3)$$

\underline{n} 為粒子表面的垂直(normal)方向向量。

$$\text{而表面單位面積表示: } \delta S = 2\pi\omega\delta \quad (C-4)$$

又因外加電場為 z 方向，所以粒子所受之電力向量合亦為 z 方向，由此可得：

$$\begin{aligned}
F_{Ez} &= \int_S \sigma (-\nabla \phi)_s \cdot \underline{i}_z \delta S \\
&= \int_S \varepsilon (\nabla \phi \cdot \underline{n})_s (-\nabla \phi \cdot \underline{i}_z)_s \delta S \\
&= 2\pi \int_S \varpi \varepsilon (\nabla \phi \cdot \underline{n})_s (-\nabla \phi \cdot \underline{i}_z)_s \delta s
\end{aligned} \tag{C-5}$$

(C-5)式即為粒子所受之電力。

C.2 雙球座標下電力表示式

由前述 Appendix A，得知：

$$z = c \frac{\sinh \eta}{\cosh \eta - \cos \xi} \tag{A-14}$$

$$y = c \frac{\sin \xi \cos \varphi}{\cosh \eta - \cos \xi} \tag{A-15}$$

所以可以得到：

$$\frac{\partial z}{\partial s} = \frac{\partial z}{\partial \xi} = -\frac{c}{x^2} (\sin \xi \sinh \eta) \tag{C-6}$$

$$\frac{\partial z}{\partial n} = \frac{\partial z}{\partial \eta} = \frac{c}{x^2} (1 - \cos \xi \cosh \eta) \tag{C-7}$$

$$\underline{i}_z = -\underline{i}_\xi \frac{c}{x^2} (\sin \xi \sinh \eta) + \underline{i}_\eta \frac{c}{x^2} (1 - \cos \xi \cosh \eta) \tag{C-8}$$

考慮軸對稱系統，在雙球座標下：

$$\delta S = 2\pi \varpi \delta s = 2\pi \frac{c^2}{x^2} \sin \xi d\xi \tag{C-9}$$

$$\nabla \phi \cdot \underline{n} = \nabla \phi \cdot \underline{i}_\eta = \frac{x}{c} \left(\underline{i}_\eta \frac{\partial \phi}{\partial \eta} + \underline{i}_\xi \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right) \cdot \underline{i}_\eta = -\frac{x}{c} \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \quad (\text{C-10})$$

$$\begin{aligned} -\nabla \phi \cdot \underline{i}_z &= \frac{x}{c} \left(\underline{i}_\eta \frac{\partial \phi}{\partial \eta} + \underline{i}_\xi \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right) \cdot \underline{i}_z \\ &= \frac{x}{c} \left(\underline{i}_\eta \frac{\partial \phi}{\partial \eta} + \underline{i}_\xi \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right) \cdot \left[-\underline{i}_\xi \frac{c}{x^2} (\sin \xi \sinh \eta) + \underline{i}_\eta \frac{c}{x^2} (1 - \cos \xi \cosh \eta) \right] \\ &= \frac{1 - \cosh \eta \cos \xi}{c} \frac{\partial \phi}{\partial \eta} - \frac{\sinh \eta \sin \xi}{c} \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \end{aligned} \quad (\text{C-11})$$

將(C-9)至(C-11)式代入(C-2)式，經過推導整理，並將其無因次化之：

$$F_{Ez}^* = -2\pi \int_0^\pi \left[\frac{\sin \xi}{x} \frac{\partial \phi^*}{\partial \eta} \left((1 - \cos \xi \cosh \eta) \frac{\partial \phi^*}{\partial \eta} - \sin \xi \sinh \eta \frac{\partial \phi^*}{\partial \xi} \right) \right] d\xi \quad (\text{C-12})$$

C.3 流體拖曳力

根據 Happel and Brenner P.114 (4-14.11)式，作用在一個

旋轉體表面上的力可以表示為：

$$F_{Dz} = \int_S \underline{\Pi}_z \cdot dS = \int_S \underline{\Pi}_z \cdot \underline{n} dS = \int_S \Pi_{zn} dS = \int_S \Pi_{nz} dS \quad (\text{C-13})$$

其中 \underline{n} 與 dS 定義同前 C.1 所述， $\underline{\Pi}$ 為 total stress tensor，

Π_{nz} 為 the component of the stress vector in the positive z direction。又 total stress

tensor 與壓力及 shear stress tensor 之關係可以下式表示：

$$\underline{\underline{\Pi}} = -p\underline{\underline{I}} - \underline{\underline{\tau}} \quad (\text{C-14})$$

其中 $\underline{\underline{I}}$ 為 unit tensor。

又

$$\Pi_{nz} = \underline{\underline{\Pi}}_n \cdot \underline{i}_z = (\underline{\underline{\Pi}} \cdot \underline{n}) \cdot \underline{i}_z \quad (\text{C-15})$$

stress vector 在 z 方向上的投影則是：

$$\begin{aligned} \Pi_{nz} &= \underline{\underline{\Pi}}_n \cdot \underline{i}_z = -(\underline{n} \cdot \underline{i}_z)p - 2\mu(\underline{i}_z \cdot \nabla) \left(\frac{1}{\varpi} \frac{\partial \psi}{\partial s} \right) + (\underline{s} \cdot \underline{i}_z) \mu \frac{1}{\varpi} E^2 \psi \\ &= -p \frac{\partial \varpi}{\partial s} - 2\mu \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{\varpi} \frac{\partial \psi}{\partial s} \right) - \mu \frac{1}{\varpi} \frac{\partial \varpi}{\partial n} E^2 \psi \\ &= -\frac{1}{2\varpi} \left[\frac{\partial}{\partial s} (\varpi^2 p) - \varpi^2 \frac{\partial p}{\partial s} \right] - 2\mu \frac{1}{\varpi} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial \psi}{\partial s} \right) - \mu \frac{1}{\varpi} \frac{\partial \varpi}{\partial n} E^2 \psi \end{aligned} \quad (\text{C-16})$$

將(C-4)、(C-16)式代入(C-13)式，則：

$$F_{Dz} = -\pi \int_s \frac{\partial}{\partial s} (\varpi^2 p) \delta s + \pi \int_s \varpi^2 \frac{\partial p}{\partial s} \delta s - 4\pi \int_s \mu \frac{\partial}{\partial s} (\varpi v_\sigma) \delta s - 2\pi \int_s \mu \frac{\partial \varpi}{\partial n} E^2 \psi \delta s \quad (\text{C-17})$$

因為本研究所考慮的外部流體為非牛頓流體，流體黏度 μ 不為常數，為空間位置的函數，所以不可將 μ 提出於積分的外面。

另外，對於一個球體而言，在南北兩極的時候 $\varpi = 0$ ，上(C-17)式中的第一項的積分值為零，因此可以得到非牛頓流體力積分的表示式為：

$$F_{Dz} = \pi \int_s \varpi^2 \frac{\partial p}{\partial s} \delta s - 4\pi \int_s \mu \frac{\partial}{\partial s} (\varpi v_\varpi) \delta s - 2\pi \int_s \mu \frac{\partial \varpi}{\partial n} E^2 \psi \delta s \quad (\text{C-18})$$

(C-17)式中尚有一個問題沒有解決，由於吾人引入流線函數化簡

動量守恆方程式，壓力變成隱函，因此吾人必須將壓力轉換成流線函數。由第二章所提到的動量守恆方程式(2-18)式經過移項：

$$\nabla P = -\nabla \cdot \underline{\underline{\tau}} - \rho \nabla \phi \quad (\text{C-19})$$

其中：

$$\nabla P = \underline{i}_s h_s \frac{\partial P}{\partial s} + \underline{i}_n h_n \frac{\partial P}{\partial n} \quad (\text{C-20})$$

$$\rho \nabla \phi = \underline{i}_s h_s \rho \frac{\partial \phi}{\partial s} + \underline{i}_n h_n \rho \frac{\partial \phi}{\partial n} \quad (\text{C-21})$$

將(C-19)式展開，可得：

$$\frac{\partial p}{\partial n} = -\frac{1}{h_n} (\nabla \cdot \underline{\underline{\tau}})_n - \rho \frac{\partial \phi}{\partial n} \quad (\text{C-22})$$

$$\frac{\partial p}{\partial s} = -\frac{1}{h_s} (\nabla \cdot \underline{\underline{\tau}})_s - \rho \frac{\partial \phi}{\partial s} \quad (\text{C-23})$$

根據 Happel and Brenner P.100 (4-4.5)式以及 P.503 (A-14.8)式，可得：

$$\varpi v_\varpi = \frac{\partial \psi}{\partial z} = \left(h_s^2 \frac{\partial z}{\partial s} \frac{\partial}{\partial s} + h_n^2 \frac{\partial z}{\partial n} \frac{\partial}{\partial n} \right) \psi \quad (\text{C-24})$$

將(C-23)式、(C-24)式代入(C-18)式，可得：

$$\begin{aligned}
 F_{Dz} = & -\pi \int_s \varpi^2 \rho \frac{\partial \phi}{\partial s} \delta s - \pi \int_s \frac{\varpi^2}{h_s} (\nabla \cdot \underline{\tau})_s \delta s - 4\pi \int_s \mu \frac{\partial}{\partial s} \left(h_s^2 \frac{\partial z}{\partial s} \frac{\partial \psi}{\partial s} + h_n^2 \frac{\partial z}{\partial n} \frac{\partial \psi}{\partial n} \right) \delta s \\
 & - 2\pi \int_s \mu \frac{\partial \varpi}{\partial n} E^2 \psi \delta s
 \end{aligned}
 \tag{C-25}$$

(C-25)式即為粒子所受之流體拖曳力。

C.4 雙球座標下拖曳力表示式

由前述 Appendix A 得知，在雙球座標下：

$$\left\{ \begin{aligned}
 & s = \xi, \quad n = \eta \\
 & \varpi = \frac{c \sin \xi}{x} = \frac{c \sin \xi}{\cosh \eta - \cos \xi} \\
 & \delta s = \frac{1}{h_s} dS = \frac{1}{h_\xi} d\xi = \frac{1}{\frac{x}{c}} d\xi = \frac{c}{x} d\xi, \quad \delta n = \frac{1}{h_n} dn = \frac{1}{h_\eta} (-d\eta) = -\frac{1}{\frac{x}{c}} d\eta = -\frac{c}{x} d\eta \\
 & \delta S = 2\pi \varpi \delta s = 2\pi \frac{c \sin \xi}{x} \frac{c}{x} d\xi = 2\pi \frac{c^2}{x^2} \sin \xi d\xi \\
 & \rho = c \frac{\sin \xi}{\cosh \eta - \cos \xi}, \quad z = c \frac{\sinh \eta}{\cosh \eta - \cos \xi}
 \end{aligned} \right.
 \tag{C-26}$$

因此(C-25)式在雙球座標下可表示為：

$$\begin{aligned}
 F_{Dz} = & -\pi \int_0^\pi \varpi^2 \rho \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \delta \xi - \pi \int_0^\pi \frac{\varpi^2}{h_\xi} (\nabla \cdot \underline{\tau})_\xi \delta \xi - 4\pi \int_0^\pi \mu \frac{\partial}{\partial \xi} \left(h_\xi^2 \frac{\partial z}{\partial \xi} \frac{\partial \psi}{\partial \xi} + h_\eta^2 \frac{\partial z}{\partial \eta} \frac{\partial \psi}{\partial \eta} \right) \delta s \\
 & + 2\pi \int_0^\pi \mu \frac{\partial \varpi}{\partial \eta} E^2 \psi \delta \xi
 \end{aligned}
 \tag{C-27}$$

(C-27)式 LHS 第一項：

由前述 Appendix B 得知，在低表面電位下：

$$\rho = -\frac{(1+\alpha)(z_1 e)^2 n_{10}}{k_B T} \phi_1 \quad (\text{B-29})$$

(C-27)式 LHS 第二項：

在雙球座標下 $[\nabla \cdot \tau]_\xi$ 表示式如下：

$$\begin{aligned} [\nabla \cdot \tau]_\xi &= \frac{x}{c} \frac{\partial(\tau_{\xi\xi})}{\partial\xi} - \left(\frac{1-\cos\xi \cosh\eta}{c \sin\xi} + \frac{\sin\xi}{c} \right) \tau_{\xi\xi} + \frac{\sin\xi}{c} \tau_{\eta\eta} + \frac{1-\cos\xi \cosh\eta}{c \sin\xi} \tau_{\varphi\varphi} \\ &\quad + \frac{x}{c} \frac{\partial(\tau_{\xi\eta})}{\partial\eta} - 3 \frac{\sinh\eta}{c} \tau_{\xi\eta} + \frac{x}{c \sin\xi} \frac{\partial(\tau_{\xi\varphi})}{\partial\varphi} \end{aligned} \quad (\text{C-28})$$

考慮軸對稱系統： $\tau_{\xi\varphi} = \tau_{\varphi\xi} = \tau_{\eta\varphi} = \tau_{\varphi\eta} = 0$ ，則：

$$\begin{aligned} [\nabla \cdot \tau]_\xi &= \frac{x}{c} \frac{\partial(\tau_{\xi\xi})}{\partial\xi} - \left(\frac{1-\cos\xi \cosh\eta}{c \sin\xi} + \frac{\sin\xi}{c} \right) \tau_{\xi\xi} + \frac{\sin\xi}{c} \tau_{\eta\eta} + \frac{1-\cos\xi \cosh\eta}{c \sin\xi} \tau_{\varphi\varphi} \\ &\quad + \frac{x}{c} \frac{\partial(\tau_{\xi\eta})}{\partial\eta} - 3 \frac{\sinh\eta}{c} \tau_{\xi\eta} \end{aligned} \quad (\text{C-29})$$

由(2-1)式，得知： $\underline{\underline{\tau}} = -\mu(\dot{\gamma})\underline{\underline{\dot{\gamma}}}$ ，則：

$$\begin{aligned} [\nabla \cdot \tau]_\xi &= \frac{x}{c} \frac{\partial(\mu(\dot{\gamma})\dot{\gamma}_{\xi\xi})}{\partial\xi} - \left(\frac{1-\cos\xi \cosh\eta}{c \sin\xi} + \frac{\sin\xi}{c} \right) (\mu(\dot{\gamma})\dot{\gamma}_{\xi\xi}) + \frac{\sin\xi}{c} (\mu(\dot{\gamma})\dot{\gamma}_{\eta\eta}) + \frac{1-\cos\xi \cosh\eta}{c \sin\xi} (\mu(\dot{\gamma})\dot{\gamma}_{\varphi\varphi}) \\ &\quad + \frac{x}{c} \frac{\partial(\mu(\dot{\gamma})\dot{\gamma}_{\xi\eta})}{\partial\eta} - 3 \frac{\sinh\eta}{c} (\mu(\dot{\gamma})\dot{\gamma}_{\xi\eta}) \end{aligned} \quad (\text{C-30})$$

將(C-26)式中各項以及(B-29)式、(C-30)式代入(C-26)式，經過推導整理，並將其無因次化之：

$$\begin{aligned}
F_{Dz}^* &= (\kappa a)^2 \pi \int_0^\pi \left[\varpi^{*2} \phi_1^* \left(\frac{\partial \phi_1^*}{\partial \xi} + \frac{\partial \phi_2^*}{\partial \xi} \right) \right] d\xi \\
&\quad - \pi \int_0^\pi \left[\begin{aligned} & -\varpi^{*2} \frac{\partial(\mu(\dot{\gamma})\dot{\gamma}_{\xi\xi})}{\partial \xi} + \left(\varpi^* \frac{c^*(1-\cos\xi \cosh\eta)}{x^2} + \varpi^{*2} \frac{\sin\xi}{x} \right) (\mu(\dot{\gamma})\dot{\gamma}_{\xi\xi}) - \varpi^{*2} \frac{\sin\xi}{x} (\mu(\dot{\gamma})\dot{\gamma}_{\eta\eta}) \\ & -\varpi^* \frac{c^*(1-\cos\xi \cosh\eta)}{x^2} (\mu(\dot{\gamma})\dot{\gamma}_{\varphi\varphi}) - \varpi^{*2} \frac{\partial(\dot{\gamma}_{\xi\eta})}{\partial \eta} + \varpi^{*2} \frac{3\sinh\eta}{x} (\mu(\dot{\gamma})\dot{\gamma}_{\xi\eta}) \end{aligned} \right] d\xi \\
&\quad - 4\pi \int_0^\pi \left[\mu(\dot{\gamma}) \left(-\frac{\sin\xi \sinh\eta}{c^*} \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial \xi^2} + \frac{1-\cos\xi \cosh\eta}{c^*} \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial \xi \partial \eta} - \frac{\cos\xi \sinh\eta}{c^*} \frac{\partial \psi^*}{\partial \xi} + \frac{\sin\xi \cosh\eta}{c^*} \frac{\partial \psi^*}{\partial \eta} \right) \right] d\xi \\
&\quad - 2\pi \int_0^\pi \left[\mu(\dot{\gamma}) \left(\varpi^* \frac{\sinh\eta}{x} \right) (E^{*2} \psi^*) \right] d\xi
\end{aligned}$$

(C-31)