

國立臺灣大學工學院化學工程學研究所



博士論文

Department of Chemical Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Doctoral Dissertation

圓柱形孔道內球形帶電粒子在
高分子溶液中
之電泳與電滲透運動

Electrophoretic and Electroosmotic Motion of a Charged Spherical
Particle within a Cylindrical Pore Filled with Polymeric Solution

黃郁棻

Yu-fen Huang

指導教授：李克強 教授

Advisor: Eric Lee, Professor

中華民國 106 年 1 月

January 2017

國立臺灣大學博士學位論文
口試委員會審定書

圓柱形孔道內球形帶電粒子在
高分子溶液中
之電泳與電滲透運動

Electrophoretic and Electroosmotic Motion of a Charged
Spherical Particle within a Cylindrical Pore
Filled with Polymeric Solution

本論文係黃郁棻君 (D98524021) 在國立臺灣大學化學工程學研究所完成之博士學位論文，於民國一百零六年一月四日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員：

李克強 (指導教授)

周正堂

游佳欣

朱智輝

趙玲

系主任、所長

吳紀聖

誌 謝



數十個寒暑如白駒過隙悄悄流逝，幾經更迭的校園景致依然如我第一次踏上椰林大道時那般充滿古樸的學術風采及人文氣息，在校園的每個角落都充滿了珍貴的回憶，如今想來當年情境仍歷歷在目。在多年學術研究的路途上，承蒙恩師李克強教授不吝所學地耐心指導，謹蒙誨教，學生不勝感荷。感謝高分子流力研究室學長、學弟和學妹諸位同窗的砥礪與切磋，使郁荼在研究領域有長足的進步；感謝口試委員的專業指導及建議，讓研究得以更精進；也要感謝服務單位的長官和同事們的照顧及體諒，讓郁荼於在職進修期間得以兼顧學業及工作，在此致上最誠摯的敬意與謝意。

謹將此論文獻給最尊貴的師長和養育我的父母，因為有您們的悉心呵護與諄諄教誨才能造就今天的我，讓郁荼在人生的道路上能夠踏穩腳步，有勇氣探索未知、向前邁進，您們的澤深恩重，郁荼無以為報，惟期能盡己所長，更上層樓，以不負您們對郁荼的期待。

黃郁荼 謹識於國立臺灣大學


中華民國一〇六年一月三十一日

中文摘要



在毛細管電泳及微米/奈米流體的系統中，所採用的介質除了眾所習知的凝膠與水溶液之外，高分子溶液也逐漸被廣泛應用，所採用的流體管道也愈來愈微小化。本研究探討帶電球形粒子於填充高分子溶液的圓柱形管道中之電泳與電滲透運動現象，並以 Debye-Bueche-Brinkman (DBB) 模型來描述高分子水溶液的流體性質。DBB 模型針對線性高分子溶於均勻的溶劑系統，描述高分子溶液的流變學特性，為經過嚴謹推導的非牛頓流體模型。對應的電動力學主控方程式乃由 Debye 及 Bueche 以 Chebyshev 多項式為基礎，採用修正的假性光譜法來進行數值解。

根據數值模擬結果，吾人發現粒子的泳動度因電雙層極化效應而在 κa 等於 1 附近有明顯的下降，特別是在窄管道中。此乃導因於管壁產生額外的侷限效應，而使帶電粒子附近電雙層當中的反離子移動到粒子運動方向之後方，誘發反向電場而阻滯粒子運動。在高分子溶液中，粒子的泳動度低於電解質水溶液，乃因高分子流體中黏滯力對粒子運動的阻礙效應更強。此外，管壁帶電條件下，管道中的電滲透流分布呈現特別的非牛頓特性。不同於牛頓流體中呈現平推流(plug flow) 的分布，在高分子溶液中可明顯觀察到電滲透流的流速分布在管壁附



近出現極大值，且為軸對稱分布。此種軸向變化的速度分布可能對於靠近管壁流動的小分子提供額外的沖提分離機制。本研究突破數學上複雜性的限制，數值模擬結果對於採用高分子溶液為介質的微奈米管道電泳與電滲透現象分析提供良好的理論研究基礎。

關鍵字：電泳、電滲透、電動力學、Debye-Bueche-Brinkman 高分子溶液、電雙層極化效應

Abstract



Electrophoretic and electroosmotic motion of a charged spherical particle within a cylindrical pore filled with a Debye-Bueche-Brinkman (DBB) polymeric solution is investigated theoretically, which is of high relevance in capillary electrophoresis as well as micro- and nanofluidic applications involving polymeric solutions in a micro- or nanopore. The DBB model describes rheological response of a polymeric solution with linear polymer dissolved in a homogeneous solvent. It is a well-known non-Newtonian model in liquid physics based on rigorous theoretical derivations. By Debye and Bueche, corresponding governing fundamental electrokinetic equations are solved numerically with a patched pseudo-spectral method based on Chebyshev polynomials.

We found that the double layer polarization effect reduces the particle mobility severely when the Debye parameter, κa , is around unity, especially in narrow pores. This is attributed to the extra confinement effect from the nearby wall which tends to sweep the predominant counterions within the double layer to the wake of the moving particle, resulting in a motion-detering induced electric field. The electrophoretic mobility in a

polymer solution is smaller than that in an aqueous electrolyte solution in general due to the much stronger viscous drag effect in a polymer solution.

Moreover, electroosmotic flow (EOF) due to a charged pore wall is found to exhibit a highly non-Newtonian behavior. Unlike the corresponding plug-like flow for a Newtonian solution, an axisymmetric flow with a large local maximum in the velocity profile in the region near the pore wall is observed. This radial-varying velocity profile offers a potential extra separation mechanism which favors the elution of smaller particles in general.

The results obtained here provide fundamental understandings and insights of the electrophoresis and electroosmosis phenomena in a cylindrical pore filled with polymeric solution.

Keywords: electrophoresis, electroosmosis, electrokinetics, electric double layer polarization, Debye-Bueche-Brinkman (DBB) polymer solution

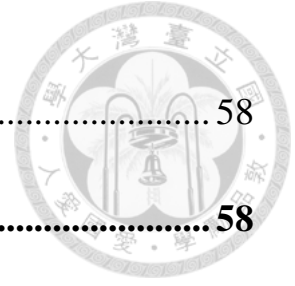
目 錄



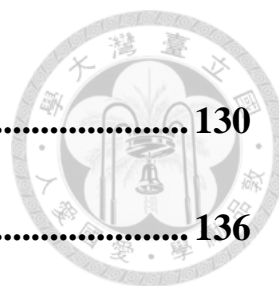
誌 謝	I
中文摘要	I
Abstract	III
目 錄	V
圖 目 錄	IX
表 目 錄	XIII
第一章 緒論	1
1.1 膠體懸浮液系統	1
1.2 膠體電動力學現象及文獻回顧	5
1.2.1 電雙層理論及膠體電動力學應用	5
1.2.2 電泳現象應用及相關文獻	8
1.2.3 電滲透流現象及相關文獻	12
1.3 粒子於微流道中電動力學相關應用	16
1.3.1 毛細管電泳技術發展進程	16
1.3.2 毛細管電泳裝置及電動力學效應	18
1.3.3 微流道電泳之待測物分離模式及篩分介質	23



1.3.4	微流道電泳中不同介質之篩分機制.....	27
1.4	粒子在微流道電泳現象理論研究回顧.....	35
1.4.1	微流道中電泳遷移的作用力理論分析.....	35
1.4.2	粒子在微流道中電泳遷移現象相關研究文獻.....	36
第二章	理論分析.....	41
2.1	系統描述.....	41
2.2	主控方程式.....	43
2.2.1	電位方程式.....	43
2.2.2	離子守恆式.....	43
2.2.3	流場方程式.....	44
2.3	平衡態與擾動態.....	47
2.3.1	平衡態.....	47
2.3.2	擾動態.....	48
2.4	無因次化分析.....	52
2.5	邊界條件.....	55
2.5.1	粒子邊界.....	55
2.5.2	流體通道邊界.....	56



2.5.3 其它邊界.....	58
2.6 粒子受力計算.....	58
2.7 泳動度計算.....	59
2.8 計算流程.....	61
第三章 數值方法.....	63
3.1 正交配位法.....	64
3.2 空間映射.....	70
3.3 牛頓—拉福森疊代法.....	73
3.4 數值積分.....	76
第四章 球形粒子於微流道中之電泳運動現象.....	79
4.1 硬球表面電位(ζ_a)的影響.....	82
4.2 摩擦阻力係數(λa)的影響.....	88
4.3 圓柱管道半徑(R_b^*)的影響.....	90
4.4 電滲透流(EOF)的影響.....	97
4.5 電泳及電滲透流(EOF)的加成影響.....	104
4.6 結論.....	110
參考文獻.....	112



符號說明	130
附錄 A 座標系統簡介	136
附錄 B 主控方程式之詳細推導	142
附錄 C 力積分之推導	146
附錄 D 常見電解質水溶液參數值	152
附錄 E 高分子溶液的特性黏度與遮蔽係數	154

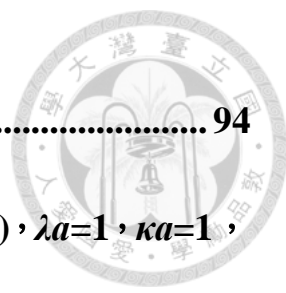
圖目錄



圖 1.1	常見膠體系統大小分布圖.....	3
圖 1.2	Stern 模型及界達電位(zeta potential).....	7
圖 1.3	電雙層極化效應示意圖：(a) 未施加外加電場；(b) 施加外加電場.....	10
圖 1.4	毛細管電泳裝置示意圖.....	18
圖 1.5	毛細管中電荷分布分層示意圖.....	20
圖 1.6	(A)層流 (B)電驅動流型.....	20
圖 1.7	毛細管電泳中陰陽離子的淨遷移率.....	21
圖 1.8	不同濃度高分子溶液的高分子鏈交互作用示意圖.....	28
圖 1.9	膠體粒子於奈米流道當中篩分機制的示意圖：(a) Ogston 篩析、(b)熵捕捉效應、(c) 靜電篩析.....	34
圖 2.1	硬球膠體粒子在聚合物微流體圓柱通道之電泳運動示意圖 (管壁可帶正電或負電).....	42
圖 3.1	真實物理空間與計算矩形區間之空間映射轉換圖.....	71
圖 3.2	牛頓—拉福森疊代法示意圖.....	74



- 圖 4.1 在管壁不帶電且 $R_b^*=2$ ， $\lambda a=0$ 條件下，以不同的粒子電位(ζ_a^*) 計算泳動度，並與 Huang 等人的結果做比較..... 81
- 圖 4.2 在管壁不帶電($\zeta_w^*=0$)且 $R_b^*=2$ ， $\lambda a=1$ 條件下，依據不同的粒子帶電(ζ_a^*)，隨 κa 變化計算粒子的泳動度(μ_m^*)..... 84
- 圖 4.3 在管壁不帶電($\zeta_w^*=0$)，固定粒子帶電($\zeta_a^*=3$)且 $R_b^*=2$ ， $\lambda a=1$ 條件下，對不同的 κa 計算無因次平衡空間電荷密度(ρ_e^*)分布場圖：(a) $\kappa a=0.01$ ；(b) $\kappa a=5$ 86
- 圖 4.4 在管壁不帶電($\zeta_w^*=0$)，固定粒子帶電($\zeta_a^*=3$)且 $R_b^*=2$ ， $\lambda a=1$ ， $\kappa a=1$ 條件下之 (a)無因次空間擾動電荷密度($\delta\rho^*$)分布場圖及 (b)無因次流線函數(ψ^*)分布圖..... 87
- 圖 4.5 在管壁不帶電($\zeta_w^*=0$)，粒子帶固定電位($\zeta_a^*=3$)且 $R_b^*=2$ 的條件下，依據高分子溶液不同的 λa ，隨 κa 的變化計算粒子泳動度(μ_m^*)..... 89
- 圖 4.6 在管壁不帶電($\zeta_w^*=0$)，粒子帶固定電位($\zeta_a^*=3$)， $\lambda a=1$ 條件下，對不同圓柱管道半徑(R_b^*)隨 κa 的變化計算粒子泳動度(μ_m^*)，並與 Allison 的結果比較..... 93
- 圖 4.7 在管壁不帶電($\zeta_w^*=0$)，粒子帶固定電位($\zeta_a^*=3$)， $\lambda a=1$ ， $\kappa a=1$ ，



$R_b^* = 1.2$ 條件下之無因次平衡電位(ϕ_e^*)分布圖 94

圖 4.8 在管壁不帶電($\zeta_w^* = 0$)，粒子帶固定電位($\zeta_a^* = 3$)， $\lambda a = 1$ ， $\kappa a = 1$ ， $R_b^* = 1.2$ 條件下之無因次空間擾動電荷密度($\delta\rho^*$)圖 95

圖 4.9 在管壁不帶電($\zeta_w^* = 0$)，粒子帶固定電位($\zeta_a^* = 3$)， $\lambda a = 1$ ， $\kappa a = 1$ ， $R_b^* = 1.2$ 條件下之無因次空間平衡電荷密度(ρ_e^*)圖 96

圖 4.10 當 $R_b^* = 2$ ， $\kappa_w a = 10$ ，對於不同的 λa 計算電滲透流在管道徑向的速度分布(遠離粒子所在處)，虛線為水溶液的情況..... 101

圖 4.11 當 $R_b^* = 2$ ， $\kappa_w a = 5$ ，對於不同的 λa ，電滲透流在管道徑向的速度分布(遠離粒子所在處)，虛線為水溶液的情況..... 102

圖 4.12 當 $R_b^* = 2$ ， $\kappa_w a = 1$ ，對於不同的 λa ，電滲透流在管道徑向的速度分布(遠離粒子所在處)，虛線為水溶液的情況..... 103

圖 4.13 當 $\lambda a = 0.1$ 的粒子泳動度(μ_m^*)，虛線為水溶液的情況..... 106

圖 4.14 當 $\lambda a = 1$ 的粒子泳動度(μ_m^*)，虛線為水溶液的情況..... 107

圖 4.15 當 $\lambda a = 3$ 的粒子泳動度(μ_m^*)，虛線為水溶液的情況..... 108

圖 4.16 當 $\zeta_a^* = 3$ ， $R_b^* = 2$ ， $\lambda a = 1$ 且 $\kappa a = 1$ 時管道中無因次平衡空間電荷密度(ρ_e^*)分布圖，其中(a)為 $\zeta_w^* = 3$ ，(b)為 $\zeta_w^* = -3$ 109

圖 A-1 Curvilinear coordinate systems of revolution. 139



表 目 錄



表 1.1	膠體溶液之分類.....	2
表 1.2	電滲透流的控制方法及優缺點分析.....	22
表 1.2	文獻中研究設定條件比較表.....	40
表 4.1	在 $ku=5$ 時不同管徑(R_b^*)下計算泳動度與解析解比較.....	80
表 E-1	線性高分子之 σ 、 ϕ 及 ε 之參數值對應.....	156



第一章 緒論



1.1 膠體懸浮液系統

當二種不同物質混合在一起，其中量較少的能完全分佈到量較多的物質中，則此量少的物質稱為分散相(dispersion phase)量多者稱為分散媒(或分散介質)(dispersion medium)。當分散相分散於分散媒中，由於分散相粒子大小不同，可以分成下列三大類。

- (1) 第一類為真溶液(true solution)，又稱為溶液，分散相粒子最小，直徑約在 10^{-7} cm 以下。真溶液不分散光線，非常安定，不發生沉澱，極易透過濾紙。
- (2) 第二類為懸浮液(suspension)，分散相粒子最大，其直徑在 10^{-4} cm 以上，可以分散光線，分散相暫時懸浮於溶液中，極不穩定，靜置後立刻發生沉澱，可用濾紙分離懸浮物質。
- (3) 第三類為膠體溶液(colloid solution)，分散相粒子之大小介於真溶液與懸浮液之間，可以分散光線(Tyndall effect)，膠體溶液相當安定，不易沉澱，可以透過濾紙，但速度較溶液為慢。

膠體溶液中分散相粒子(膠體粒子)可由分散法(dispersion method)及凝結法(condensation method)兩種方式製造。分散法是將較大的分子化合物溶於分散媒，使分子分散成膠體粒子大小(直徑在 $10^{-4} \sim 10^{-7}$ cm 之間)，如製愛玉、洋菜、澱粉溶液。凝結法則利用化學反應或降低溶



解度，使沉澱恰為膠體粒子，如硫溶於甲醇後再加入水，使硫對甲醇的溶解度降低而析出膠態硫。一般膠體表面具有活性，可吸附分散系中的各種物質且與分散媒作用產生媒和作用，媒和作用使分散媒被膠體化合物包圍在內部形成疏鬆狀態，如金屬氫氧化物的氫氧化鋁、氫氧化鐵沉澱。具流動性的膠體稱為溶膠(sol)，凝固狀者稱為凝膠(gel)，而分散相及分散媒可分固體、液體或氣體等體系，如下表所示。

表 1.1 膠體溶液之分類

分散相	分散媒	名稱	範例
液體	氣體	液體氣溶膠	霧、水珠、雲
固體	氣體	固體氣溶膠	煙、塵埃
氣體	液體	泡 沫	泡 沫
液體	液體	乳 液	牛奶、蛋黃醬
固體	液體	溶膠、懸浮膠	墨水、油漆
氣體	固體	固體泡沫	多孔質固體、海棉
液體	固體	固體乳液	凍膠、奶油
固體	固體	固體懸浮膠	有色玻璃、合金

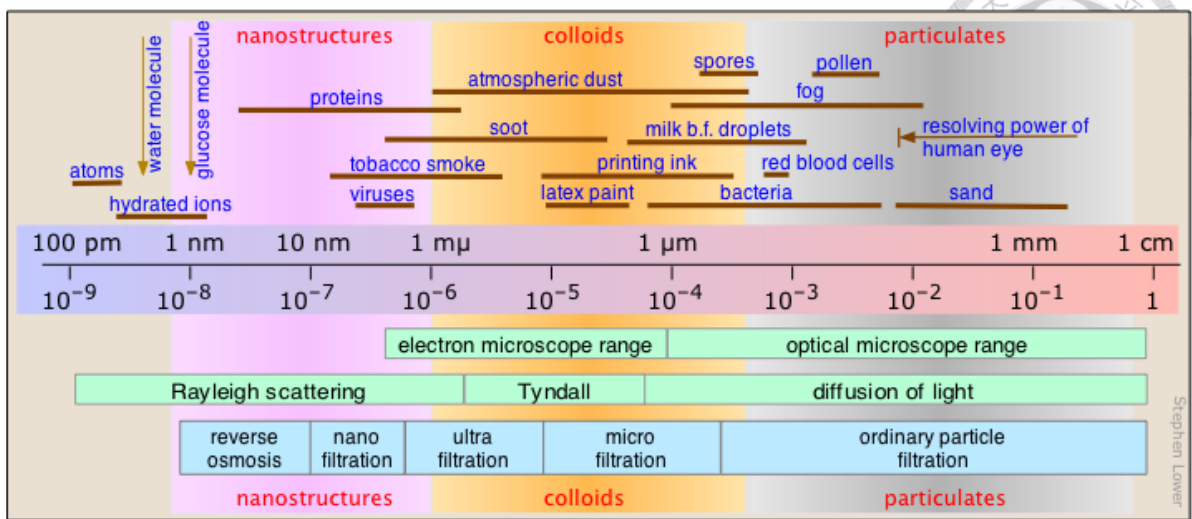



圖 1.1 常見膠體系統大小分布圖[1]

膠體系統在生活上的應用甚廣，例如氣膠、油漆、化妝品、墨水、染料等，皆屬於膠體科學的範疇[2, 3]。近年來由於生醫技術的進步，膠體科學逐漸應用於微小化醫療技術，譬如藥物釋放或標靶治療的微粒(micelle)系統[4]，或是免疫病理學及生物學應用的奈米複合金粒子[5]，都具有前瞻性的應用價值。

有關膠體溶液的特殊現象，一般膠體粒子帶有同性電荷，行布朗運動時同性電荷會互相排斥而無法凝結使膠體穩定。但以固體懸浮於液體中的溶膠為例，粒子經由分散介質的粒子熱運動碰撞使得各方向受力不均而產生布朗運動(Brownian motion)，而導致膠體產生凝聚現象(coagulation)。為了避免凝聚現象的發生，通常會在溶液當中添加電解質，以增加膠體溶液的穩定性。此外，當膠體粒子發生凝聚現象的時候，剪切速率(shear rate)的增加也會打散凝聚的膠體，造成膠體表面吸




附溶劑量降低而使膠體溶液的黏度下降，可能使其從牛頓流體的性質轉變為非牛頓流體的剪力稀薄(Shear-thinning)性質。因此研究膠體系統的行為，有別於古典化學將溶質與溶劑視為大小接近的分子間關係來探討，而須考慮分散相與分散媒之間及兩者間界面的交互作用。



1.2 膠體電動力學現象及文獻回顧

1.2.1 電雙層理論及膠體電動力學應用

膠體粒子在電解質溶液之極性溶液中會經由離子化(ionization)、離子吸附(ion adsorption)與離子分解(ion dissolution)等反應機制產生表面電荷。這些表面電荷會吸引鄰近溶液中帶異性電荷的離子(counter-ion)至粒子表面，且會排斥帶同性電荷的離子(co-ion)遠離粒子表面，這些粒子表現的離子雲分布即所謂的電雙層(electric double layer)。由於主要的離子分布和動量傳輸都發生在電雙層內部，也因此電雙層成為近代研究電動力學現象的基礎架構。相關理論最早由 Helmholtz[6]在 1879 年提出，他認為固液界面電雙層有如平行板電容器，也就是膠體粒子和溶液之間存在著電位差，而電位差的值和表面距離呈線性反比，這個假設的好處在於能夠快速對應至表面位能，但卻忽略離子在電雙層擴散的特性。1910~1913 年間 Gouy[7]及 Chapman[8]則考慮離子擴散作用對 Helmholtz 模型作修正，且依照 Boltzmann 分布理論，以離子的濃度離表面越遠則越小之特性來求解電雙層內外之靜電場分布。電泳時發生固 - 液滑動處的電位與溶液內部的電位之差稱 Zeta 電位，它是表面電位的一部分。Gouy-Chapman 模型可以解釋電動現象與電解質對 Zeta 電位的影響，但無法解釋 Zeta 電位的變化。1924 年 Stern[9]則進一步提出在距離膠體表面一個水力半徑(hydraulic radius)處存在著虛擬



平面，可將電雙層拆解成內外兩層，內層是由異性電荷離子固定在帶電表面形成的緊密層(又稱 Stern 層)，該層中電動勢變化情況與 Helmholtz 模型中類似，該層外緣與流體作用的表面稱為剪力面，滿足流體力學的無滑移邊界條件(no-slip boundary condition)，其所帶的電位稱為界達電位(zeta potential)，其亦為傳統硬球模型計算採用的電位值，示意圖如下；外層則是類似 Gouy-Chapman 模型的擴散層，該層包含了電泳時固—液相的滑動面。

電雙層模型的計算主要是針對擴散電雙層厚度、電位—距離關係及表面電荷密度—表面電位關係的研究，一般是以 Gouy-Chapman 模型作為基礎。其中電位計算最基礎是依據 Poisson-Boltzmann 方程式，電位不高時可對 Poisson-Boltzmann 方程中的指數項作近似，得到 Debye-Hückel 方程式，並引出 Debye-Hückel 參數 κ 的概念， $1/\kappa$ 則被視為擴散電雙層的厚度。

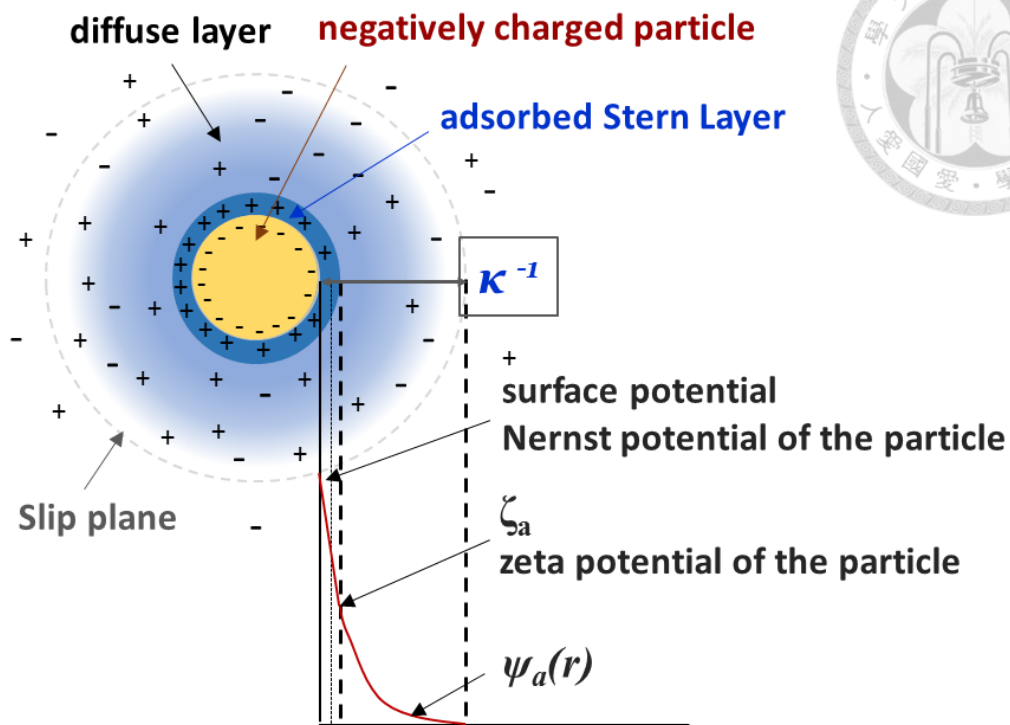


圖 1.2 Stern 模型及界達電位(zeta potential) [10] [11]

上述理論建立在無外加場下分析粒子電位及周圍離子濃度分布情況，但膠體粒子在施加外加場的情況下受到外部驅動力而造成膠體粒子的運動，稱為電動力學現象(electrokinetic phenomena)。根據 Lyklema [12]的歸納，在不同驅動力或移動相影響之下產生的電動力學現象包括：受到外加電場驅動發生的電泳(electrophoresis)及電滲透(electroosmosis)現象，因濃度梯度產生的擴散泳(diffusiophoresis)現象，因膠體粒子沉降產生的電場引發的沉降電位(sedimentation potential)，當流體流經多孔介質時產生的電場引發的流動電位(streaming potential)，在流體中流動的粒子受超音波影響產生的膠體振動電流(colloid vibration current)，




及膠體粒子在震盪電場之下產生的電動聲波振幅 (electric sonic amplitude)。

諸多電動力學現象均能應用在不同領域，其中以電泳及電滲透現象的應用最廣泛，亦為本研究著墨的重點。本研究著眼於以電場為粒子運動的驅動力，具有可操控性佳、反應時間短及耗能較低等優勢。電泳現象目前除了被廣泛應用於化學分析、遺傳工程、血清分離和化學醫藥品純化外，另一個應用則是在鍍膜技術方面，如電著塗裝、陶瓷材料製備等皆屬其應用範圍。

1.2.2 電泳現象應用及相關文獻

膠體通常表面帶有電荷，一般來說，金屬氫氧化物或金屬氧化物的膠體粒子帶正電，非金屬氧化物或金屬硫化物的膠體粒子帶負電[13]。因此在外加電場之下，懸浮於液體中帶電荷之膠體粒子在受到電場作用時，朝向與本身所吸附電荷相反電性的電極移動，在運動過程中粒子周圍的帶電離子分布也隨之變化。利用膠體粒子表面不均勻電荷所形成的偶極矩(dipole)強度不同，使得粒子在電場作用下在介質當中以不同的速度泳動，因此可以達到分離的效果，即為電泳現象的應用原理。電泳現象的應用範疇甚廣，生物化學領域常用電泳方法分離各種胺基酸[14]和蛋白質[15]，亦為基因組學及蛋白質組學的重要分析方法；



醫學上將血清注入滲透緩衝液的濾紙上透過電泳進行疾病的診斷[16, 17]，可直接取得電泳結果的圖譜；在工業應用上近年來蓬勃發展的電泳塗裝程序(electrophoretic painting process) [18]及電泳塗料則是利用外加電場使懸浮於電泳液中的顏料和樹脂等微粒定向遷移並沉積於電極表面的塗裝方法，不僅大幅降低毒性有機溶劑及重金屬含量，亦有漆膜均勻美觀、漆液可循環使用、易於自動化控制等特點，甚至可簡化或取代電鍍程序。在電子產品的應用上，近年來利用帶電膠體粒子的泳動原理應用於反射式顯示器的電泳顯示技術(Electrophoretic Display, EPD)[19]帶來電子紙市場的革命，優點包括低耗能、環保及在日光下容易閱讀等，2009 年全球 90% 以上電子紙均採用電泳顯示技術，DisplaySearch 預估 2018 年應用此技術的電子紙顯示器市場規模將可達 58 億美元[20]。

電泳理論最早由 Smoluchowski [21]於 1917 年提出，假設弱外加電場及電雙層厚度極薄(相對於粒子半徑)的條件之下，推導出單一膠體粒子在無窮大的電解質溶液中的電泳速度及其表面電位的解析解。Hückel [22]則在 1924 年推導出電雙層厚度相對於粒子半徑極厚條件下的粒子電泳速度，Henry [23]在假設 zeta potential 很小的前提下，進一步導出任意電雙層厚度下的解析解通式，且在其極限條件下分別符合 Smoluchowski 和 Hückel 推導出來的結果。

1950 年，Overbeek [24]和 Booth [25]提出了電雙層的極化效應 (polarization effect)及鬆弛效應(relaxation effect)理論。根據研究，在平衡態下粒子周圍的反離子分布會因施加外加電場(E_{ext})而往相反端集中，而產生非球狀的對稱分布，稱之為鬆弛效應(relaxation effect)。而由於施加外加電場使得帶電粒子移動，進而造成這個不均匀分布更加明顯，這些反離子的不均匀分布會誘發局部的反向電場(E_{ind})，削弱外加電場的效應，而減緩粒子的泳動速度，稱之為極化效應(polarization effect)，如圖 1.3 所示。根據 Overbeek 和 Booth 的研究，當 zeta potential 愈高，對低電位的 Henry 方程式所需的修正就愈大。

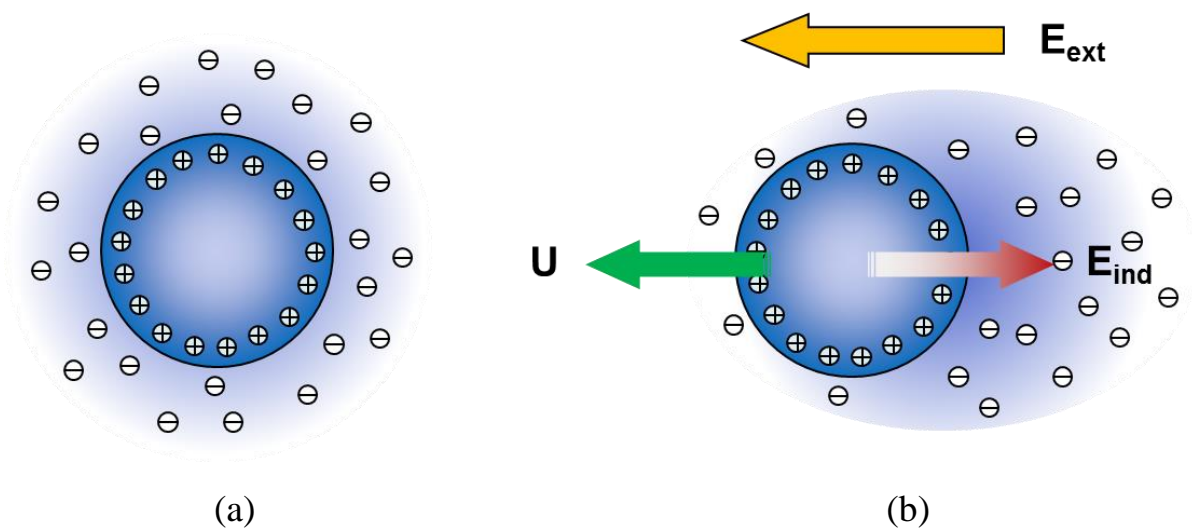


圖 1.3 電雙層極化效應示意圖

(a) 未施加外加電場；(b) 施加外加電場

為能考量粒子電泳過程中所受到的各種力以得到完整的粒子電泳



速度解，必須同時求解耦合的非線性電動力學方程組，包含了電場、離子濃度場以及流場的主控方程式，若欲仰賴傳統解析解的方式，難度非常高。隨著科技的進步衍生日新月異的數值方法，傳統解析解無法計算的部分逐漸得以數值解取代。1966年 Wiersema [26]最先利用數值方法輔助電腦運算，考慮極化效應所得單一粒子之數值解。該模型將粒子受力拆解為驅動力 F_1 (電力-來自粒子本身帶電量)以及阻力 F_2 (流力-流體之拖曳力)、 F_3 (流力-來自反離子受電場作用往反方向移動之拖曳力)、 F_4 (電力-鬆弛效應)四力之平衡，然而此法對方程式過於簡化以致未能呈現趨近於真實情況的結果。1978年 O'Brien & White [27]提出了一套有效的數值方法來求解單一膠體粒子在弱外加電場下的問題。其認為當外加電場遠小於粒子本身帶電所造成的電場時，可將外加電場對電位的影響所造成的擾動態方程式予以線性化。在此概念下，他們將電泳現象分為兩個子問題處理：其一為無外加電場下粒子以一定速度運動，其二則固定粒子，考慮外加電場之作用。由於滿足線性組合，只需分別計算兩個子問題下受力狀況即可計算原問題之電泳速度，如此可避免多次的數值疊代。建立於 O'Brien & White 的方法下，之後的研究也逐漸拓展了理論方面的限制，拓展到諸如電雙層極化效應與鬆弛效應、任意表面電位，以至於非傳統硬性膠體之研究領域。



1.2.3 電滲透流現象及相關文獻

帶電膠體粒子本身除了會因外加電場驅動產生泳動速度外，電滲透流(electroosmotic flow)亦是電動力學中常伴隨而來的現象[28, 29]。電滲透流是指在施加外加電場下，因管壁、支持物或被測定樣品帶電，電解質溶液因受離子牽動而相對於帶電表面產生移動之現象，特別在微通道當中電滲透流更為顯著。電滲透流應用極廣，早期用於纖維沉降、紙漿除水等，近年來則大多應用於生醫檢測、環境污染防治及土壤改良工法方面，例如毛細管電泳分離 DNA 或蛋白質等生物分子、分離土壤中的重金屬、電滲透化學灌漿(electroosmotic chemical grouting)、薄膜過濾及藥物輸送等等[28, 30-34]。而隨著奈米技術在各領域展開各種應用，譬如 Molex 子公司 Polymicro TechnologiesTM 於 2016 年 3 月在亞特蘭大舉辦的分析化學及應用光譜學博覽會發表新型奈米級內徑(200~1000 nm)的毛細管產品，透過 SEM 確認管徑及均勻度，可應用於微奈米流體晶片或單分子分析[35] [36]，且可取代微流體晶片上傳統需透過濕式蝕刻(wet etching)或離子束銑(ion beam milling)方式製作<1 μm 微流道的方法，可降低成本並維持流道品質。此外，亦有具備蜂窩形的奈米級孔道、用於過濾或製備奈米線的 Anodisc(無機氧化鋁膜，個別的圓柱形孔道內徑達 20 nm)[37]等，因此在微奈米孔道當中電泳與電滲透流等電動力學現象的探究顯得更為重要。



早在 1809 年，電滲透流現象首度由 Reuss 發表，Reuss 成功地驗證了在外部施加電場下，電解質水溶液通過多孔性黏土填充物時會向陰極移動。而相關的理論研究方面，Smoluchowski [21] 在 1918 年在電雙層很薄的假設下推算其流體速度解析式；Levine & Neale [38] 則透過 Kuwabara [39] 晶格模型研究密集膠體粒子之電滲透現象，其結果修正 Smoluchowski 電雙層厚度極薄之假設，但依然僅適用於低表面電位，他們發現電雙層的重疊會使電滲透速度下降。Kozak & Davis [31] 進一步延伸 Levine & Neale 低表面電位的限制，並考慮了電雙層的極化效應，然而 Kozak & Davis 的結果並不能適用於電雙層厚度較厚的情況，因為他們忽略了電雙層重疊的問題。Ohshima [40] 則使用一近似方法去除繁複的積分，求得流體流經纖維多孔性物質之電滲透速度解析解。

另一方面，針對微流體通道中之電滲透現象，Overbeek [41] 說明在電雙層之外可採用 Smoluchowski 解析解，而在電雙層內則必須重新計算其泳動速度。Burgreen & Nakache [42] 發現在微奈米尺度下，因管徑過小會造成電雙層彼此重疊而影響電滲透流速度；而 Rice & Whitehead [43] 則採用 Debye-Hückel 低電位假設，推導出圓柱形毛細管之電位 $\phi(R)$ 分布與電滲透流速度 $v_z(R)$ 分布：

$$\phi(R) = \zeta_w \frac{I_0(\kappa R)}{I_0(\kappa R_b)} \quad (1.2.2)$$




$$v_z(R) = -\frac{\varepsilon\zeta_w}{\eta} \left[1 - \frac{I_0(\kappa R)}{I_0(\kappa R_b)} \right] E_z \quad (1.2.3)$$

其中 ζ_w 和 R_b 分別為流體通道之表面電位與管徑， κ^{-1} 為 Debye length， E_z 為外加電場強度， I_0 則為第一類 Bessel function。Levine [44] 等人採用 Philip & Wooding [45] 拆區的近似方法，進一步推導出高電位解析解。研究發現當電解質濃度較高時，其電滲透流速度增加；而在濃度低時此現象逐漸消失。值得注意的是，在奈米尺度下電滲透流速度將有機會超越粒子電泳動度，因此在計算上必須考慮兩者加成後的效果。

Scales Nathan 等人[46]在 2006 年針對微流體裝置中填充多孔介質的管道(平行板或圓柱管道)計算電滲透流，其考慮管壁附近區域的多孔性及界達電位，假設管壁帶電為低電位，利用 Brinkman 方程式[47]及線性化的 Poisson-Boltzmann equation 來描述多孔介質的黏滯力及電位，求得電滲透流速分布對多孔性及界達電位變化的解析解。

對於毛細管電泳而言，雖然在微米級管道當中電滲透的 plug flow 特性避免色譜帶擴散，使分析結果更容易判讀而具備優勢，但也因電滲透流速極易受到表面積垢(surface fouling)影響，此外緩衝溶液的種類、濃度、pH 值、毛細管壁塗佈特性均為影響電滲透流的因素[48]，且分析物因電滲透流而過於快速地被沖提(elute)出來也會造成結果判讀的困難。許多學者透過實驗企圖歸納出電滲透流的流速與 pH 值[49]、緩



衝溶液的離子強度及界面活性劑濃度[50-52]之間的關係，以使電滲透流成為可預測或操控的。為了使實驗變因單純化，某些毛細管電泳的操作透過調整管壁塗佈(column coating)性質或緩衝溶液組成來控制、穩定甚至壓制電滲透流，但過酸或過鹼的溶液條件反而可能造成待測物變性[53]，Fujiwara 等人[54]亦嘗試添加 NaCl 來縮減電雙層厚度以壓制電滲透流。本研究亦將針對電滲透流在微流道或奈米流道當中的流速分布做進一步探討。




1.3 粒子於微流道中電動力學相關應用

1.3.1 毛細管電泳技術發展進程

電泳技術在化學及生化領域是重要的分離技術之一，其使緩衝溶液中的帶電粒子在外加電場作用下，以不同的遷移率在兩極間遷移而達成分離的效果。1897年，Kohlrausch [55]提出帶電粒子在外加電場下的遷移方程式。1937年瑞典生化學家 Tiselius 設計了第一台自由溶液電泳儀(free solution electrophoresis)，成功地分離人體血清中的 α 、 β 和 γ 蛋白質[30]，其利用電泳技術成功分離蛋白質的巨大貢獻也讓他獲得1948年的諾貝爾化學獎。其所採用的「移界電泳法(moving boundary electrophoresis)」，溶質在自由溶液當中泳動，故也稱作自由電泳，之後陸續被應用並發展出區帶電泳(zone electrophoresis)、等速電泳(isotachophoresis)和等電聚焦(isoelectric focusing)技術，用於分離DNA、蛋白質或無機的粒子[56]，混合待測樣品的介質(或稱支持物)亦包含凝膠、濾紙、高分子溶液等。

電泳的分離效率和其所施加的電場大小成正比，但若為了提升分離效率而提高電場強度，會使溶液當中的帶電粒子產生自熱，也就是焦耳熱(Joule heat)的現象，熱效應會導致介質黏度下降，因此自由溶液的平板電泳分離技術受到焦耳熱的限制，只能在低電場強度之下操作，而自由溶液產生的熱對流及擴散現象也使其在分離時間、分離效率



及解析度方面表現不佳。為了解決焦耳熱所帶來的限制，1967 年，Hjertèn[57]最早提出了使用毫米內徑的石英柱管進行電泳，以改善傳統平板電泳缺點，有效分散焦耳熱且使溫度分布平均，並藉由毛細管表面改質及 UV 偵測器，在高電場強度下進行自由溶液的電泳分離無機離子、蛋白質及核酸。為了降低熱對流及擴散現象，電泳研究也朝向使用凝膠介質形成的孔隙來篩分(sieving)待測物，可依據待測物的大小達成分離的效果，惟較適用於分子量大的樣品，如蛋白質或 DNA。

1981 年，Jorgenson 和 Lukacs[58]設計出 75 μm 內徑的石英毛細管配合螢光偵測器進行電泳，快速且高效率地分離胺基酸衍生物等樣品，並對毛細管電泳的分離理論加以闡述，從此跨入高效率毛細管電泳 (high performance capillary electrophoresis, HPCE) 的時代。1987 年 Hjertèn[59]建立了毛細管等電聚焦的高效電泳方法，Cohen 和 Najarian[60]提出了運用毛細管凝膠電泳法(capillary gel electrophoresis, CGE)快速分離純化寡核苷酸(oligonucleotides)的方法；1988~1989 年出現了第一批毛細管電泳商業儀器。短短幾年內毛細管電泳有迅速的發展，由於其具備高分離效率、少量進樣／溶劑耗損低、分離時間短、設備簡單／成本低、等優點，故被廣泛應用於生命科學領域以有效分離多肽、蛋白質(包括酶及抗體)、核苷酸及脫氧核糖核酸(DNA)片段，亦被應用於無機離子分離、製藥、食品檢測及環境分析等，毛細管電



泳是傳統電泳技術和現代微柱分離技術相結合的產物。

1.3.2 毛細管電泳裝置及電動力學效應

毛細管電泳的裝置簡易，且可配合線上偵測技術轉換為自動化操作，應用性甚廣。一般採用的分離管柱多為熔融成型的二氧化矽(fused silica)毛細管，在其外部塗覆高分子聚合物以增加毛細管的韌性。進行分離時先藉由壓力注射將緩衝溶液(buffer solution 或稱 background electrolyte)及篩分介質(sieving medium)打入毛細管，再運用壓力或電壓差使待測物進入毛細管中，接著再以白金電極施加電壓差使毛細管中的物質進行電泳，當待測物通過偵測器就可達到定量分離效果。

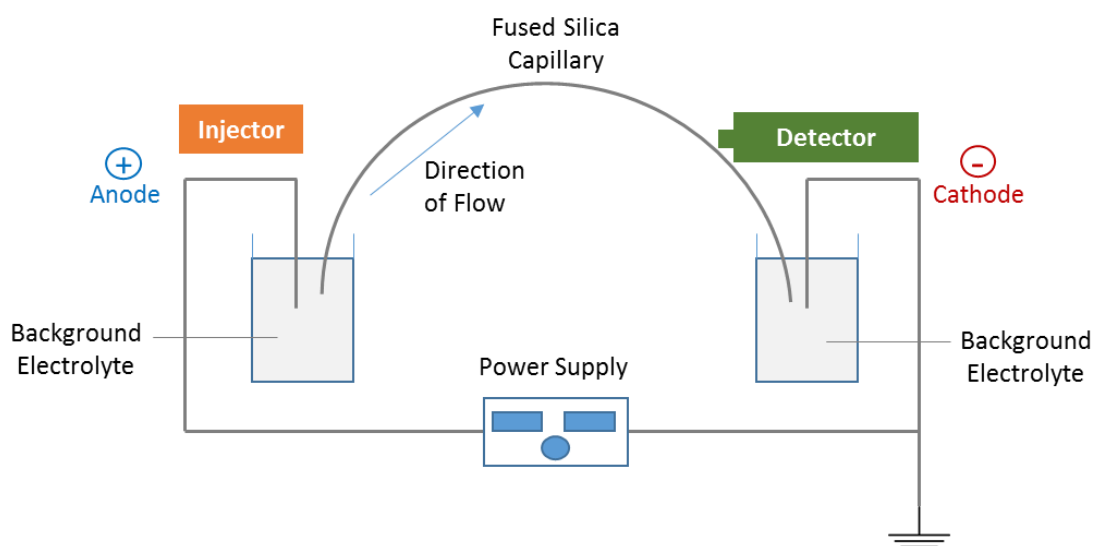


圖 1.4 毛細管電泳裝置示意圖

以電泳分離待測物的過程當中，影響待測物遷移速率最重要的電



動力學參數為電泳遷移率 (electrophoretic mobility) 及電滲透流 (electroosmotic flow, EOF)。

電泳遷移率(μ_{ep})為帶電粒子受到固定電場的靜電作用力，及因緩衝溶液的黏度效應產生的黏滯力之下，使帶電粒子以穩定速率往固定方向遷移，粒子所帶的正負電荷會影響其遷移方向，帶電量及帶電粒子粒徑則會影響電泳遷移率大小。電滲透流的成因乃為施加電壓後，當緩衝溶液的 pH 值高於 1.5[61]，毛細管內壁表面的矽醇基(Si-OH)會解離成 Si-O⁻而帶負電，當 pH 值愈高，管壁的負電荷就愈多。為保持電荷平衡，緩衝溶液通過毛細管時，溶液中部分的陽離子會被吸附在毛細管管壁上或游離在管壁附近形成電雙層(electric double layer)，包含固定層(Stern layer，下圖黃色區塊)及擴散層(diffuse layer，下圖淡橘色區塊)兩部分，愈往管柱中心陽離子的濃度遞減，接近管柱中心則為陰陽離子平衡的本體溶液區(bulk solution，粉紅色區塊)，在電雙層中因電荷不均匀分布產生的電位差為界達電位(zeta potential, ζ)。在外加電場作用下，擴散層中的陽離子受到負極吸引，帶動管柱中的溶液往負極移動，即為電滲透流。電滲透流的遷移率(mobility of EOF, μ_{eo})受到電雙層厚度、單位表面積所帶電荷及緩衝溶液的黏度影響，電雙層厚度則隨著緩衝溶液的濃度和 pH 值改變。

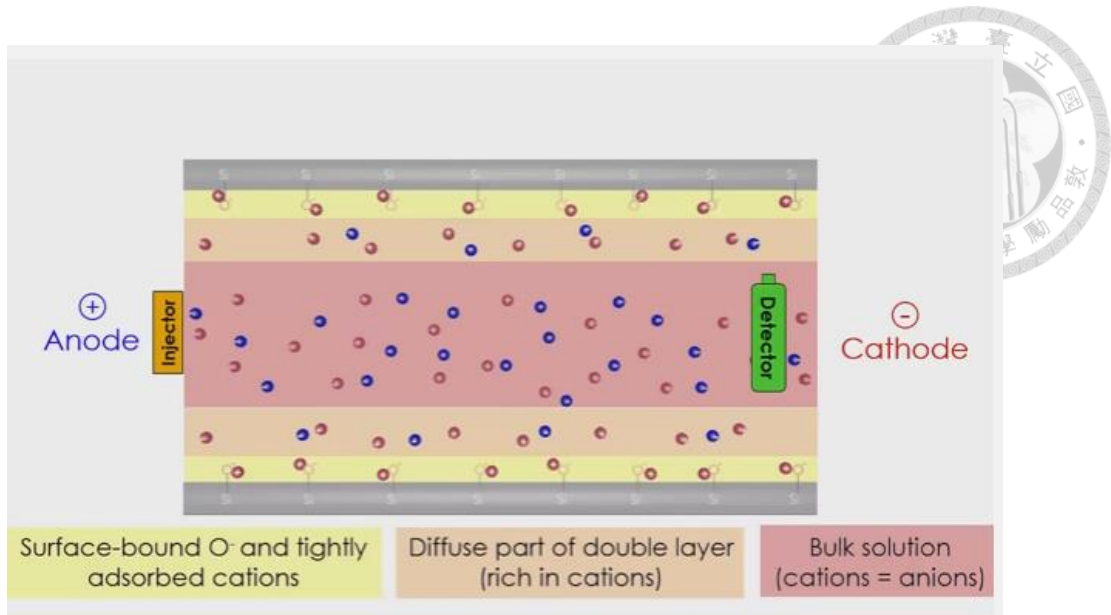


圖 1.5 毛細管中電荷分布分層示意圖 [62]

在流速分布方面，不同於一般水溶液或液相層析法因壓力驅動呈現的層流(laminar flow)現象，電滲透流的流動方式為平面流(plug flow)(如圖 1.6 所示)，可避免波峰擴散現象，使偵測到的樣品訊號更明顯，因此分離效率更高。

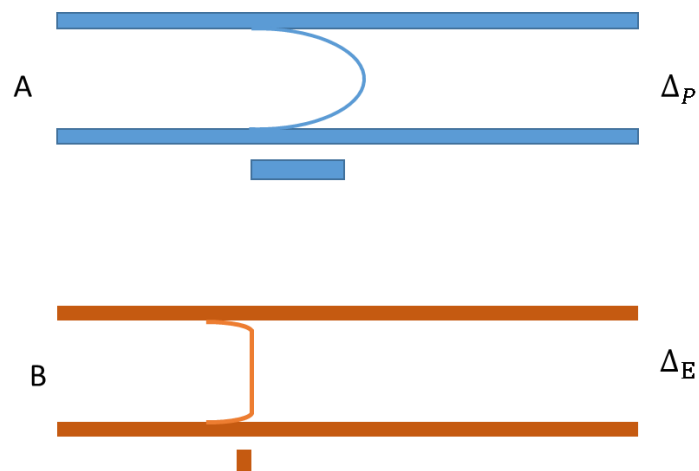


圖 1.6 (A)層流 (B)電驅動流型



因此帶電分析物在毛細管電泳系統中的淨遷移率(net mobility, μ_{obs}), 為總和電泳遷移率及電滲透流遷移率的結果。一般情況下, 電滲透流遠大於電泳流, 因此陰離子、陽離子和中性分子均往電滲透流方向移動。毛細管多以熔融矽膠(fused silica)製成, 於 $\text{pH} \geq 2$ 條件下, 管壁表面矽醇官能基 Si-OH 受到溶液活化後會開始解離成帶負電, 電解質溶液中帶正電荷的溶質因而會被吸附在管壁表面, 施加外加電場後帶動電滲透流方向由正極往負極流動, 陽離子的淨遷移率為電滲透流及電泳流加成的結果($\mu_{\text{obs}} = \mu_{\text{eo}} + \mu_{\text{ep}}$), 陰離子則為抵銷的結果($\mu_{\text{obs}} = \mu_{\text{eo}} - \mu_{\text{ep}}$), 中性分子即等於電滲透流遷移率($\mu_{\text{obs}} = \mu_{\text{eo}}$), 如圖 1.7 所示。

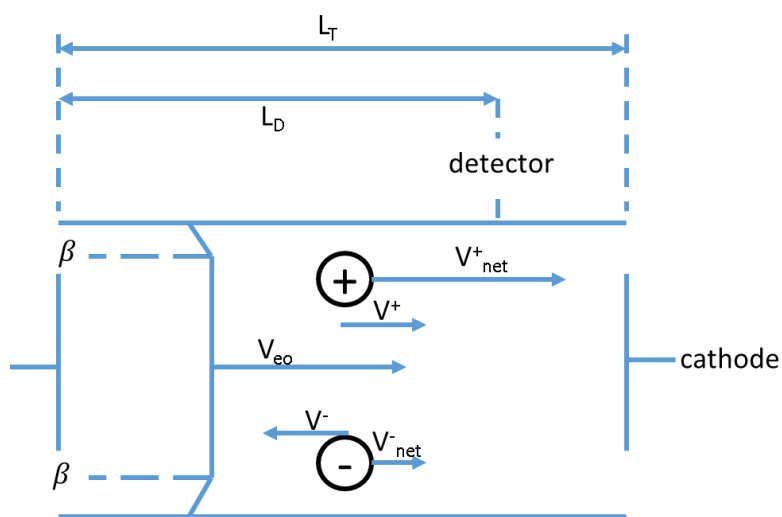


圖 1.7 毛細管電泳中陰陽離子的淨遷移率

電滲透流雖然有其優點, 但在高 pH 值時, 電滲透流速度過快會導致溶質成分尚未分離就被沖出毛細管, 某些情況也會造成蛋白質分離



效果不佳，因此在毛細管凝膠電泳、等電聚焦電泳等模式下需要控制或降低電滲透流。

調控或壓制(suppress)電滲透流的方法甚多(如表 1.2)，包括改變緩衝溶液的濃度或 pH 值或改變毛細管壁的表面電荷，但改變管壁表面電荷通常也會影響待分離溶質的遷移速度，各種操作變因各有一些優缺點，本研究以稀薄高分子溶液作為篩分介質，或許能夠提供另一種更便利的電滲透流調控機制，在 4.4 節將進一步說明。

表 1.2 電滲透流的控制方法及優缺點分析[63]

操作變因	對 EOF 的影響	優缺點分析
電場強度	電滲流呈比例變化	電場強度過高可能引起焦耳熱 過低則造成分離效果和解析度變差
緩衝溶液 pH 值	低 pH，降低 EOF， 高 pH，提高 EOF	為改變 EOF 最方便有效的方法，但可能改變溶質的電荷或結構，使管壁或溶質質子化
離子強度/緩衝溶液濃度	增加離子強度，界達電位下降，EOF 下降	高離子強度產生大電流引起焦耳熱 低離子強度會有樣品吸附的問題
溫度	每°C 改變黏度 2 ~ 3%	由儀器控溫，改變溫度易於操作
有機修飾劑	改變界達電位，修飾劑種類對黏度及 EOF 有不同影響	變化複雜，其效果需透過實驗後確定 可能調節選擇性
界面活性劑	藉由疏水或離子交互作用吸附於毛細管壁	陰離子界面活性劑可以增加 EOF 陽離子界面活性劑可以降低 EOF
共價塗層	修飾管壁，在毛細管壁形成化學鍵結	多種可能的修飾性（親水性或帶電荷），塗覆物的穩定性不易控制



1.3.3 微流道電泳之待測物分離模式及篩分介質

電泳技術發展迄今已逾百年，可廣泛應用於生物醫學、製藥、環境工程、毒物檢測...等多個領域，因應不同的待測物性質，研究者亦採用多樣化的分離機制以提高分離效率及對待測物的分離解析度 (resolution)。早期平板凝膠電泳是最常被採用的分離技術之一[64]，但其製備繁瑣、散熱性差，且由於可採用的電場強度小，以致分離時間長達數小時甚至數天，分離效率不佳。近數十年內，高效率毛細管電泳技術蓬勃發展，主流技術包括毛細管區帶電泳 (capillary zone electrophoresis, CZE)[65, 66]、毛細管凝膠電泳 (capillary gel electrophoresis, CGE)[60, 67]、微胞電動層析法 (micellar electrokinetic chromatography, MEKC)[68, 69]、毛細管電動層析 (capillary electrochromatography, CEC)[70, 71]等。近年來更進一步結合微機電技術及電泳技術，利用蝕刻法或線壓法在數公分見方的晶片上製作微小流道，在其上進行電泳分離，此技術特點在於分離效率高、樣品消耗量低、可透過多元化設計同時進行多重試驗等，朝向將所有的實驗流程整合在同一個晶片上完成 (Lab-on-a-chip, LOC)[27, 29]的方向發展。

毛細管區帶電泳為最簡單且被廣泛使用的分離方法，當在毛細管兩端施加電位差時，緩衝溶液當中不同的分析物根據其電荷和質量比值 (charge to mass ratio，又稱荷質比) 而有不同的遷移率，使其在毛細管



中形成不同的區帶以達到分離的效果。但 CZE 只適用於分離陰離子或陽離子，中性物質因不受緩衝溶液 PH 值和電場的影響，僅能靠電滲透流到達偵測端，遷移率相同，因此 CZE 無法區分不同的中性物質。


毛細管凝膠電泳透過在管柱中填充篩分介質(sieving medium)以形成分子篩(molecular sieve)，可分離不同物理性質(大小、電荷、等電點)的分子，除了可分離核酸及蛋白質等生物分子外[72]，亦可分離奈米微粒[73, 74]，具有速度快、解析度佳、靈敏度高、所需樣品量少且可自動化操作等優點，也改良了 CZE 只能依據分析物的荷質比分離的機制[75]。傳統平板凝膠電泳採用的介質通常是交聯性的聚丙烯醯胺(polyacrylamide, PA)，為能進一步確認分析物的分子量，還會再添加界面活性劑 sodium dodecyl sulphate 增加蛋白質親水性[76, 77]，因此 SDS 聚丙烯醯胺凝膠電泳(SDS-polyacrylamide gel electrophoresis, SDS-PAGE)成為蛋白質分析的主流技術[78, 79]。毛細管凝膠電泳雖同樣採用交聯性聚丙烯醯胺作為篩分介質，但其黏度過高，不易以壓力方式推入毛細管當中，學者遂使之在毛細管當中進行聚合反應，但亦容易發生凝膠體積變大、產生氣泡、凝膠斷裂及熱效應等問題，因此凝膠電泳結果的再現性(reproducibility)不佳，且毛細管柱製備較困難，穩定性差，管柱中填充不易置換、易受汙染的凝膠亦造成管柱壽命降低，因此研究者尋求以可形成篩孔的線性凝膠介質或聚合物溶液作為篩分



介質。

纏結聚合物溶液(entangled polymer solution)電泳通常用於生物大分子的分離，尤其是核酸、蛋白質等。由於毛細管電泳以非纏結聚合物溶液作為篩分介質能夠顯示良好的再現性，能準確地測定 DNA 片段的大小，因此常被用在聚合酶鏈式反應(Polymerase chain reaction, PCR)、DNA 限制片段(DNA restriction fragments)及序列分析(DNA sequencing)。1990 年，Heiger 及 Cohen[80]以低聚合度或線性的聚丙烯醯胺作為篩分介質，成功地以高效率分離 12,000 個鹼基對(base pairs)的雙股 DNA 片段，其遷移率隨電場強度及分子大小而變化。1991 年 Widhalm[81]以毛細管區帶電泳方式，在緩衝溶液當中加入線性聚丙烯醯胺作為篩分介質，並添加界面活性劑 SDS 增加蛋白質親水性，依據分子量成功分離四種蛋白質(分子量介於 17,800 到 77,000 之間)。

採用非凝膠篩分介質，一般是先將聚合物分散在緩衝溶液當中，以靜力學方法填充入毛細管中，管柱中溶液較容易充填及洗出，操作簡單，管柱可重複使用且可應用於自動化分離操作，也不會像凝膠在填充過程中容易產生空泡，因此目前非纏結聚合物溶液已取代凝膠介質廣泛地用於毛細管電泳中，特別是近年來發展迅速的毛細管陣列電泳(capillary array electrophoresis, CAE)[82, 83]和微晶片電泳(microchip-based electrophoresis, MCE)[84]。常見的非凝膠篩分介質包



括線性均聚物 (linear homopolymer)、共聚物 (random/block/graft copolymers) 和混合物等，其中線性均聚物包括 linear polyacrylamide (LPA)[85]，poly(N,N-dimethylacrylamide) (PDMA)[86]，polyethylene oxide (PEO)[87]，Poly(vinylpyrrolidone) (PVP)[88]，纖維素及其衍生物。

非凝膠的篩分介質常見於微奈米系統應用中，學者也透過微奈米級的毛細管電泳分離量子點、奈米粒子或奈米藥物載體，亦可應用於環境毒物或污染物粒子檢測。2009 年，Li 等[89]用高分子添加劑作為篩分介質，運用一種高效能的毛細管電泳方法來分離不同尺寸的量子點 (quantum dots, QDs)，以測定水溶性 CdSe/ZnS 量子點的大小。量子點是一種主要由 IIIA-VA 或 IVA-VIA 族元素組成的半導體奈米顆粒，能夠吸收激發光的能量產生螢光，量子點的粒徑一般在 2~10 nm 之間。傳統螢光染料都需要不同波長的激發光激發，半導體量子點則可持續發光，其螢光壽命可達有機染料分子的 100 倍以上，也因此有效率的量子點分離技術應用相當廣。此外，非凝膠篩分介質亦可用於分離奈米粒子或奈米藥物載體，金奈米顆粒在奈米微電子、生物、分子識別、光學、催化等方面有具潛力的應用前景，有效控制顆粒尺寸大小，提高其分散性對金奈米顆粒的性能研究尤為重要。如何調控奈米藥物載體 (PLA-NPs、dendrimer、奈米結構脂質載體等) 的表面電荷及尺寸相當關鍵，其亦可透過毛細管電泳方式分離。



1.3.4 微流道電泳中不同介質之篩分機制

1.3.4.1 高分子溶液特性

De Gennes[90]將高分子溶液分為稀溶液、半稀薄溶液和濃溶液三類。在稀溶液中當高分子溶液低於臨界交疊濃度(overlap threshold concentration, C^*)，高分子鏈之間無相互作用，在流體動力學上彼此可視為是孤立的(見下圖(a))，單一高分子鏈在溶液當中伸展的迴轉半徑(radius of gyration, R_g)以虛線圓表示；稀溶液的粘度很低，黏度與濃度呈現線性關係。隨著濃度增加到 C^* ，高分子團開始互相碰撞(見下圖(b))；當濃度高於 C^* 時，高分子鏈開始纏結，在纏結溶液中形成了具有一定孔徑的動態網絡(又稱 dynamic pores)，而對待測物具有篩分效果(見下圖(c))[91-93]。用於微流道電泳的非凝膠篩分介質主要是稀溶液和半稀薄溶液，在半稀薄溶液當中高分子鏈之間的平均距離可視為遮蔽長度(screening length, ξ)，Grossman 和 Soane 認為[94]此可作為半稀薄溶液當中動態網絡的有效孔徑。

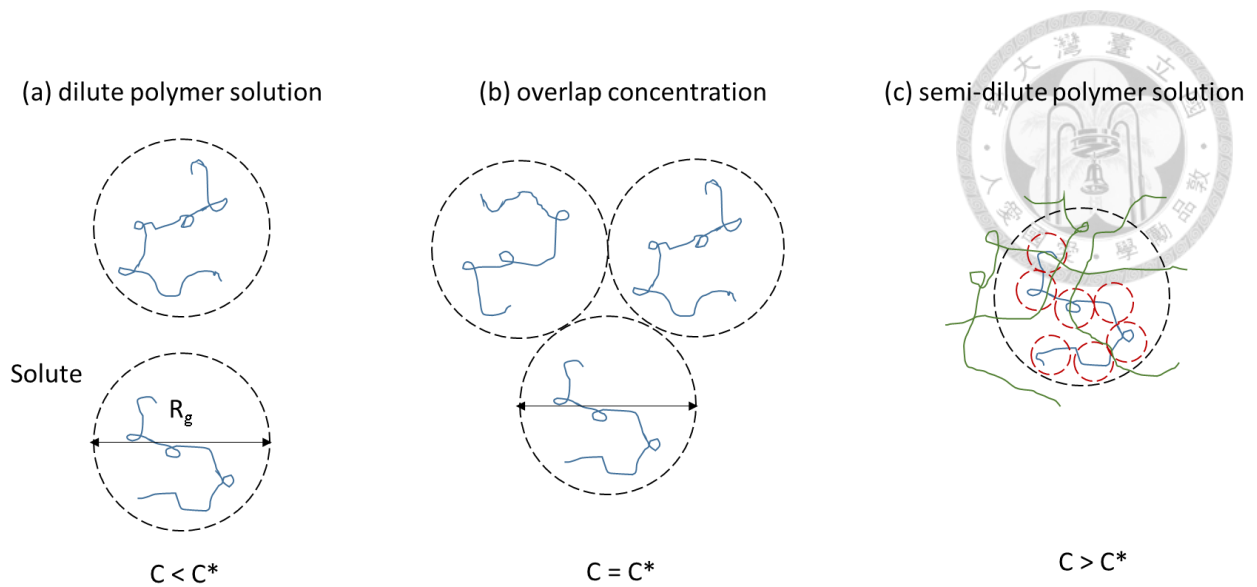


圖 1.8 不同濃度高分子溶液的高分子鏈交互作用示意圖[95]

1.3.4.2 微流道電泳中的篩分機制

1986 年，著名生物學家、諾貝爾獎獲得者 H. Dulbecco 提出人類基因組計畫(Human Genome Project, HGP)[96]，1990 年正式啟動，是一項規模宏大，跨國且跨學科的科學探索工程，美國能源部及國家衛生研究院也投資三十億美金，預計在 15 年內完成計畫。HGP 宗旨在於測定組成人類染色體所包含的 30 億個鹼基對組成的核苷酸序列，據以繪製人類基因組圖譜，並且辨識其載有的基因及其序列，達到破解人類遺傳信息的目的。DNA 定序之基本概念源自 1977 年由 Fred Sanger 等人[97]發表之論文，數十年來由於核酸之生化反應、電泳操作、資訊取得與分析等快速進展導致定序科技有所突破，其中微流道當中的電泳分析方法對 DNA 定序具有舉足輕重的影響力。1991 年，Grossman 和



Soane[94]開展高分子溶液對 DNA 等長鏈分子的分離機制研究，他們認為纏結高分子溶液中形成的動態孔洞(dynamic pores)使得較小的 DNA 分子透過 Ogston 篩分機制、較大的 DNA 分子透過爬行機制被分離，這個概念從凝膠電泳機制發展而來的。

隨著科技進步，近年來電泳分離技術逐漸往微小化尺度發展，微流體元件相關應用非常廣泛，尤以生醫技術研究為其主流。1990 年 Manz 提出微全程分析系統(micro total analysis system, μ -TAS)概念[98]，目的是將實驗室複雜的分析流程，運用微機電技術，在特殊設計的微流道上(尺度一般多在 10 μm 以上)設置微幫浦(pump)、微閥門(valve)、微感測器(detector)以及微反應器(reactor)等，將樣品前處理、混合、傳輸、分離以及偵測等複雜功能整合在數公分大小的晶片上，又稱為實驗室晶片(lab-on-a-chip)[28]，具有檢測速度快、可平行大量處理、試劑耗損少、可自動化以及可攜式等優勢。

相較於微機電技術，奈米流體技術利用更先進的製程將流道尺度縮小至奈米等級(嚴格定義需小於 100 nm)，然而其概念並非只是尋求裝置微小化，而是將待測及預分離的樣品侷限於奈米尺度空間中(侷限空間)，導致原先在微米尺度下可忽略的電動力學現象顯得相當重要，諸如膠流體通道的邊界效應、電雙層的重疊(overlapping)與極化效應等等，進而將所延伸出的物理性質來發展新的應用，達到最適化奈米元



件效益。上述談及的侷限環境除了能透過流體通道大小操作進行篩析外，也可因膠體粒子(樣品)特性不同以及流體通道帶電與否來達到分離的效果，主要可分成三種：Ogston 篩析(Ogston sieving)、熵捕捉效應(entropic trapping)以及靜電篩析(electrostatic sieving)[28]，以下分別說明三種機制。

一般來說，膠體粒子在奈米流體通道前進之型態會影響其泳動度。而樣品(例如蛋白質、DNA、RNA 等等)在電解質溶液中的蜷曲程度，與膠體粒子的旋轉半徑 R_g (radius of gyration)和通道孔徑大小 R_b 有關。以膠體粒子型態主要可依 $R_g < R_b$ 、 $R_g \sim R_b$ 、 $R_g > R_b$ 三個區域來探討。此外因流體通道帶電而產生之電雙層厚度 κ^{-1} 也將影響篩析功能，即須考量 κ^{-1} 和 R_b 尺寸大小之比值，而 κ^{-1} 越小代表電解質溶液濃度越高。

當 $R_g < R_b$ ，即膠體粒子尺寸小於奈米流體通道管徑時，短鏈 DNA、RNA、蛋白質以及球型分子等其型態在適當電解質濃度中會呈蜷曲狀，可自由穿越奈米流體通道，不會受到限制而產生變形，這些溶質可視為剛性小球。此範圍的粒子未被糾纏(unentagled)，即所謂 Ogston 篩選機制之區域。根據 Ogston 在 1958 年的研究[99]，提出其膠體粒子泳動度 μ_m 約可以 R_g 、 R_b 表示：

$$\mu_m \sim \exp\left(-\frac{R_g}{R_b}\right) \quad (1.3.1)$$



而當 $R_g \sim R_b$ ，即膠體粒子尺寸約略等於奈米流體通道管徑，此時膠體粒子約略受到流體通道擠壓而變形。此區粒子呈現弱糾纏(weakly entangled)，可用熵捕捉效應來解釋此區域粒子泳動狀態。當 $R_g > R_b$ ，即粒子尺寸大於奈米流體通道管徑，此時粒子無法再保有原來的型態，而像是蛇一樣在奈米流體通道中移動。此區粒子呈現強糾纏(strongly entangled)，一般以蠕動模型或 Biased reptation [100]來描述。上述三種區域皆建立在 $\kappa^{-1} \ll R_b$ 條件下，即電解質濃度較低時。另一種常用之篩析功能則建立在 $\kappa^{-1} \sim R_b$ ，此時膠體粒子之帶電量將會影響粒子通過流體通道與否及其滯留時間，一般以靜電篩析來說明。為了進一步對 Ogston 篩析、熵捕捉效應、靜電篩析三種篩析機制概念及應用，以下分別說明：

(1) Ogston 篩析($R_g < R_b$)：

如圖 1.9(a)所示，綠色代表較小分子量之篩析膠體粒子，紅色為較大分子量的粒子。從圖中可以看出藉由控制橫向電場 E_x 之大小，小分子量之膠體粒子有較佳的橫向穿透率(通過淺溝槽)，反之大分子量之膠體粒子橫向穿透率則較低。這是因為小分子量之膠體粒子其能壁障礙(steric energy barrier)較低，拖曳力相對較小，故其橫向通過之或然率(jump passage rate, P_x)較高。藉由此法吾人可以有效調控 E_x 以達到分離



短鏈(或較小分子量)膠體粒子之目的。

(2) 熵捕捉效應($R_g \sim R_b$):

如圖 1.9(b)所示，此區膠體粒子尺寸與奈米流體通道管徑相當，此情況下無論粒子大小，通過淺溝槽時皆會發生形變。研究發現較長鏈之膠體粒子其橫向穿越之或然率 P_x 反而較短鏈粒子高，這是因為此時能壁障礙僅和橫向電場 E_x 成反比，與長短鏈無關。然而短鏈分子較易被受困於淺溝槽中，反倒長鏈分子卻因與淺溝槽有較大的接觸面積，而有較大機率跨越溝槽。(1)、(2)主要假設是奈米流體通道的尺度遠大於電雙層厚度，即 $\kappa^{-1} \ll R_b$ 情況下，故靜電作用力較弱；反之若電雙層厚度 κ^{-1} (圖示中之 λ_D) 與流體通道直徑 R_b 相當時，此時庫倫靜電力扮演重要的角色，如(3)之說明。

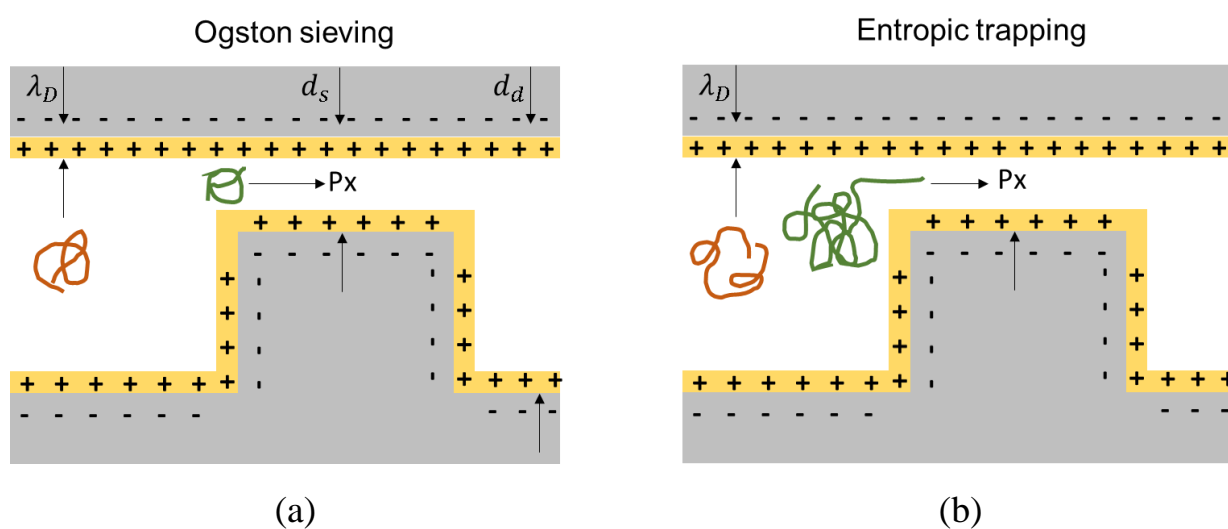
(3) 靜電篩析 ($\kappa^{-1} \sim R_b$):

如圖 1.9(c)所示，因為流體通道管壁電雙層占據了大部分空間，根據電荷相吸相斥原理，同電性離子在管壁周圍濃度低，而在流道中央濃度高，也因此帶電量越大之同電性粒子因排斥力較大也就越難橫向穿越溝槽。此法也是選擇透性膜(permsselective membrane)原理，利用此法即可分離帶電量(電性)不同的膠體粒子。

其中 Ogston 篩選機制最初是用於描述粒子穿透凝膠孔洞的機制，



而凝膠的孔洞大小與其濃度有關。通常凝膠濃度越高，其對應孔洞直徑越小，所以不同的凝膠濃度有不同的有效分析範圍。舉例來說，小片段DNA適用於孔徑較小之凝膠，對於長鏈DNA會使得解析度變差；反觀大孔徑之凝膠又無法有效分離小片段之DNA，故在進行凝膠電泳必須慎選凝膠種類和濃度，否則會面臨實驗穩定性與再現性(reproducibility)不足之問題。此外，進行多次電泳實驗亦會造成凝膠孔洞被分析物堵塞之問題，或使凝膠破裂而形成較大之孔洞造成解析度降低，此時必須更換凝膠片而使成本提高。也因此針對凝膠系統內孔洞大小不一致之問題，Han 等人[101]進而發展出新的奈米通道分離系統，可精準控制奈米孔徑大小，如此對研究 Ogston 篩選機制之區域提供相當大的貢獻，也說明了奈米流體通道將能有效取代傳統凝膠電泳檢測方法，在待測物的分析分離上扮演不可或缺之角色。



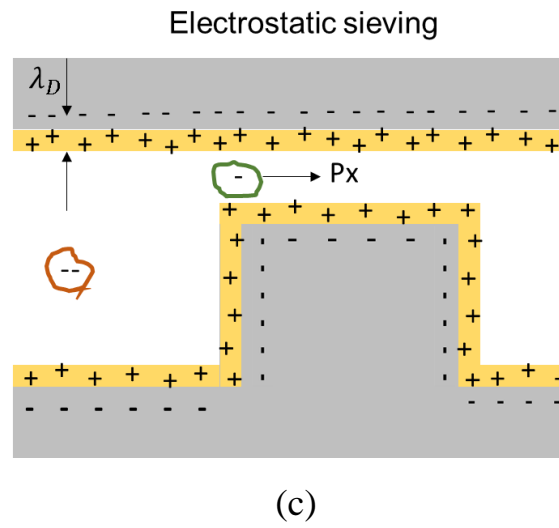


圖 1.9 膠體粒子於奈米流道當中篩分機制的示意圖：

(a) Ogston 篩析、(b)熵捕捉效應、(c) 靜電篩析[102]



1.4 粒子在微流道電泳現象理論研究回顧

1.4.1 微流道中電泳遷移的作用力理論分析

在運用篩分介質分離待測物的微流道電泳系統中，待測物是在非均相的多孔介質當中傳輸，與傳統自由溶液電泳相比複雜許多，必須考慮待測物(粒子)與篩分介質之間的交互作用。待測物與篩分介質之間產生的交互作用力主要可分為短距力(short range effect)及長距力(long range effect)兩種，分述如下：

1. 短距力(short range effect)：短距力即固體接觸力，待測物進入高分子系統時，高分子網絡形成空間障礙，待測物和纏結的高分子網絡接觸並往其間的孔隙滑動，造成摩擦碰撞及能量損失，減緩待測物移動速度，此效應亦稱為直接遮蔽效應(direct steric effect) [103-105]。由於網狀高分子結構複雜，高分子隨機分布於溶液中，其交聯情況亦難以描述及判定，故此遮蔽效應較難以理論方式完善地描述 [106]。
2. 長距力(long range effect)：長距力即為流體摩擦力(hydrodynamic force)，流體在篩分介質當中流動亦會受到阻力，並間接施加在待測物上，對待測物的移動亦會產生影響。

因此分析待測物在包含篩分介質的微流道電泳所受之作用力，必須考量以下幾項物理機制及作用力[107, 108]：




1. 待測物與高分子網絡之間的遮蔽效應(steric effect)；
2. 高分子網絡與待測物間透過流體流動間接產生的作用力(hydrodynamic force)；
3. 特定待測物與高分子網絡間的作用力(凡得瓦吸引力或靜電力)；
4. 若高分子網絡為凝膠，須考慮高分子鏈之間的空間及高分子的交聯狀況；
5. 外加電場的強度。

在這些物理機制及作用力之間，必須考量高分子網絡的密集程度、高分子網絡及待測物之間的作用力及流體作用力強弱來決定應優先考量哪些項目。譬如當待測物的大小或粒徑等於或大於高分子的遮蔽長度(ξ)，待測物難以通過多孔介質，固體遮蔽效應便遠大於其他效應，因此其他效應可忽略；若待測物大小小於遮蔽長度，遮蔽效應減弱，流體摩擦效應的重要性提高，就必須同時考慮兩個效應對於待測物傳輸行為的影響；但若待測物大小遠小於遮蔽長度，固體遮蔽效應便可忽略，此時流體摩擦力將主導待測物的傳輸行為[109]。

1.4.2 粒子在微流道中電泳遷移現象相關研究文獻

在理論計算部分，Allison 等人[110]採用類似多孔性介質當中描述分子擴散行為的方法，將固體遮蔽效應及流體摩擦效應以乘積方式整



合起來，提出運用 Brinkman 均勻介質模型及 $S(f)$ 遮蔽效應函數完整描述多孔介質對粒子的影響，進而計算出硬球粒子於凝膠當中的電泳泳動度，但其結果僅適用於極稀薄的膠體溶液。Tsai 及 Lee 延續 Allison 等人的方法，但不受極稀薄溶液的限制，而是探討任意粒子濃度及任意表面電位的硬粒子凝膠電泳現象，其結果比對 Park 等人[111]對奈米金粒子的凝膠電泳實驗數據相當符合，且結果指出電雙層極化效應相當顯著地影響粒子泳動度，之後凝膠電泳的理論研究多利用均勻介質模型來分析對應的電動力學現象。


在微米級通道(microchannel)及奈米級通道(nanochannel)中的電動力學現象對於膠體科學及生物醫學研究的實驗研究具有重要貢獻[112-114]，例如 1995 年 O'Brien 等人以帶電粒子的電泳泳動度(mobility)來描述其界達電位(zeta potential)[115]，此為決定膠體分散性的關鍵性參數。而在微流體(microfluidic)元件當中分離不同的膠體粒子或分析物質可直接用來分離生物分子或做疾病診斷[116, 117]。粒子在通道當中的電泳相較於無界限流體(unbound domain)中的電泳行為有相當的差異性，特別是當電雙層厚度(thickness of electric double layer)和流道管徑相當時，侷限效應(confinement effect)不僅會在粒子上產生額外的流體拖曳力(hydrodynamic drag)，也會影響粒子周邊的電場而引發電泳作用力(electrophoretic force)。因此必須採用完整的數值理論模型以同時



考慮多種來源的作用力。

許多的研究分析電雙層當中的電動力學現象[7-18]，亦有相當多研究專注於求解粒子的電泳泳動度[19-28]，其中 Smoluchowski[118]及 Huckel[119]分別研究在粒子及表面電雙層極薄和極厚的情況，因而在電泳泳動度及粒子的界達電位之間求得一個簡單的線性關係。Henry[120]則是對有限電雙層厚度的球形粒子求解電泳泳動度的運算式(expression)，但這些研究僅限於對線性區間(linear regime)求解，也就是限制在很小的界達電位。Wiersema[121]對高界達電位的粒子運用 Gouy-Chapman 模型描述電雙層以計算泳動度。O'Brien and White[27]直接對任意電解質濃度的高界達電位粒子求解線性方程式，他們發現泳動度和界達電位之間的線性關係只在低界達電位的限制條件下存在。對於電雙層極薄的系統而言，當界達電位提高，電泳泳動度會達到一個極大值之後隨之下降，這是因為當界達電位提高，拖曳力的增加速度較電驅動力快。Ohshima[122]導出球形粒子在對稱的電解質溶液當中泳動度的解析解，可計算出和 O'Brien and White 一致的結果。

對於侷限系統當中粒子泳動度的計算，許多研究討論球形粒子在管壁附近所受到的邊界效應(boundary effect)。Keh and Anderson[123]研究在邊界附近的非導體粒子，其粒子周邊的電雙層極薄。當邊界帶電時，就會產生電滲透流(electro-osmotic flow)，會對電場及速度場分



佈產生影響。Keh and Chen[124]導出薄電雙層帶電球形粒子接近帶電平板時電泳泳動度的解析解，發現當粒子和管壁愈接近，由於電場分佈受到擠壓，粒子的泳動度會提升 23%。Ennis and Anderson[125]運用反射法(method of reflections)分析球形粒子接近帶電管壁及圓柱形孔洞中的情況，之後 Shugai and Carnie[126]對於類似系統雖用不同的方法求解，他們發現在這個系統當中由於電雙層的相互作用相當複雜，因此電泳泳動度及界達電位的線性關係不再存在。Hsu[127]等人運用線性方程式計算侷限的圓柱孔洞中球形粒子的泳動度，假設在粒子的界達電位很低的前提之下，發現當帶電粒子在帶電孔洞當中，當電解質濃度提高，由於電雙層在粒子和孔洞之間產生交互作用，泳動度會達到極大值。之後 Hsu and Chen[128]延伸這個模型，同時考慮帶電孔洞產生的電雙層極化效應及電滲透流，對於帶正電粒子在表面電位極低的帶正電孔洞當中，當電雙層厚度改變時，泳動度會達到一個極小值，粒子運動的方向會改變兩次。

綜觀以上，在目前的理論分析文獻當中，通常都假設在某些限制條件之下，粒子在無侷限(unbound)流體或理想區間(如球形或圓柱孔洞)當中的電泳行為，限制條件包括低界達電位、極薄或極厚的電雙層等。然而由於假設條件與實際操作條件有相當差距，因此極難與奈米通道當中的實驗數據比對，特別是奈米通道當中的界達電位通常不低，電



雙層厚度的變化範圍甚大，不會只限於極薄或極厚，通道則通常是圓柱形或方形的通道。下表比較各項研究中設定條件的差異。

表 1.2 文獻中研究設定條件比較表

	系統環境	採用介質	電位條件設定	計算單元	計算方式	是否比對實驗	備註(限制)
Ennis & Anderson [125]	圓柱形管道	水溶液	低電位	硬球	解析解	否	
Allison [110]	無限流體	高分子溶液(凝膠)	粒子低電位	單一粒子	解析解	是	
Huang [129]	圓柱形管道	水溶液	高電位	液滴	數值解	否	
Yang [130]	多種邊界設定	非牛頓溶液	—	硬球	解析解		
Hsu [128]	圓柱形管道	水溶液	高電位	硬球	數值解	否	
Chiu & Keh [131]	圓柱形管道	水溶液	高電位	硬球	解析+數值解	否	受限於電雙層非常薄
計算電滲透流							
Scales Nathan [46]	圓柱形毛細管	填充多孔性介質	低管壁帶電	沒有粒子	解析解	否	計算電滲透流
Rice [43]	圓柱形毛細管	水溶液	低管壁帶電	沒有粒子	解析解	否	計算電滲透流

第二章 理論分析



2.1 系統描述

本研究探討硬球膠體粒子在含高分子微流體圓柱形通道之電泳運動現象。處理膠體粒子在含高分子的電解質溶液中的泳動現象時，需求解包含電位、離子濃度、流線等位置函數，因此在計算此類問題必須同時考慮電位方程式、離子守恆式和流場方程式以求解彼此交互作用關係。由於上述電動力學方程組皆為高度非線性且彼此嚴重耦合，必須先代入適當假設以簡化問題複雜度。基本假設說明如下：

1. 含高分子的電解質溶液為不可壓縮之非牛頓流體。
2. 系統流動緩慢，限制於緩流(creeping flow)區間，於動態過程假設系統處於擬穩態(quasi-steady state)，粒子移動緩慢故可忽略方程式慣性項(inertia term)。
3. 外加電場強度遠小於帶電粒子周圍離子雲建立之局部電場，故系統電位可以視為平衡態及擾動態的線性加成。
4. 膠體粒子為球形且均勻帶電，為非導體(non-conducting)及不可極化膠體(non-polarizable)，粒子表面滿足離子不可穿透的條件。
5. 膠體粒子外部之流體物性如黏度、密度及介電常數等保持定值，溶液中的離子擴散係數亦假設為定值。

由於本研究所探討之粒子泳動現象發生在圓柱形微流體通道內，為了方便數學運算，對於粒子計算區域 Ω_{CP} ($\Omega \in CP$, Colloidal Particle) 吾人採用球座標 (r, θ, φ) 描述；相對的高分子電解質溶液暨圓柱形管道 Ω_{PS} ($\Omega \in PS$, Polymer Solution) 則以圓柱座標 (R, Θ, Z) 描述。且因整體系統滿足軸對稱，故可將球座標以及圓柱座標分別簡化成 (r, θ) 以及 (R, Z) 方向。系統圖如圖 2.1 所示，相關參數及符號可參考符號說明之章節。

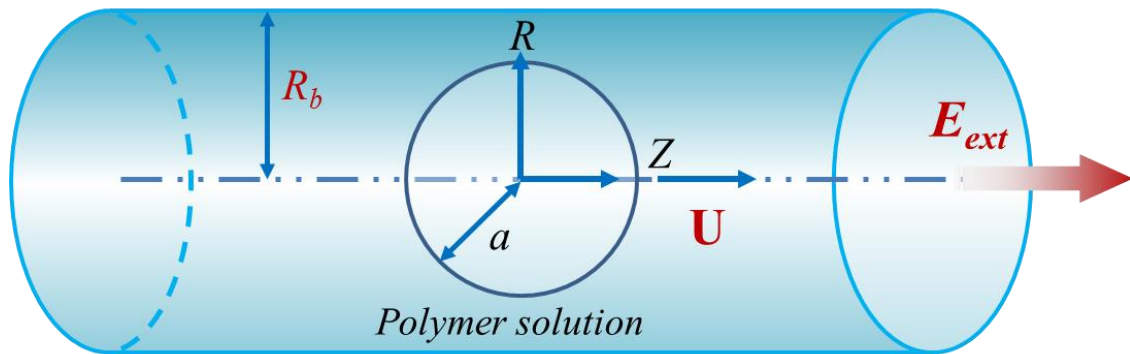


圖 2.1 硬球膠體粒子在微流體圓柱通道之電泳運動示意圖
(管壁可帶正電或負電)



2.2 主控方程式

2.2.1 電位方程式

假設粒子外部流體介電係數 ε (permittivity) 為常數，藉由高斯散度定律可得著名之 Poisson 方程式：

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho}{\varepsilon} \quad (2.2.1)$$

其中 ∇ 為對應座標下之微分運算子， ρ 、 ϕ 分別為空間電荷密度(space charge density)以及電位值(electric potential)。

2.2.2 離子守恆式

假設離子在含高分子的電解質溶液中擴散係數 D_j 為常數，且系統不發生任何化學反應。則在擬穩態的假設下含高分子的電解質溶液物種 j 之離子濃度通量散度為零：

$$\nabla \cdot \mathbf{f}_j = 0 \quad (2.2.2)$$

\mathbf{f}_j 在此為保留對流項之 Nernst-Planck 方程式：



$$\mathbf{f}_j = -D_j \left(\nabla n_j + \frac{z_j e n_j}{k_B T} \nabla \phi \right) + n_j \mathbf{v} \quad (2.2.3)$$

其中 z_j 和 n_j 分別是電解質溶液中物種 j 之電荷數及濃度，而 e 、 k_B 和 T 分別為基本電荷量、Boltzmann 常數以及絕對溫度， \mathbf{v} 則代表流體的速度。式(2.2.3)中各項物理意義依序為擴散項(diffusion)、傳導項(migration)和對流項(convection)之貢獻。由式(2.2.3)可說明濃度變化可導因於電場(電位梯度)與流場(流體速度)之擾動，以及離子本身因濃度差產生之擴散運動。

2.2.3 流場方程式

此部份吾人以粒子中心速度為參考點，採用 Lagrangian 移動座標描述。在擬穩態及緩流(creeping flow)的假設下，流體滿足連續方程式與動量方程式：

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (2.2.4)$$

$$\eta \nabla^2 \mathbf{v} - \nabla p - \rho \nabla \phi - \gamma \mathbf{v} = \mathbf{0} \quad (2.2.5)$$

其中 \mathbf{v} 為流體相對於粒子之運動速度， p 和 η 分別表示流體之壓力和黏度， γ 為高分子結構摩擦係數，高分子施予流體額外的摩擦效應以 $\gamma \mathbf{v}$ 將

其特徵化， $-\rho\nabla\phi$ 為單位體積下粒子所受電驅動力。式(2.2.5)若不考慮電驅動力項，即回歸到 Brinkman equation [132]，常用來描述高分子流體的流場運動行為。溶液中的高分子鏈會對流體產生摩擦效應，於 Stoke's 主控方程式以 γv 將特徵化，在不同的物理系統中 γ 有不同的表示方式，最常見的有兩種方式描述高分子的摩擦係數：

$$\gamma = \frac{\eta}{k_p} \quad (2.2.6)$$

$$\gamma = n_s \zeta_f \quad (2.2.7)$$

其中式(2.2.6)為許多微小硬粒子構成聚集物形式(aggregate type)的多孔介質，以實驗預測多孔介質的通過率 k_p 來計算摩擦係數；式(2.2.7)為 Felderhof & Deutch 提出的模型[133]，針對高分子網狀結構，採用高分子官能基濃度 n_s 與單體高分子的摩擦係數 ζ_f 計算 γ 。Brinkman [47]則以實驗預測多孔介質的通過率(permeability)來計算高分子溶液系統的摩擦係數，Brinkman 將摩擦係數以一特徵長度 λ^{-1} 表示，其中 $\lambda^{-1} = (\eta/\gamma)^{1/2}$ ，即所謂的 Brinkman 遮蔽長度(Brinkman screening length)，亦可稱為 Debye-Bueche 遮蔽長度。當流體穿透到高分子鏈形成的圓球內時，因受到高分子鏈的遮蔽，流速隨著穿透距離愈深而下降， λ^{-1} 定義為未受擾動的流體穿透到高分子鏈圓球內速度以 1/e 的 factor 下降時的距離，



乃由 Brinkman 方程式推估出來的結果。為使理論參數得以更容易對應到實際的操作參數，附錄 E 將說明高分子溶液的特性黏度與遮蔽係數的關聯性及 λa 的適當選取範圍。

然而式(2.2.5)須考慮壓力項以及三維速度變量共四個變數需要求解，在數值運算上極為複雜。為了降低計算上的困難度，本研究運用本系統具備的軸對稱特性，引入流線函數 ψ 以簡化未知數之數量。以流線函數求解流體力學問題是相當常見的手法，優點是其運算式為純量式，不須解壓力場且自動滿足連續方程式，即式(2.2.4)；缺點是將原本二階微分方程式提升至四階微分，需要更多額外的邊界條件才能求解。對於一個旋轉座標系下的流線函數定義如下：

$$\mathbf{v} = -\nabla \times \left(\mathbf{i}_\varphi \frac{\psi}{\varpi} \right) \quad (2.2.8)$$

其中 \mathbf{i}_φ 、 ϖ 分別為旋轉方向單位向量與旋轉半徑。將流線函數代入式(2.2.5)，化簡後可得：

$$\frac{\mathbf{i}_\varphi}{\varpi} \left(\eta E^4 \psi - \gamma E^2 \psi \right) - \nabla \times (\rho \nabla \phi) = 0 \quad (2.2.9)$$

其中 $E^2 = \nabla^2 - \frac{2}{\varpi} \frac{\partial}{\partial \varpi}$ ， $E^4 = E^2 E^2$ ， $\gamma E^2 \psi$ 為高分子阻力項。



2.3 平衡態與擾動態

式(2.2.1)、式(2.2.2)、及式(2.2.9)即為待解之電動力學方程組，然而各變量為非線性方程式且彼此嚴重耦合，從常規方法求解不易。因此相關電動力學研究皆假設外加電場相對於粒子周圍建立的局部電場較弱，故可採用「擾動法」求解。考慮系統因施加外加電場僅受到微小擾動而產生之偏差，上述變量可視為平衡狀態與擾動態之線性加成，諸如系統電位 $\phi = \phi_e + \delta\phi$ 、電解質濃度 $n_j = n_{je} + \delta n_j$ 、電荷密度 $\rho = \rho_e + \delta\rho$ 等等。值得注意的是採取擾動法僅為求解方便，實際上數學加成後的值並無任何實質意義。以電位 ϕ 為例，實際上以電場強度展開應為 $\phi = \phi_e + \beta\delta\phi + O(\beta^2)$ ，其中 $\beta = E_{ext}/(k_B T/ea)$ ，依照擾動法概念 $\beta \ll 1$ ，故可忽略二次以上的運算式。最後再推到擾動態各項計算式時，因左右項皆存在 β ，兩邊消除得到非 β 函數之主控方程式，如節 2.3.2 所列。

2.3.1 平衡態

當系統處於平衡態時，未施加外加電場，此時流體靜止不動且離子通量 \mathbf{f}_{je} 為零，故可推得離子與電位分布之關係：



$$n_{je} = n_{j0} \exp\left(-\frac{z_j e}{k_B T} \phi_e\right) \quad (2.3.1)$$

此式離子與平衡電位呈現 Boltzmann 分布，其中 n_{j0} 為電解質溶液物種 j 之背景濃度(bulk concentration)。將上式代入式(2.2.1)，並將電荷密度 $\rho_e = \sum z_j e n_{je}$ 展開，即可得著名之 Poisson-Boltzmann 方程式：

$$\nabla^2 \phi_e = -\frac{\rho_e}{\varepsilon} = -\sum_j \frac{z_j e n_{j0}}{\varepsilon} \exp\left(-\frac{z_j e}{k_B T} \phi_e\right) \quad (2.3.2)$$

為系統電位與離子濃度場的耦合式，藉此可得出系統於平衡態時電位與離子濃度分布的情形。其中平衡態僅存在平衡電位單一個變數，故在處理計算上可先獨立求解。

2.3.2 擾動態

當一外加電場施加於系統後，原本相關物理量勢必受到擾動，本研究假設外加電場所造成的擾動量很小，故系統變量可視為平衡量及擾動量的線性疊加。將擾動量代入相關電動力學方程組，扣除自動滿足之平衡態量值，並忽略微小擾動相乘項，即可得擾動態線性化方程



組。值得注意的是式(2.3.1)僅表現平衡態離子與電位分布之關係，若考慮外加電場與流場變化對離子濃度分布的影響，則濃度可表示為：

$$n_j = n_{j0} \exp\left(-\frac{z_j e}{k_B T} \phi_e\right) \left[1 - \frac{z_j e}{k_B T} (\delta\phi + g_j)\right] = n_{je} + \delta n_j \quad (2.3.3)$$

而物種 j 擾動濃度即可寫成：

$$\delta n_j = -\frac{z_j e n_{j0}}{k_B T} \exp\left(-\frac{z_j e}{k_B T} \phi_e\right) (\delta\phi + g_j) \quad (2.3.4)$$

其中 $\delta\phi$ 來自於外加電場施加後，使粒子周圍離子雲變化造成之電位擾動；而 g_j 則為定義之新函數，代表因流場變化(粒子運動)造成粒子周圍的離子雲變形而產生的電位變化，亦可稱為流動擾動電位。之所以利用「電位」形式表現，且同時含括在指數函數內，其目的是為了使平衡電位及擾動電位同格，且可取代 δn_j 物理量以方便程式計算，其中並無任何假設。此兩種擾動分別導因於流場和電場，在此電場與流場兩者是相互作用的，電場會誘發流場產生，而流場亦會造成電場局部變化。值得注意的是，針對粒子周圍反離子受擾動而引發離子雲的非球狀分布，Ohshima 特別指出其值可以 δn_j 量化[134]，亦即 1.2.2 節所提及之「極化效應」嚴重與否將與 δn_j 量值有關。若 $\delta n_j = 0$ ，則代表無任



何離子因受到流場及電場擾動影響而移動，如此周圍電雙層仍滿足球狀分布，故無極化效應發生。

從上述觀點出發，可將式(2.2.1)至式(2.2.3)及式(2.2.9)以擾動函數呈現可得：

$$\nabla^2 \delta\phi = \sum_j \frac{z_j^2 e^2}{\epsilon k_B T} n_{j0} \exp\left(-\frac{z_j e \phi_e}{k_B T}\right) (\delta\phi + g_j) \quad (2.3.5)$$


$$\nabla^2 g_j - \frac{z_j e}{k_B T} \nabla \phi_e \cdot \nabla g_j = -\frac{1}{D_j} \nabla \phi_e \cdot \left[\nabla \times \left(\mathbf{i}_\phi \frac{\psi}{\varpi} \right) \right] \quad (2.3.6)$$

$$E^4 \psi - \frac{\gamma}{\eta} E^2 \psi = \frac{\varpi}{\eta} \left[\sum_j \frac{z_j^2 e^2}{k_B T} n_{je} \nabla \phi_e \times \nabla g_j \right] \cdot \mathbf{i}_\phi \quad (2.3.7)$$

上式(2.3.5)至式(2.3.7)即為待求解之擾動電位方程組，其中包含了 $\delta\phi$ 、 g_j 以及 ψ 等變量。值得注意本節所採用之擾動法，根據 O'Brien & White [135] 定義其成立條件必須滿足：

$$|\mathbf{E}_{\text{ext}}| \ll \zeta_a \sqrt{\frac{\sum_j n_{j0} (ez_j)^2}{\epsilon k_B T}} \quad (2.3.8)$$

其中 \mathbf{E}_{ext} 為外加電場， ζ_a 為粒子之界達電位(zeta potential)。上式又可轉換為 $|\mathbf{E}_{\text{ext}}| \ll \zeta_a / \kappa^{-1}$ ， κ^{-1} 為電雙層厚度，在實務操作上所使用外加電場強度大多都在此範圍內。譬如 Park 等人[111]透過凝膠電泳測量 DNA



與表面修飾金奈米粒子的共軛物(conjugates)之界達電位及流體力學尺寸(hydrodynamic size)，其所採用的外加電場強度為 3.8 V/cm，遠小於粒子周圍局部特徵電場強度 $\zeta_a \kappa \doteq 11000$ V/cm；Trigueros 等人[136]則以二維凝膠電泳分離不同纏結程度的 DNA 分子，所採用的電場強度為 0.8~3.4 V/cm，遠小於局部特徵電場 $\zeta_a \kappa \doteq 21000$ V/cm，因此大部分的實驗條件下應可滿足 O'Brien & White 所提出的先決條件，而可採用擾動法作計算。



2.4 無因次化分析

為了便於系統分析以及程式運算，且避免單位轉換或數值計算造成的誤差，上述的主控方程式需做進一步無因次化處理。吾人選擇下列參數做為特徵值：

- 特徵長度：膠體粒子半徑 a
- 特徵電位： $\phi_0 = k_B T / z_1 e$ ，在 25°C 下且 $z_1 = 1$ 時，為 25.69 mV
- 特徵濃度：陽離子 bulk 濃度 n_{10}
- 特徵速度：於外加電場下 ϕ_0/a 之電泳速度 $U_E = \varepsilon \phi_0^2 / \eta a$

透過上述特徵值處理，即可將變數轉換成下列無因次化參數值：

- 無因次化管徑： $R^* = R/a$ 、 $r^* = r/a$
- 無因次化管長： $Z^* = Z/a$
- 硬球粒徑與微流體通道管徑比： $R_b^* = R_b/a$
- 無因次化電場： $E_{\text{ext}}^* = E_{\text{ext}} / (\phi_0/a)$
- 無因次化離子濃度： $n_j^* = n_j / n_{10}$
- 無因次化平衡電位、擾動電位、流動擾動位能： $\phi_e^* = \phi_e / \phi_0$ 、 $\delta\phi^* = \delta\phi / \phi_0$
、 $g_j^* = g_j / \phi_0$ ，
- 無因次化粒子表面電位、管壁表面電位： $\zeta_a^* = \zeta_a / \phi_0$ 、 $\zeta_w^* = \zeta_w / \phi_0$
- 無因次化流線函數： $\psi^* = \psi / U_E a^2$



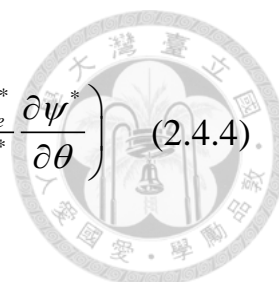
- 無因次化速度： $\mathbf{v}^* = \mathbf{v} / U_E$
- 無因次化摩擦係數： $(\lambda a)^2 = \gamma a^2 / \eta$
- 硬球半徑與電雙層厚度之比值： $\kappa a = [\sum n_{j0} (ez_j)^2 a^2 / \epsilon k_B T]^{1/2}$
- 無因次化電雙層厚度： $\kappa^{-1} = [\epsilon k_B T / \sum n_{j0} (ez_j)^2]^{1/2}$ (κ 為 Debye parameter， κ^{-1} 為電雙層厚度的量值)
- 物種 j 之 Péclet number： $Pe_j = U_E a / D_j$

上述 Pe_j 物理上象徵離子對流通量與擴散通量之比值，其值越大代表流體對流對離子分布影響越嚴重，在此吾人取 $Pe_j = 0.1$ 為常見電解質溶液尺度代表。另外本研究中吾人將物種 j 離子分為陽離子 ($j = 1$) 與陰離子 ($j = 2$)，其價電數分別為 z_1 和 z_2 ，其比值為 $\alpha = -z_2/z_1$ ；由於溶液滿足電中性，故陰離子 bulk 濃度 $n_{20} = n_{10}/\alpha$ 。根據上述無因次化函數可重新化簡為式(2.3.2)以及式(2.3.5)至式(2.3.7)：

$$\nabla^{*2} \phi_e^* = -\frac{(\kappa a)^2}{(1+\alpha)} \left[\exp(-\phi_e^*) - \exp(\alpha \phi_e^*) \right] \quad (2.4.1)$$

$$\begin{aligned} \nabla^{*2} \delta \phi^* - \frac{(\kappa a)^2}{(1+\alpha)} \left[\exp(-\phi_e^*) + \alpha \exp(\alpha \phi_e^*) \right] \delta \phi^* \\ = \frac{(\kappa a)^2}{(1+\alpha)} \left[\exp(-\phi_e^*) g_1^* + \alpha \exp(\alpha \phi_e^*) g_2^* \right] \end{aligned} \quad (2.4.2)$$

$$\nabla^{*2} g_1^* - \left(\frac{\partial \phi_e^*}{\partial r^*} \frac{\partial g_1^*}{\partial r^*} + \frac{1}{r^{*2}} \frac{\partial \phi_e^*}{\partial \theta} \frac{\partial g_1^*}{\partial \theta} \right) = \frac{Pe_1}{r^{*2} \sin \theta} \left(\frac{\partial \phi_e^*}{\partial \theta} \frac{\partial \psi^*}{\partial r^*} - \frac{\partial \phi_e^*}{\partial r^*} \frac{\partial \psi^*}{\partial \theta} \right) \quad (2.4.3)$$



$$\nabla^{*2} g_2^* + \alpha \left(\frac{\partial \phi_e^*}{\partial r^*} \frac{\partial g_2^*}{\partial r^*} + \frac{1}{r^{*2}} \frac{\partial \phi_e^*}{\partial \theta} \frac{\partial g_2^*}{\partial \theta} \right) = \frac{Pe_2}{r^{*2} \sin \theta} \left(\frac{\partial \phi_e^*}{\partial \theta} \frac{\partial \psi^*}{\partial r^*} - \frac{\partial \phi_e^*}{\partial r^*} \frac{\partial \psi^*}{\partial \theta} \right) \quad (2.4.4)$$

$$E^{*4} \psi^* - (\lambda a)^2 E^{*2} \psi^* = -\frac{(\kappa a)^2}{(1+\alpha)} \left\{ \begin{array}{l} \left[\frac{\partial g_1^*}{\partial r^*} \exp(-\phi_e^*) + \frac{\partial g_2^*}{\partial r^*} \alpha \exp(\alpha \phi_e^*) \right] \frac{\partial \phi_e^*}{\partial \theta} \\ - \left[\frac{\partial g_1^*}{\partial \theta} \exp(-\phi_e^*) + \frac{\partial g_2^*}{\partial \theta} \alpha \exp(\alpha \phi_e^*) \right] \frac{\partial \phi_e^*}{\partial r^*} \end{array} \right\} \sin \theta \quad (2.4.5)$$

式(2.4.1)至式(2.4.5)即為各種粒子無因次化主控方程式，搭配適當邊界條件即可求解。



2.5 邊界條件

雖然本系統粒子外空間可用圓柱座標描述，但吾人在計算時需要轉換為球座標表示以使整體運算一致。其對應的關係式為：

$$\frac{\partial(\)}{\partial R^*} = \sin \theta \frac{\partial(\)}{\partial r^*} + \frac{\cos \theta}{r^*} \frac{\partial(\)}{\partial \theta} \quad (2.5.1)$$

$$\frac{\partial(\)}{\partial Z^*} = \cos \theta \frac{\partial(\)}{\partial r^*} - \frac{\sin \theta}{r^*} \frac{\partial(\)}{\partial \theta} \quad (2.5.2)$$

以下列出系統變數 ϕ_e^* 、 $\delta\phi^*$ 、 g_j^* 和 ψ^* 在各個計算位置上的邊界條件。

2.5.1 粒子邊界

硬球表面 $r^* = 1$

$$\phi_e^* = \zeta_a^* \quad (2.5.3)$$

$$\frac{\partial \delta\phi^*}{\partial r^*} = 0 \quad (2.5.4)$$

$$\frac{\partial g_j^*}{\partial r^*} = 0 \quad (2.5.5)$$

$$\psi^* = \frac{\partial \psi^*}{\partial r^*} = 0 \quad (2.5.6)$$



其中式(2.5.3)至式(2.5.6)依序假設硬球表面具有固定電位 ζ_a ，且假設表面電傳導可忽略故為非導體，離子不可穿透以及粒子相對速度為零(採用 Lagrangian 移動座標)。

2.5.2 流體通道邊界

1. 流體通道末端 ($Z^* = \pm L^*$)

$$\phi_e^* = \phi_{e,num}^*(R^*) \quad (2.5.7)$$

$$\frac{\partial \delta \phi^*}{\partial Z^*} = -E_Z^* \quad (2.5.8)$$

$$g_j^* = -\delta \phi^* \quad (2.5.9)$$

$$\psi^* = \frac{1}{2} U^* R^{*2} + \psi_{num}^*(R^*) \quad \text{and} \quad \frac{\partial \psi^*}{\partial Z^*} = 0 \quad (2.5.10)$$

必須注意的是，於流體通道上下端本研究採用 Shugai & Carnie [137]方式處理低電位圓柱形邊界所採用之條件，即考慮流體遠離膠體粒子時，因不再受粒子的影響故可視為一單純電滲透流，此時平衡電位 ϕ_e^* 分布僅和 R^* 方向有關。然而當流體通道管壁帶高電位時，低電位之解析解已不敷使用，需獨立考慮高電位流體通道之電滲透流計算，爾後再將結果代入吾人所需之邊界條件位置。例如 $\phi_{e,num}^*(R^*)$ 即可視



為一圓柱形流體通道內無膠體粒子的平衡電位分布函數，故可以式(2.5.7)呈現。同樣的手法在處理流線函數也可使用，亦即在通道上下端，流線函數可視為 $\psi^* = 0.5U^*R^{*2}\psi_{num}^*(R^*)$ (Lagrangian 移動座標下)，如式(2.5.10)。另外式(2.5.8)吾人採用 Levine-Neale 邊界條件[38]，其物理意義為通道上下端因遠離粒子而不受擾動，故巨觀上可以外加電場 z 方向量值 E_z^* 表示。而式(2.5.9)則說明此處擾動濃度為零。

2. 流體通道管壁 ($R^* = R_b^*$)

$$\phi_e^* = \zeta_w^* \tag{2.5.11}$$

$$\frac{\partial \delta \phi^*}{\partial R^*} = 0 \tag{2.5.12}$$

$$\frac{\partial g_j^*}{\partial R^*} = 0 \tag{2.5.13}$$

$$\psi^* = \frac{1}{2}U^*R^{*2} + \psi_{num}^*(R_b^*) \quad \text{and} \quad \frac{\partial \psi^*}{\partial R^*} = U^*R^* \tag{2.5.14}$$

式(2.5.11)至式(2.5.13)依序說明流體通道表面具有固定電位 ζ_w ，且管壁表面為非導體且離子不可穿透。而式(2.5.14)則是因管壁相對粒子有一速度往 $-z$ 方向移動，而 $\psi_{num}^*(R_b^*)$ 可參考式(2.5.10)之說明。



2.5.3 其它邊界

1. 對稱軸($\theta = 0, \pi$)

$$\frac{\partial \delta \phi^*}{\partial \theta} = \frac{\partial g_j^*}{\partial \theta} = \frac{\partial \psi^*}{\partial \theta} = \psi^* = 0 \quad (2.5.15)$$

2.6 粒子受力計算

粒子於 z 方向(泳動方向)受力來源有二：一是粒子本身所帶電荷量(如硬球表面電荷)在外加電場施加下產生之電驅動力(electric force, F_{Ez})；二則是因流體流經粒子所造成之摩擦阻力(hydrodynamic force, F_{Dz})。

其電力、流力透過無因化過程可得，詳細推導過程請見附錄 C。



2.7 泳動度計算

泳動度定義為粒子在單位場量下移動的速度，即 $\mu_m \equiv U/B$ ， B 視驅動力種類而定，可以是電場、磁場、濃度場...等。以本研究為例，吾人施加外加電場 E_{ext} 後，粒子便會以速度 U 泳動。由於擬穩態下粒子等速移動，其泳動方向所受的合力(即 2.6 節討論之電力與流力)必為零，故計算電泳動度時，便是透過合力為零的條件去疊代計算粒子的移動速度。本研究採用 O'Brian & White [22]於 1978 提出以擾動法求解電泳問題時，粒子的總受力可由粒子的泳動速度和外加電場做線性組合而得，因此可將擾動態主控方程式線性化，隱含著粒子受力忽略了 U 、 E_{ext} 的高次項，在擬穩態之下可得 $\Sigma F = c_1 U + c_2 E_{ext} = 0$ ，經過移項整理後可以得到：

$$\mu_m = \frac{U}{E_{ext}} = -\frac{c_2}{c_1} \quad (2.7.1)$$

其中 c_1 、 c_2 獨立於 U 、 E_{ext} ，為各系統參數之常數(如固定電荷密度、電解質濃度、高分子摩擦係數...等)，只要能求得 c_1 、 c_2 之值，便可在避免反覆疊代的情況下快速計算出穩態時的泳動度。於此吾人將系統拆成兩個子問題：



I. 沒有外加場，粒子以單位速度運動 ($U = 1$ 、 $E_{\text{ext}} = 0$)

$$F_1 = c_1 \cdot U + c_2 \cdot 0 = c_1 \quad (2.7.2)$$

II. 有外加場，粒子固定不動 ($U = 0$ 、 $E_{\text{ext}} = 1$)

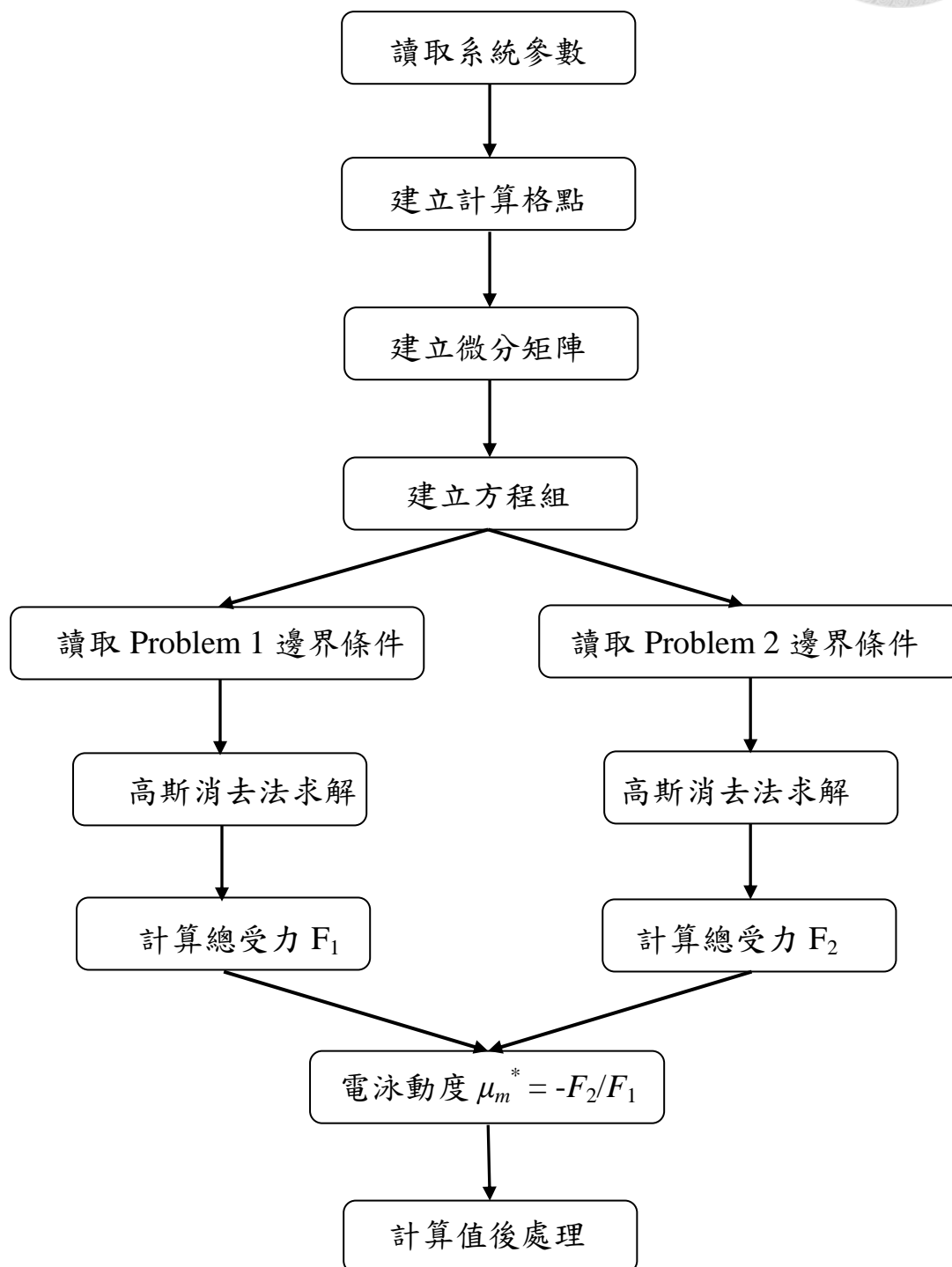
$$F_2 = c_1 \cdot 0 + c_2 \cdot E_{\text{ext}} = c_2 \quad (2.7.3)$$

依式(2.7.2)與式(2.7.3)分別計算各子問題中粒子所受總力 F_i ，即可求得 c_1 、 c_2 。值得注意的是，適用於子問題法的電動力學現象，表示泳動度必獨立於外加場量。此外，由子問題計算出來的物理量，必須透過泳動度連結才為真實結果。以擾動電位 δ 為例，當吾人施加外加電場 E_{ext} ，粒子泳動度為 μ_m 時，真實系統下的擾動電位為：

$$\delta\phi = (\mu_m \delta\phi_1 + \delta\phi_2) E_{\text{ext}} \quad (2.7.4)$$

其中 $\delta\phi_i$ 為子問題 i 所計算出的擾動電位能。

2.8 計算流程

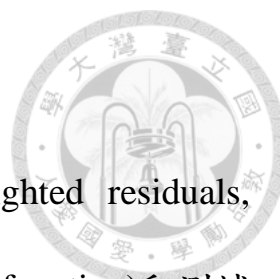




第三章 數值方法



由於膠體粒子電泳之主控方程式為聯立之偏微分方程組，在數值方法的選擇上，吾人採用假性光譜法(pseudo-spectral method)中的一種—正交配位法(orthogonal collocation method)來做處理。正交配位法於近年來特別受到重視，此法可在較少的計算格點數下，獲得較高的準確度，但分析問題時需採用正交座標系統，較不適合複雜的幾何形狀。然而在經過空間映射(mapping)後因可產生矩形的計算區域，故正交配位法仍有其優勢存在。在本研究中，吾人採用座標系統為圓柱座標及球座標，兩者皆為正交座標系統，且在空間映射之後皆為矩形區間，因此可發揮假性光譜法的優勢。以下將說明正交配位法的基本原理以及實際應用。



3.1 正交配位法

正交配位法可視為加權剩餘法(method of weighted residuals, MWR)的一種。使用 MWR 的關鍵點在於嘗試函數(trial function)和測試函數(test function)，或稱為加權函數(weighting function)。以嘗試函數做為一未知待解函數的斷級數展開式之基本函數，而測試函數則是藉由餘數(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，測試函數為平移 delta 函數(shift delta function) $\delta(x-x_j)$ 至某一特別的配置點(collocation points) x_j 上，且必須滿足其餘數為零。而光譜法則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

$$u_N(x) = \sum_{k=0}^N a_k \phi_k(x) \quad (3.1.1)$$

其中 u_N 即欲求解變量， ϕ_k 為此區間內的完全正交函數集(complete set of orthogonal function)。式(3.1.1)對於假性光譜法在 $N+1$ 個配置點上必須滿足餘數為零。所謂的配置點即是一般所稱的計算格點，它的位置有固定的決定方式，故本研究以配置點稱之。而式(3.1.1)可進一步寫成

$$u(x_j) = \sum_{k=0}^N a_k \phi_k(x_j) \quad (3.1.2)$$



其中 x_j 為選取之配置點， $u(x_j)$ 則為配置點 x_j 上的函數值。在此計算區間內取 $N+1$ 個配置點，由式(3.1.1)和式(3.1.2)可得

$$u_N(x) = \sum_{j=0}^N u(x_j) q_j(x) \quad (3.1.3)$$

其中 $q_j(x)$ 為對應於配置點的內插多項式(interpolation polynomial)，它與所選取的配置點位置及所採用的嘗試函數直接相關。其方法是在區間 $[-1,1]$ 內之 N 次正交多項式(orthogonal polynomial)，取其一次微分等於零的根，加上 $x_j = 1$ 和 -1 兩點即得到 $N+1$ 個配置點，這種方法所選取的配置點稱為 Lobatto points：

$$x_j = \cos\left(\frac{j}{N}\pi\right), \quad j = 0 \sim N \quad (3.1.4)$$

此外，本研究以 Chebyshev 多項式作為 N 次測試函數，即

$$T_N(x) = \cos\left(N \cos^{-1}(x)\right) \quad (3.1.5)$$

故此法亦稱為 Chebyshev-Gauss-Lobatto 法，而對應於配置點的內插多項式可寫為



$$q_j(x) = \frac{(1-x^2)T_N'(x)(-1)^{j+1}}{c_j N(x-x_j)} \quad (3.1.6)$$

其中

$$c_j = \begin{cases} 2, & j = 0, N \\ 1, & 1 \leq j \leq N-1 \end{cases} \quad (3.1.7)$$

令 $P_{N+1} = (x-x_j)T_N'$ ，則式(3.1.6)可重寫為

$$\frac{P_{N+1}(x)}{P_{N+1}(x_j)} = (x-x_j)q_j(x) \quad (3.1.8)$$

若想得到 $u_N(x)$ 的 m 次導函數，只需要對內插多項式做微分，將式(3.1.3)

對 x 作 m 次微分可得

$$\frac{d^m u_N(x)}{dx^m} = \sum_{j=0}^N u(x_j) \frac{d^m q_j(x)}{dx^m} \quad (3.1.9)$$

而在配置點 $x = x_j$ 上的微分值，可將式(3.1.9)進一步寫成

$$\frac{d^m u_N(x_j)}{dx^m} = \sum_{k=0}^N u(x_k) \frac{d^m q_k(x_j)}{dx^m} = \sum_{k=0}^N u(x_k) \cdot (D_N^{(m)})_{jk} \quad (3.1.10)$$



其中 $(D_N^{(m)})_{jk}$ 即是一維的正交配位法 N 階 m 次微分矩陣。如式(3.1.10)表示，微分值可寫為各配置點 x_j 的線性組合，故 m 次微分運算子可以表示為

$$\frac{d^m}{dx^m} = (D_N^{(m)})_{jk} = q_k^{(m)}(x_j) \quad (3.1.11)$$

根據式(3.1.10)可先獲得一次微分矩陣 $(D_N^{(1)})_{jk}$

$$(D_N^{(1)})_{ij} = \begin{cases} \frac{c_j (-1)^{j+k}}{c_k x_j - x_k}, & j \neq k \\ \frac{-x_j}{2(1-x_j^2)}, & 1 \leq j = k \leq N-1 \\ \frac{2N^2+1}{6}, & j = k = 0 \\ -\frac{2N^2+1}{6}, & j = k = N \end{cases} \quad (3.1.12)$$

而 m 次 ($m \geq 2$) 微分矩陣運算子只需利用一次微分矩陣自乘 m 次即可，無須重新推導。

經由上述推導可知一維微分矩陣的表示式，但由於本系統不具良好的幾何對稱性，無法簡化為一維系統，故需從一維微分矩陣推廣至二維微分矩陣來做計算。



一個二維邊界值問題(boundary value problem)，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)

$$\Psi = \Psi_{NM}(x, y) = \sum_{n=0}^N \sum_{m=0}^M a_{nm} T_n(x) T_m(y) \quad (3.1.13)$$

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及之配置點，分別為 (x_i, y_j)

$$x_i = \cos\left(\frac{i}{N} \pi\right), \quad i = 0, \dots, N \quad (3.1.14)$$

$$y_j = \cos\left(\frac{j}{M} \pi\right), \quad j = 0, \dots, M \quad (3.1.15)$$

將式(3.1.14)與式(3.1.15)代回式(3.1.13)，依正交配位法可得

$$\Psi = \Psi_{NM}(x_i, y_j) = \sum_{n=0}^N \sum_{m=0}^M a_{nm} T_n(x_i) T_m(y_j) \quad (3.1.16)$$

上述方法即將一個二維變數以 x 方向及 y 方向測試函數乘積的組合來做近似，故假性光譜法的二維型式可寫成：



$$f_{NM}(x, y) = \sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^M f_{NM}(x_i, y_j) q_i(x) q_j(y) \quad (3.1.17)$$

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

$$q_i(x) = \frac{(1-x^2)T'_N(x)(-1)^{i+1}}{c_i N^2(x-x_i)}, \quad i = 0, \dots, N \quad (3.1.18)$$

$$q_j(y) = \frac{(1-y^2)T'_M(y)(-1)^{j+1}}{c_j M^2(y-y_j)}, \quad j = 0, \dots, M \quad (3.1.19)$$

當吾人做偏微分時，只需對某方向的內插多項式作偏微分。如此二維偏微分矩陣可寫成

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^{(p+r)} f_{NM}(x, y)}{\partial x^p \partial y^r} \right)_{x=x_k, y=y_l} &= \sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^M f_{NM}(x_i, y_j) \frac{\partial^p q_i(x_k)}{\partial x^p} \frac{\partial^r q_j(y_l)}{\partial y^r} \\ &= \sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^M \left(P_{NM}^{(p+r)} \right)_{klij} f_{NM}(x_i, y_j) \end{aligned} \quad (3.1.20)$$

同樣的在計算上二維偏微分矩陣也是藉由一維微分矩陣各分量組合運算，無須重新推導。



3.2 空間映射

延續 3.1 節，由於 Chebyshev 多項式所得微分矩陣計算空間為 $-1 \leq x \leq 1$ ，然而一般真實物理系統並非皆落在此區間內。有鑑於此，本研究為能採用上述數值方法，必須先將物理空間透過「空間映射」轉換成計算空間。值得注意的是，本研究所探討膠體粒子內外兩區座標軸不同，粒子外部高分子流體區間為圓柱形，使用球座標描述將造成無法進行數值運算的奇異點(singular point)。為了避免此困擾，吾人將系統在 θ 方向再區分為三個區間，加上膠體粒子造成的內外區，一共劃分出三個區間聯立求解。如此在奇異點上之位置可直接以邊界條件代替，而系統將形成三個需要非線性映射的外區。

以不規則外區空間 ABCD 為例，將其以球座標表示後，使用非線性映射的方式轉換至一個矩形的計算空間，如圖 3.1 所示。定義區間 ABCD 之座標範圍為 $a \leq r \leq r_{end}(\theta)$ 、 $0 \leq \theta \leq \theta_1$ ，則兩者(與計算空間)之轉換式可以下式描述

$$r = \frac{r_{end}(\theta) - a}{2}x + \frac{r_{end}(\theta) + a}{2}, \quad r_{end}(\theta) = \frac{r_{end}(0)}{\cos \theta} \quad (3.2.1)$$

$$\theta = \frac{\theta_1}{2}y + \frac{\theta_1}{2} \quad (3.2.2)$$

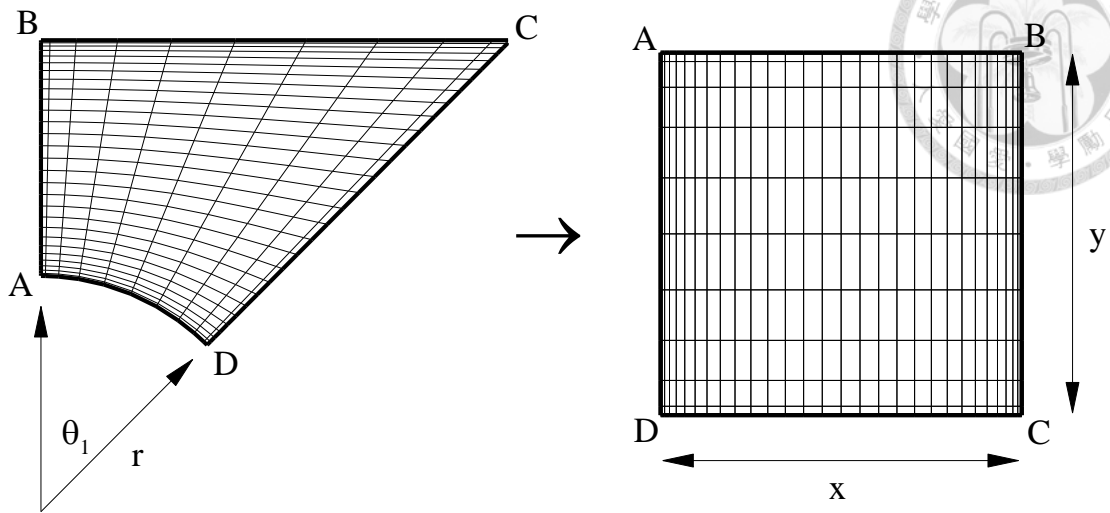


圖 3.1 真實物理空間與計算矩形區間之空間映射轉換圖

在 θ 方向，吾人仍採用線性映射的方式，故不再贅述。但因 r 方向為 θ 方向之函數，故在運算子轉換關係式中的轉換係數必須全部重新推導：

$$\frac{\partial x}{\partial r} = \frac{2 \cos \theta}{r_{end}(0) - a \cos \theta} \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial^n x}{\partial r^n} = 0, \quad n \geq 2 \quad (3.2.3)$$

$$\frac{\partial x}{\partial \theta} = -\frac{2r_{end}(0)(r-a)\sin \theta}{(r_{end}(0) - a \cos \theta)^2} \quad (3.2.4)$$

$$\frac{\partial^2 x}{\partial \theta^2} = -\frac{2r_{end}(0)(r-a)\cos \theta}{(r_{end}(0) - a \cos \theta)^2} + \frac{4ar_{end}(0)(r-a)\sin^2 \theta}{(r_{end}(0) - a \cos \theta)^3} \quad (3.2.5)$$

$$\frac{\partial^2 x}{\partial r \partial \theta} = -\frac{2r_{end}(0)\sin \theta}{(r_{end}(0) - a \cos \theta)^2} \quad (3.2.6)$$

將上述轉換係數配合計算空間運算子後即可代表物理空間運算子。





3.3 牛頓—拉福森疊代法

在本研究中，吾人需求解非線性 Poisson-Boltzmann 方程式以獲得平衡態電位，為了更有效率求解此問題，吾人採用牛頓—拉福森疊代法(Newton-Raphson iteration)進行運算。此法來自於求解勘根問題 $f(u) = 0$ 時，藉由取函數之切線做疊代計算，以提升收斂速度且有效，為著名的數值方法之一。

如圖 3.2 所示，對於方程式 $f(u) = 0$ 而言，取函數 $f(u)$ 在 $u^{(k)}$ 處的切線，交橫軸於 $u^{(k+1)}$ ，再取函數在 $u^{(k+1)}$ 處的切線，交橫軸於 $u^{(k+2)}$ ，如此疊代直到 $u^{(k+n)}$ 不再變化，則 $u^{(k+n)}$ 即為其解。 $u^{(k+1)}$ 與 $u^{(k)}$ 的關係式為

$$u^{(k+1)} = u^{(k)} - \left(\frac{f(u)}{df/du} \right)_{u=u^{(k)}} \quad (3.3.1)$$

而對於 N 個網格點，則會有 N 條代數方程式：

$$f_j(\mathbf{u}) = f_j(u_1, u_2, \dots, u_N) = 0 \quad (3.3.2)$$

其中 $j = 1 \sim n$ 。對於每一條 $f_j(\mathbf{u}) = 0$ ，牛頓—拉福森疊代法可以寫成：

$$u_j^{(k+1)} = u_j^{(k)} - \left(\frac{f(u_j)}{\partial f / \partial u_j} \right)_{u=u_j^{(k)}} \quad (3.3.3)$$

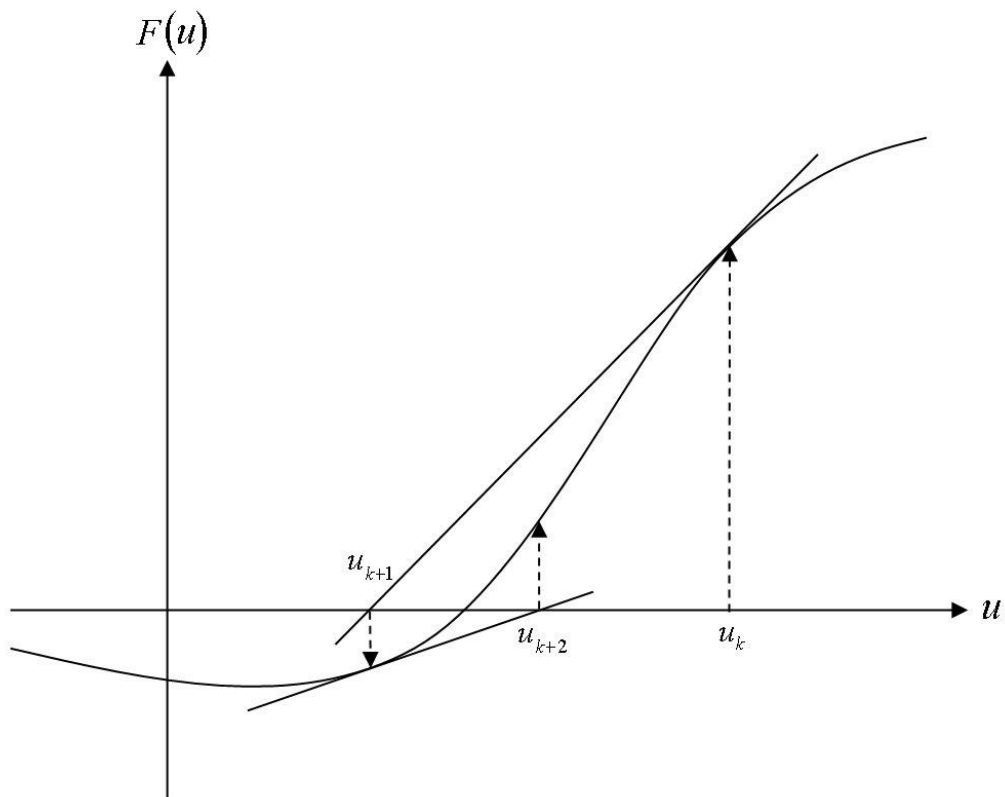


圖 3.2 牛頓—拉福森疊代法示意圖

參考式(3.3.1)，假設

$$f(\mathbf{u}) = \nabla^2 \mathbf{u} + y(\mathbf{u}) = 0 \quad (3.3.4)$$

如此可轉換成矩陣型式：



$$\begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial u_1} & \frac{\partial f_1}{\partial u_2} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial u_N} \\ \frac{\partial f_2}{\partial u_1} & \frac{\partial f_2}{\partial u_2} & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial u_N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_N}{\partial u_1} & \frac{\partial f_N}{\partial u_2} & \dots & \frac{\partial f_N}{\partial u_N} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_1^{(k+1)} - u_1^{(k)} \\ u_2^{(k+1)} - u_2^{(k)} \\ \vdots \\ u_N^{(k+1)} - u_N^{(k)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -f_1 \\ -f_2 \\ \vdots \\ -f_n \end{bmatrix} \quad (3.3.5)$$

吾人設

$$\underline{\underline{\mathbf{A}}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial u_1} & \frac{\partial f_1}{\partial u_2} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial u_N} \\ \frac{\partial f_2}{\partial u_1} & \frac{\partial f_2}{\partial u_2} & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial u_N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_N}{\partial u_1} & \frac{\partial f_N}{\partial u_2} & \dots & \frac{\partial f_N}{\partial u_N} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{B} = \underline{\underline{\mathbf{A}}} \cdot \mathbf{u}^{(k)} - \mathbf{f}^{(k)} \quad (3.3.6)$$

則式(3.3.5)可寫成 $\underline{\underline{\mathbf{A}}} \cdot \mathbf{u}^{(k+1)} = \mathbf{B}$ ，如此可直接透過高斯消去法(Gauss elimination method)求解 $\mathbf{u}^{(k+1)}$ 。



3.4 數值積分

本研究吾人採用的是以 Chebyshev 多項式為基底的正交配位法，而此多項式為 $[-1,+1]$ 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。因此本研究中吾人處理數值積分的方法，採用的是直接將函數以 Chebyshev 多項式展開後積分，亦即

$$\int_{-1}^1 f(x) dx = \int_{-1}^1 \left[\sum_{k=0}^N a_k T_k(x) \right] dx = \sum_{k=0}^N \left(a_k \int_{-1}^1 T_k(x) dx \right) \quad (3.4.1)$$

其中 $T_k(x)$ 為 k 次 Chebyshev 多項式，其定義同式(3.1.5)。若一函數以 Chebyshev 多項式展開則其係數可以表示成如下式：

$$a_k = \frac{1}{\gamma_k} \sum_{j=0}^N f(x_j) p_k(x_j) \omega_j \quad (3.4.2)$$

對於 Chebyshev-Gauss-Lobatto 法而言

$$\gamma_k = \begin{cases} \pi, & k=0, N \\ \frac{\pi}{2}, & 1 \leq k \leq N-1 \end{cases} \quad (3.4.3)$$

$$\omega_j = \begin{cases} \frac{\pi}{2N}, & j=0, N \\ \frac{\pi}{N}, & 1 \leq j \leq N-1 \end{cases} \quad (3.4.4)$$



$$p_k(x_j) = \cos\left(\frac{\pi jk}{N}\right) \quad (3.4.5)$$

而 Chebyshev 多項式可以寫成

$$T_k(x) = \frac{1}{2(k+1)}T'_{k+1}(x) - \frac{1}{2(k-1)}T'_{k-1}(x) \quad (3.4.6)$$

故式(3.4.1)中的積分可以改寫成

$$\int_{-1}^1 T_k(x) dx = \left[\frac{1}{2(k+1)}T_{k+1}(x) - \frac{1}{2(k-1)}T_{k-1}(x) \right]_{-1}^1 \quad (3.4.7)$$

再將式(3.1.5)代入式(3.4.7)則得

$$\int_{-1}^1 T_k(x) dx = \frac{1 - \cos((k+1)\pi)}{2(k+1)} - \frac{1 - \cos((k-1)\pi)}{2(k-1)} \quad (3.4.8)$$



第四章 球形粒子於微流道中之電泳運動現象



本章針對球形帶電粒子於圓柱形微流道當中的電泳與電滲透現象做討論及分析。為兼顧程式在數值計算上的收斂性及數據代表性，本研究採用 $50 \times (10+30+10)$ 的網格數來做計算。而所選用的微流道模型參數方面，為能凸顯鄰近的圓柱形管壁對粒子電泳運動的影響，本研究大部分計算設定微流道管徑為膠體粒子直徑的兩倍，也就是 $R_b^* = 2$ 。

為了驗證程式準確性，吾人比對 Ennis & Anderson [125] 在 1997 年發表的硬粒子於圓柱形通道中電泳運動之解析解，如表 4.1 所示。Ennis 等人採用反射法，圓柱形通道中乃填充電解質水溶液，並假設硬球為低電位及薄電雙層(電雙層不會碰觸到管壁)。因其計算系統為電解質水溶液，故本研究必須將 λa 值設定為 0，在 $\kappa a = 5$ 時以不同的無因次化管徑計算泳動度比對 Ennis & Anderson 解析解，結果非常良好，其相對偏差值皆低於 1%，藉由比較程式所計算出數值解與解析解的結果驗證了本研究程式的準確性。



表 4.1 在 $\kappa a=5$ 時不同管徑(R_b^*)下計算泳動度與解析解比較

R_b^*	本研究 計算結果	Ennis & Anderson 的解析解[125]	相對偏差 (%)
1.667	0.430	0.433	-0.710
2	0.558	0.562	-0.658
2.5	0.656	0.658	-0.338
3.333	0.720	0.722	-0.237
5	0.756	0.758	-0.209

此外，吾人亦將結果比對 Huang 等人[129]研究液滴在填充電解質水溶液的圓柱形孔道中對泳動度的計算結果，可發現當吾人將該研究中液滴的黏度假設為無限大(趨近於硬球，此處設為 1,000)，而將本研究 λa 設定為 0 時(即為電解質水溶液)，兩者比對的結果非常相近，如圖 4.1 所示。藉此驗證本研究的程式相當準確且可靠。

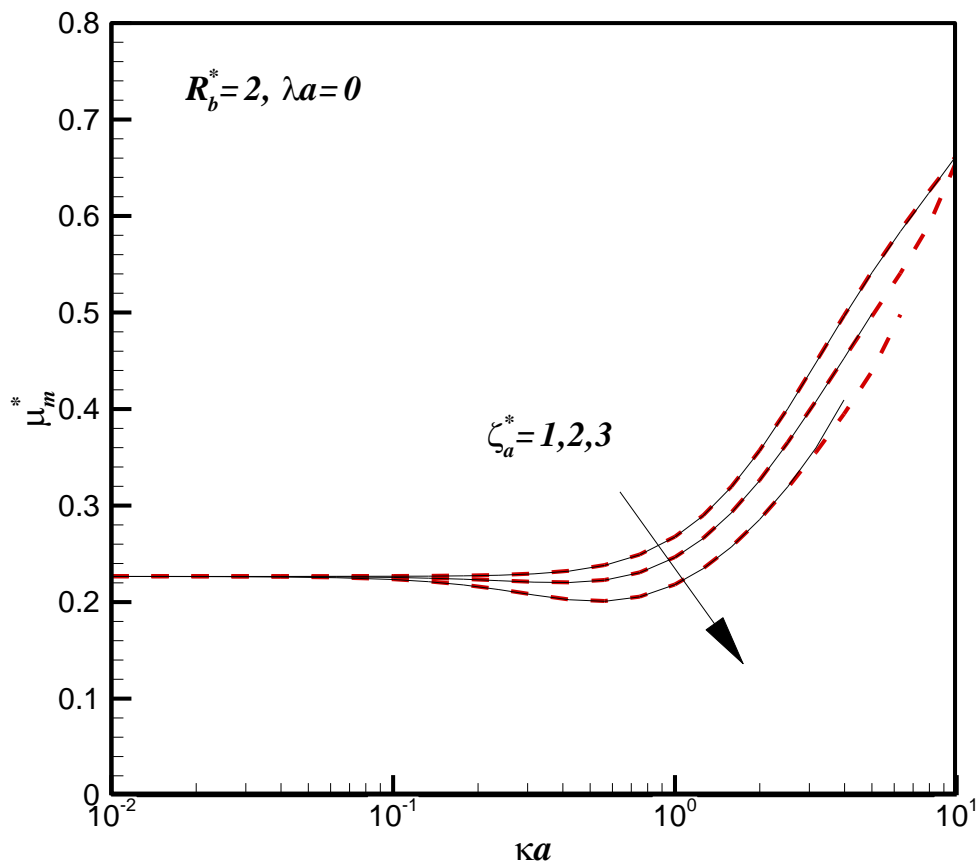
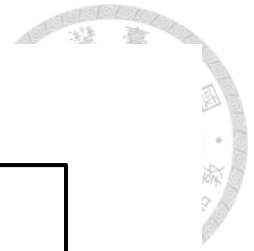



圖 4.1 在管壁不帶電且 $R_b^* = 2$, $\lambda a = 0$ 條件下，以不同的粒子電位(ζ_a^*)
計算泳動度，並與 Huang 等人[129]的結果(紅色虛線)做比較



4.1 硬球表面電位(ζ_a)的影響

首先討論硬球表面電位對泳動度的影響。圖 4.2 為當管壁不帶電時，對表面帶不同無因次界達電位的粒子計算無因次化後的泳動度(scaled mobility, μ_m^*)對 κa 的變化情形，而微通道當中所填充的高分子電解質溶液特徵則以 $\lambda a = 1$ 來描述。特別需要留意的是無因次化後的泳動度為 $\mu_m^* = \mu_m / \frac{\varepsilon \zeta_a}{\eta}$ ，因此粒子的泳動度 $\mu_m = U/E$ 必須乘上粒子實際上帶的界達電位 ζ_a ，因此較小的 μ_m^* 並不一定代表粒子運動得較慢，通常帶高電位的粒子較帶低電位的粒子泳動得快。而 κ^{-1} 代表電雙層厚度，當電解質濃度愈高，電雙層厚度愈薄， κa 的值愈大；反之當電解質濃度低，電雙層厚度愈厚， κa 的值愈小。

當粒子帶低電位時($\zeta_a^* \leq 1$)，隨著電解質的濃度提高，電雙層厚度愈薄， κa 愈大，粒子的泳動度呈現單調遞增的趨勢，即代表粒子的遷移速度隨之增快，此歸因於電場驅動力隨著電雙層當中的電位梯度提升而增加。然而對於帶較高電位的粒子($\zeta_a^* > 1$)，這樣的加速效應會在 κa 大約等於 1 時被抑制，乃因帶高電位的粒子周圍的離子雲因流場的擾動而重新分布，引發極化效應(polarization effect)或變形效應(deformation effect)而阻礙其運動[129, 138, 139]。主因是電雙層當中的反離子(counterions)被粒子周邊的流體帶到與電場相反的方向，因而誘發反向電場降低粒子的運動速度，被稱為電雙層極化(變形)效應。此效



應在電雙層較薄(κa 較大)或電雙層較厚(κa 較小)時較不明顯，此因電雙層薄時，反離子緊密地聚集在粒子周圍，較難發生嚴重扭曲而誘發反向電場；當電雙層厚時，粒子周圍反離子濃度相當低，尚難形成足以拖曳粒子運動的反向電場。當粒子表面所帶的界達電位(ζ_a^*)愈高，極化效應愈明顯，此因 ζ_a^* 愈高，粒子周圍吸引的反離子就愈多，極化效應誘發的反向電場力量就愈強。

由圖 4.1 及圖 4.2 可知，不論是電解質水溶液或高分子溶液，電雙層極化效應造成粒子泳動度在 $\kappa a \approx 1$ 附近達到極小值，特別是當 $\zeta_a^* \geq 3$ ，極化效應更為明顯，因此後續計算的模型參數設定本研究原則上假設粒子表面電位為 $\zeta_a^* = 3$ 。比較圖 4.1 及圖 4.2，可發現在 $\lambda a = 1$ 的高分子溶液中的粒子泳動度只比在電解質水溶液稍微下降一些，大約在 κa 為 0.01~10 的範圍之間降幅為 10%左右。

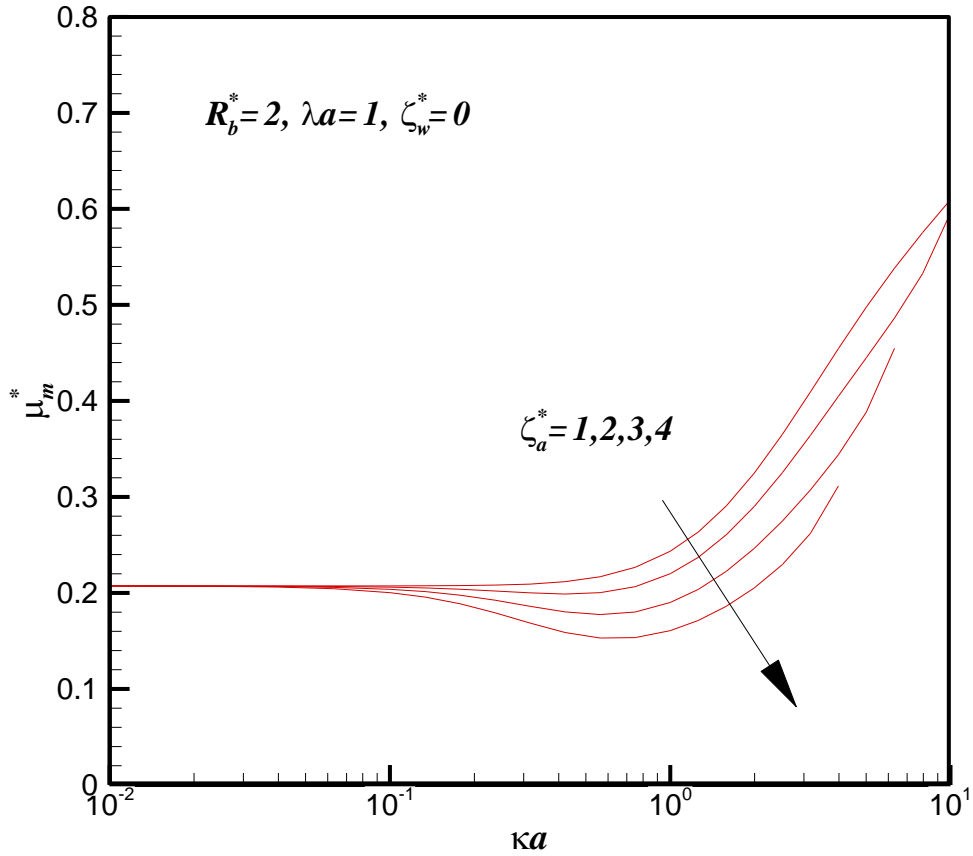



圖 4.2 在管壁不帶電($\zeta_w^* = 0$)且 $R_b^* = 2$, $\lambda a = 1$ 條件下，
依據不同的粒子帶電(ζ_a^*)，隨 κa 變化計算粒子的泳動度(μ_m^*)



此外，為利於以視覺化的方式掌握系統的情況，吾人於圖 4.3 比較粒子在填充高分子溶液的圓柱形管道中時的無因次平衡空間電荷密度 (scaled equilibrium space charge density, ρ_e^*) 分布場圖，以了解無外加電場時(平衡態)的電荷密度分布情形。同樣在管壁不帶電($\zeta_w^* = 0$)，粒子所帶界達電位 $\zeta_a^* = 3$ ，管徑為粒徑兩倍($R_b^* = 2$)條件下，對高分子溶液吾人設定 $\lambda a = 1$ ，比較不同電雙層厚度條件下($\kappa a = 0.01$ 及 $\kappa a = 5$)的 ρ_e^* 分布圖。可發現當電雙層較厚(圖 4.3(a)， $\kappa a = 0.01$)，在粒子周圍的平衡離子電荷密度值遠小於電雙層較薄的情況(圖 4.3(b)， $\kappa a = 5$)，此亦部份說明當電雙層較厚時，粒子周圍的電場驅動力較小，因而使得粒子運動較慢。

為能進一步了解在電雙層極化效應較為顯著時，粒子周邊管道內的擾動電荷密度分布及流線函數的分布情況，於圖 4.4 吾人設定管壁不帶電($\zeta_w^* = 0$)，粒子所帶界達電位 $\zeta_a^* = 3$ ，管徑為粒徑兩倍($R_b^* = 2$)，高分子溶液 $\lambda a = 1$ 且 $\kappa a = 1$ 的條件下，畫出無因次空間擾動電荷密度 (scaled space charge density disturbance, $\delta\rho^*$) 分布場圖(圖 4.4(a))及無因次流線函數(scaled stream function, ψ^*) 分布圖(圖 4.4(b))。可發現當 $\kappa a = 1$ 時，擾動離子電荷密度確實在粒子周圍產生不均勻分布，因而局部誘發反向電場使得粒子運動速度變慢，在適當的條件設定下可提供更直覺的圖示說明。

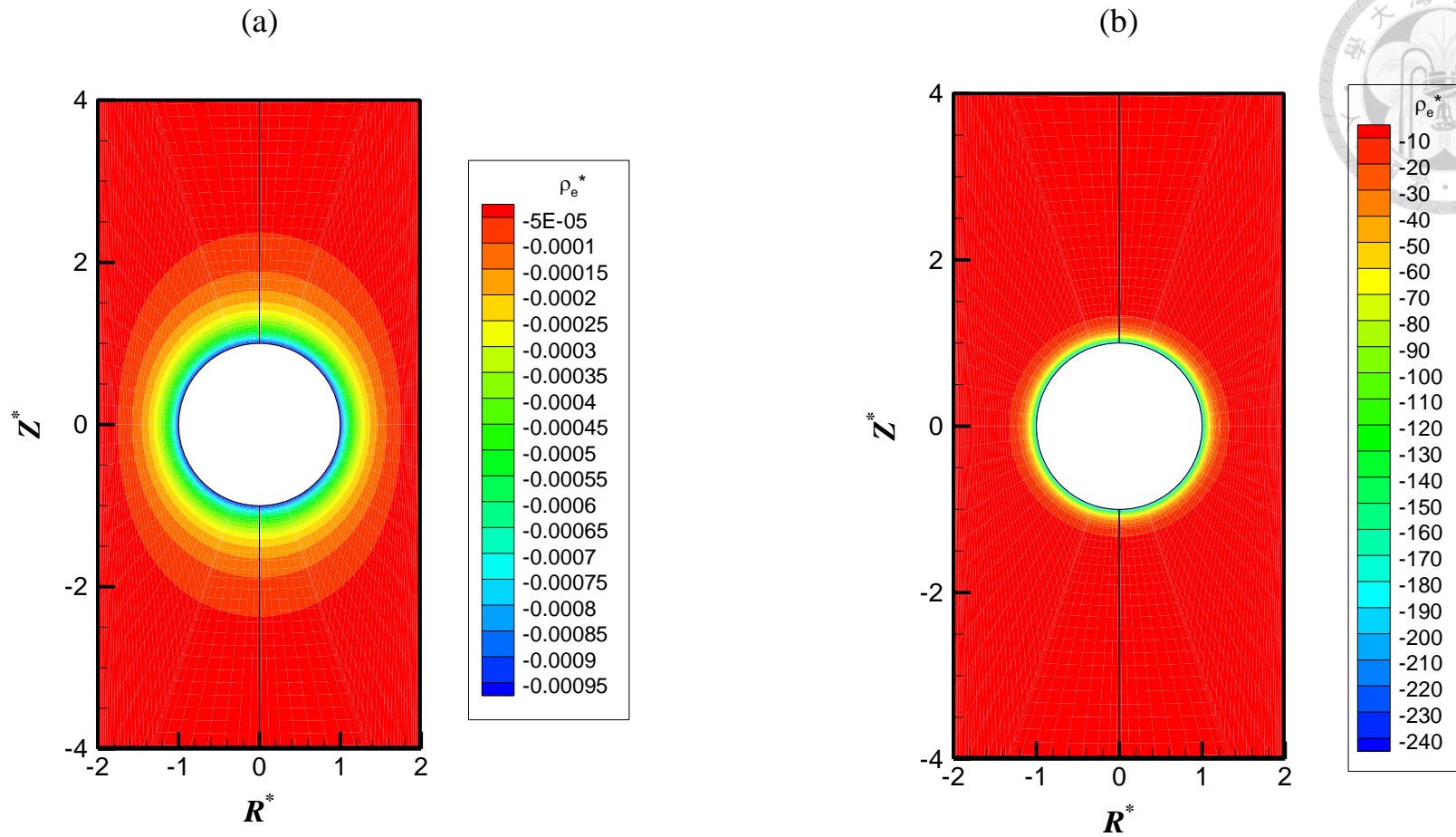


圖 4.3 在管壁不帶電($\zeta_w^* = 0$)，固定粒子帶電($\zeta_a^* = 3$)且 $R_b^* = 2$ ， $\lambda a = 1$ 條件下，對不同的 κa 計算無因次平衡空間電荷密度(ρ_e^*)分布場圖：(a) $\kappa a = 0.01$ ；(b) $\kappa a = 5$

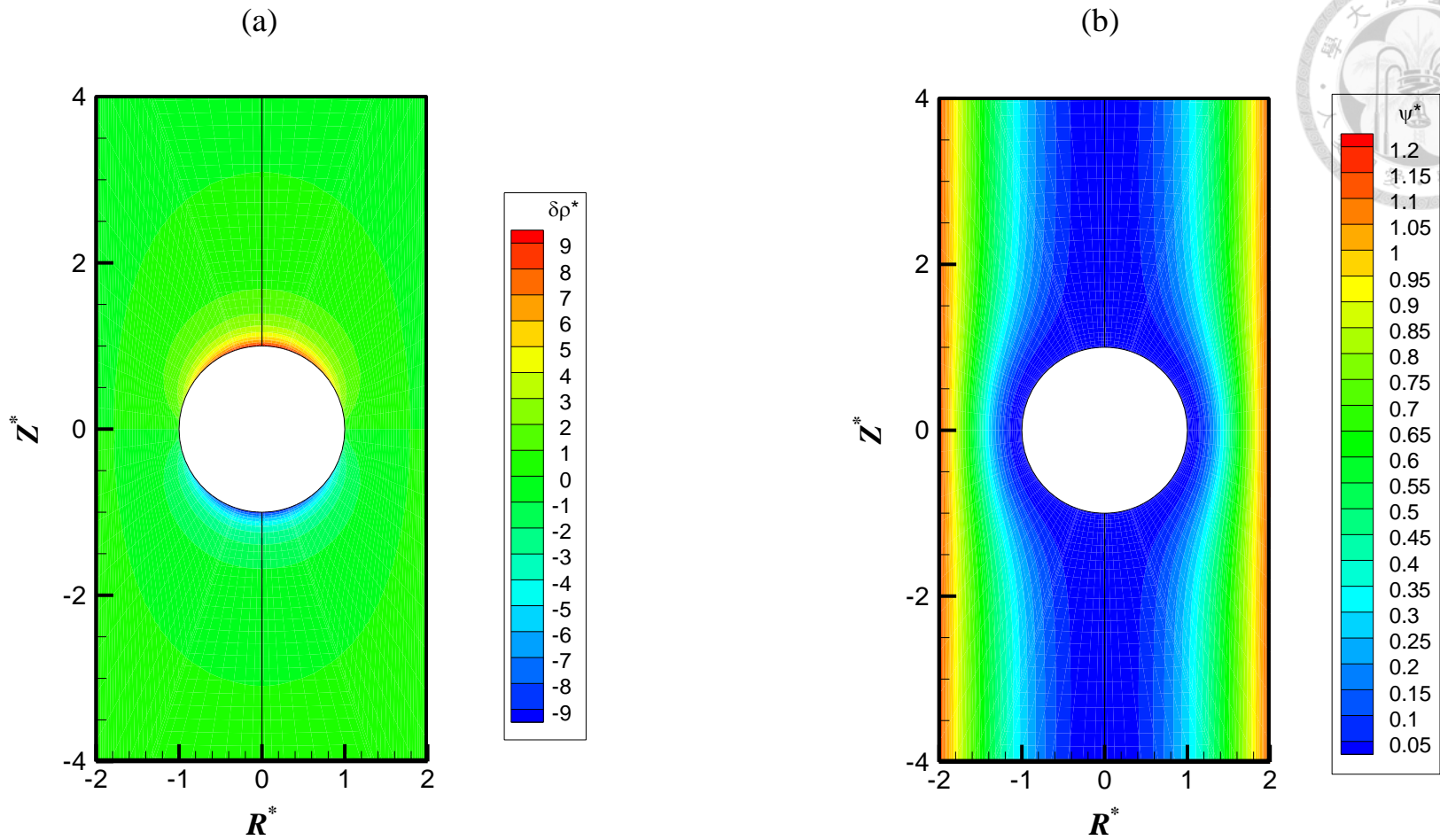


圖 4.4 在管壁不帶電($\zeta_w^* = 0$)，固定粒子帶電($\zeta_a^* = 3$)且 $R_b^* = 2$ ， $\lambda a = 1$ ， $\kappa a = 1$ 條件下之

(a)無因次空間擾動電荷密度($\delta\rho^*$)分布場圖及(b)無因次流線函數(ψ^*)分布圖



4.2 摩擦阻力係數(λa)的影響

本節將討論不同黏度的高分子溶液對粒子泳動度(μ_m^*)的影響，這項參數以無因次化的 Debye-Bueche 遮蔽長度之倒數(reciprocal of Debye-Bueche screening length)，也就是 λa 來描述，亦可稱為流體的摩擦阻力係數。圖 4.5 呈現對於不同的 λa ，無因次的粒子泳動度 μ_m^* 對 κa 的變化情形，可發現 λa 對粒子泳動度的影響相當顯著。相對於電解質水溶液而言，當 $\lambda a=3$ 時泳動度下降約 40%，當 $\lambda a=10$ 時，泳動度的降幅甚至高達 90%！此乃歸因於高分子溶液當中高分子鏈帶來額外的流體摩擦力(hydrodynamic friction force)，在定義上這個摩擦力與 $(\lambda a)^2$ 成正比。因此，當 λa 設為 1, 3, 10 時， $(\lambda a)^2$ 則為 1, 9, 100，幾乎使流體的摩擦力隨之增加兩個數量級！由於流體產生的額外拖曳力甚強，故隨著 λa 增加，粒子的泳動度會隨之顯著地下降。

此外，值得注意的是在電解質水溶液的條件下($\lambda a = 0$)，在 $\kappa a=0.56$ 左右粒子泳動度達到最低點，相對於 $\kappa a=0.01$ 下降約 14.86%；而在濃度較高的高分子溶液($\lambda a = 10$)條件下，在 $\kappa a=0.42$ 左右粒子泳動度達到最低點，相對於 $\kappa a=0.01$ 下降約 8.6%，幾乎觀察不到泳動度有明顯下降再上升的情況，可發現當 λa 愈高，電雙層極化效應愈不顯著。此歸因於當流體摩擦阻力愈大，粒子運動速度愈慢，且粒子周圍反離子的對流及重新分布亦更加困難，因此電雙層變形幅度不大，極化效應較



不明顯，此發現亦與 Allison 等人[110]的研究結果相吻合。

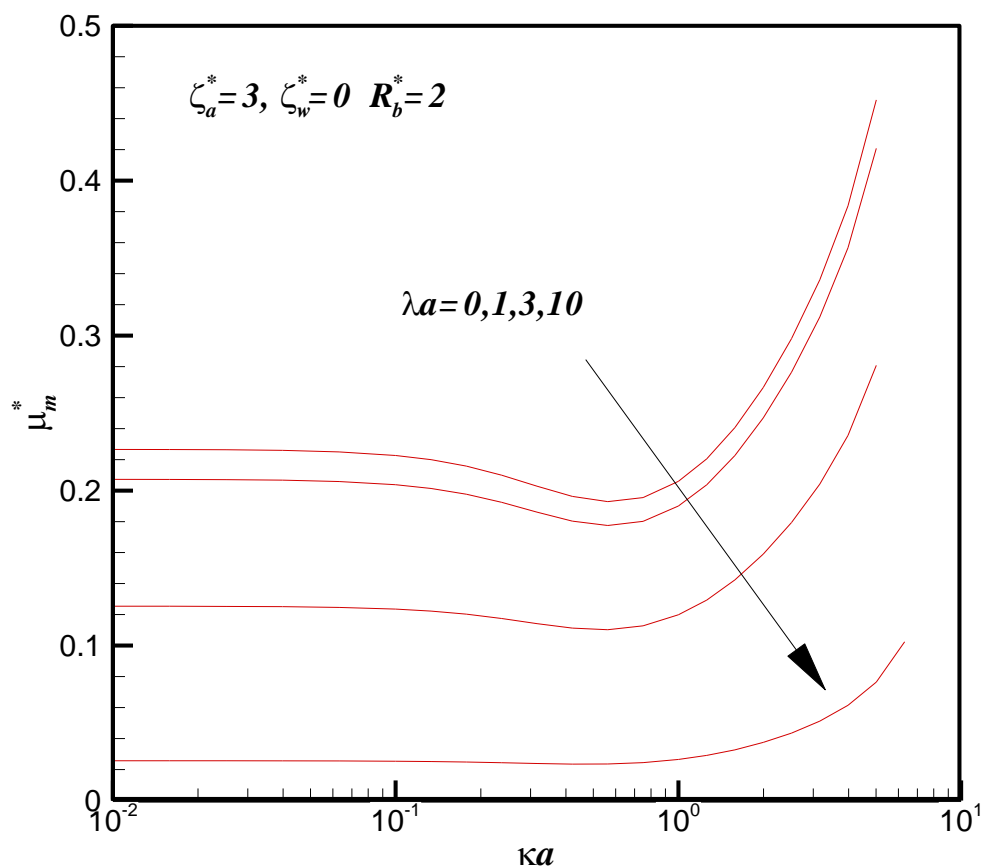


圖 4.5 在管壁不帶電($\zeta_w^* = 0$)，粒子帶固定電位($\zeta_a^* = 3$)且 $R_b^* = 2$ 的條件下，依據高分子溶液不同的 λa ，隨 κa 的變化計算粒子泳動度(μ_m^*)



4.3 圓柱管道半徑(R_b^*)的影響


本節討論無因次圓柱管道半徑 R_b^* 對粒子泳動度的影響。對於膠體粒子的電泳運動而言，邊界的存在會產生拖曳阻力，降低粒子的運動速度；隨著邊界愈貼近粒子，產生的阻力愈大。由圖 4.6 可發現，如預期的當管道半徑愈窄，粒子運動得愈慢，而程式計算的結果比對 Allison 等人對於帶低電位的單一粒子在聚合物溶液的無限流體當中計算的結果相當吻合[110]。當粒子在管道中運動，管壁的存在對流體產生拖曳力，因而降低粒子泳動度。特別是對於非常狹窄的管道，譬如 $R_b^*=1.2$ 時，由於圓柱形管道中管壁的限制導致粒子周邊的電雙層受到嚴重擠壓，使得更多原本分布在粒子周邊的反離子聚集到粒子的尾端，誘發反向電場而阻礙粒子的運動。邊界擠壓的流力效應加上反向電場引發的靜電力使得在 $\kappa a=1$ 附近，以 $R_b^*=1.2$ 與 $R_b^*=3$ 時的情況(此時電雙層並未碰觸到管壁，未因此而受到擠壓)相比較，粒子的泳動度降低將近 90%。

此外，由圖 4.6 吾人亦可發現在不同的管道半徑之下，粒子的電泳動度隨 κa 變化而發生極小值時所對應的 κa 大小也不同，而是隨著管徑愈小，粒子電泳動度的極小值在 κa 愈大的時候發生，此乃因極化效應誘發較強反向電場的位置受到電雙層厚度及管徑大小兩者影響。以 $\kappa a=1$ 為例，此時電雙層厚度和粒徑相當，對於管徑較大的系統而言，



粒子周圍離子雲的分布不受管壁擠壓影響，電雙層僅受到外加電場擾動及粒子運動影響而變形，當 κa 再增大，粒子周圍離子雲的分布與不受邊界效應影響的情況類似；但對於管徑較小的系統而言，尚需額外考慮離子雲因受管壁擠壓而集中分布於粒子的前端及尾端(管道軸向，相對於運動方向而言)，必須要在 κa 值更大，電雙層更薄的時候，才會慢慢回歸到不受邊界效應影響的情況，因此粒子電泳動度的極小值發生在 κa 更大的情況下。

為能以更視覺化的方式呈現此邊界限制的效應，在管壁不帶電($\zeta_w^* = 0$)，粒子帶固定電位($\zeta_a^* = 3$)，高分子溶液 $\lambda a = 1$ ， $\kappa a = 1$ 且管徑為粒徑 1.2 倍($R_b^* = 1.2$)的條件下，於圖 4.7 及圖 4.8 中分別以粒子周邊無因次平衡電位(scaled equilibrium electric potential, ϕ_e^*)的分布場圖(圖 4.7)及無因次空間擾動電荷密度(scaled space charge density disturbance, $\delta\rho^*$)分布場圖(圖 4.8)來呈現。這兩者與電場的驅動力 δF^* 大小直接相關，其關係式為 $\delta F^* = (\delta\rho^*)\nabla\phi_e^* + \rho_e^*(\nabla\delta\phi^*)$ ，其中下標 e 代表平衡態， δ 代表導入外加電場後的量值變化。可發現電雙層嚴重變形的情況在此二圖中清楚地呈現出來，在圖 4.7 及圖 4.9 無外加電場的平衡態時，粒子周圍的離子雲即因受到邊界的限制及擠壓而呈現不均勻分布，導致在施以外加電場時，因外加電場及粒子運動所造成離子分布不均的情況更為嚴重，所誘發的反向電場更強而造成極化效應更為顯著。在圖 4.8



中清楚地顯示出粒子周圍電雙層當中反離子分布不平均的現象，即所謂極化現象；圖 4.9 則呈現同樣條件下的無因次平衡空間電荷密度 (scaled equilibrium space charge density, ρ_e^*) 分布圖。此外，由於此系統中擾動態的量值僅約為平衡態量值的 1%，因此粒子運動過程中的淨電荷分布 (net charge distribution) 圖與平衡電荷分布圖非常相似。

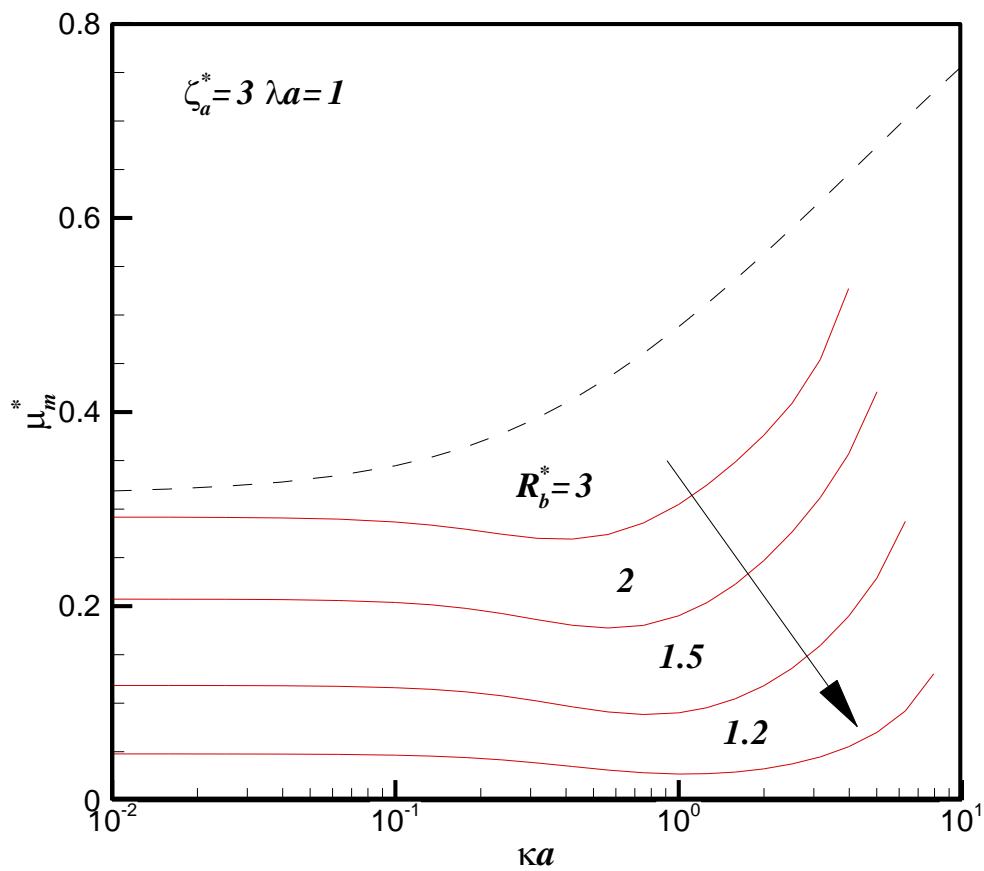


圖 4.6 在管壁不帶電($\zeta_w^* = 0$)，粒子帶固定電位($\zeta_a^* = 3$)， $\lambda a = 1$ 條件下，對不同圓柱管道半徑(R_b^*)隨 κa 的變化計算粒子泳動度(μ_m^*)，並與 Allison[110]的結果(虛線)比較

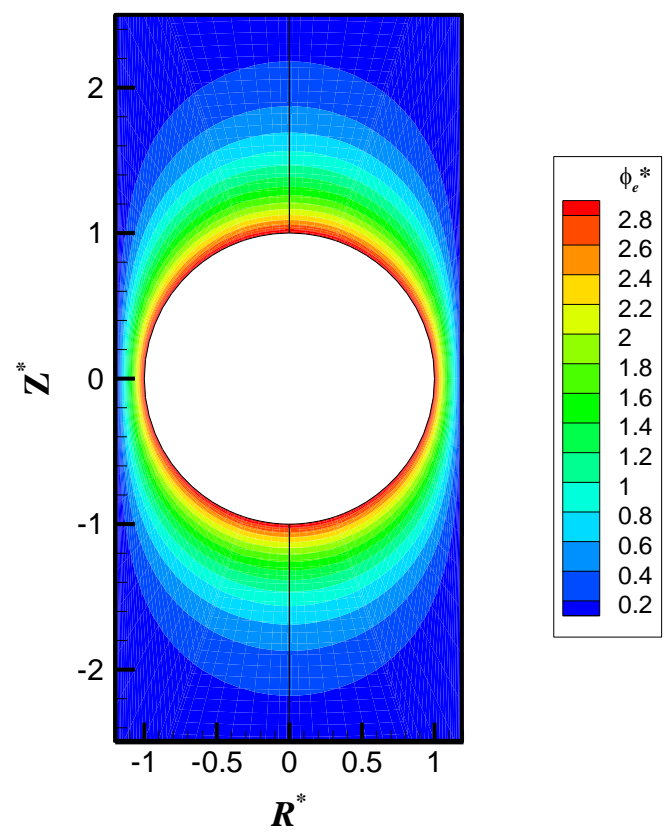


圖 4.7 在管壁不帶電($\zeta_w^* = 0$)，粒子帶固定電位($\zeta_a^* = 3$)， $\lambda a = 1$ ， $\kappa a = 1$ ， $R_b^* = 1.2$ 條件下之無因次平衡電位(ϕ_e^*)分布圖

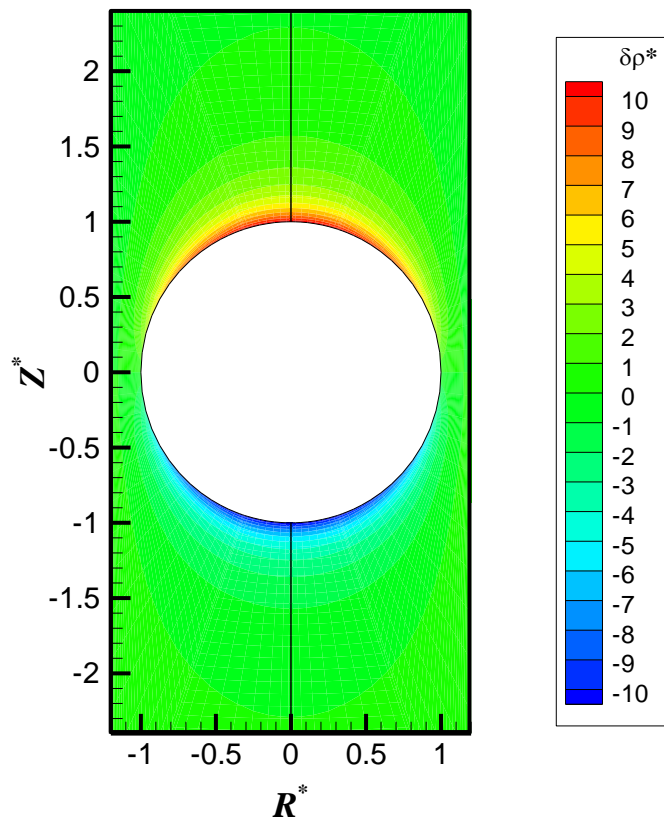


圖 4.8 在管壁不帶電($\zeta_w^* = 0$)，粒子帶固定電位($\zeta_a^* = 3$)， $\lambda a=1$ ， $\kappa a=1$ ， $R_b^*=1.2$ 條件下之無因次空間擾動電荷密度($\delta\rho^*$)圖

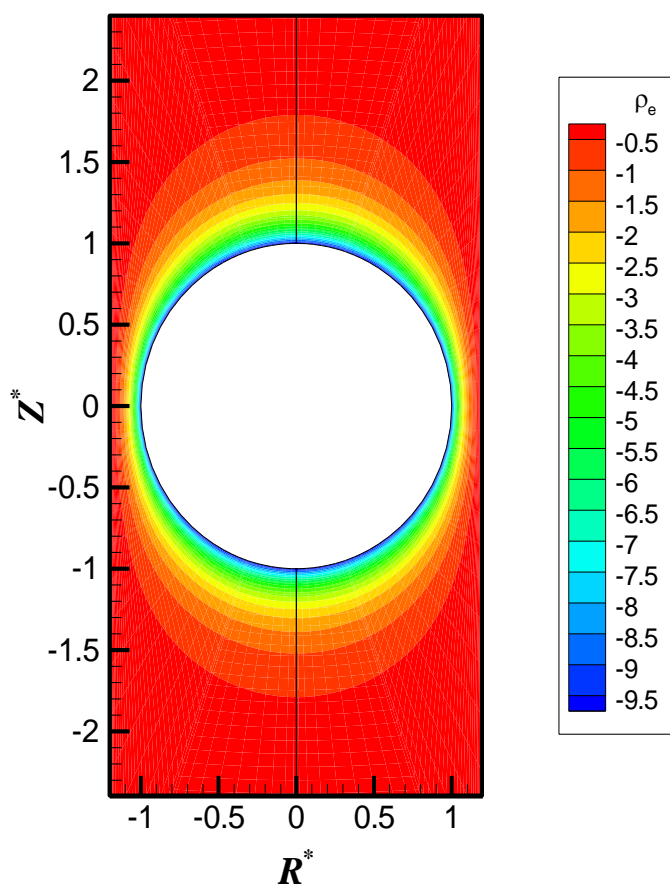



圖 4.9 在管壁不帶電($\zeta_w^* = 0$)，粒子帶固定電位($\zeta_a^* = 3$)， $\lambda a = 1$ ， $\kappa a = 1$ ， $R_b^* = 1.2$ 條件下之無因次空間平衡電荷密度(ρ_e^*)圖




4.4 電滲透流(EOF)的影響

當管壁帶電，由於管壁附近電雙層當中的反離子遷移的關係，會導致電滲透流的產生。一般而言，微流道裝置的通道管壁是由石英玻璃，即熔融矽(fused silica)材質製成，故管壁通常帶負電，即會吸引帶正電的反離子聚集在管壁附近的電雙層中，正電離子會往陰極遷移而形成電滲透流(electroosmotic flow, EOF)，因此提高帶正電粒子的電泳動度。反之，若管壁帶正電，則會阻礙帶正電粒子的泳動。為兼顧理論計算的可操作性及程式收斂性，且能儘量趨近實驗中實際量測結果，本研究中以假設管壁帶固定的界達電位做為折衷方法。

為能掌握高分子溶液在不同 $\kappa_w a$ 的條件下，管道內電滲透流的分布變化趨勢，本研究以圖 4.10 到圖 4.12 做進一步討論，此處管壁附近電雙層厚度為 κ_w^{-1} 。在電雙層較薄的情況下(此處設定 $\kappa_w a$ 為 10)，圖 4.10 於遠離粒子所在的截面，對於不同的 λa 描繪管道中電滲透流(EOF)在徑向的速度分布。此處 V_z^* 代表無因次化的電滲透流速度(electroosmotic velocity)，粒徑 a 為通道半徑的一半，也就是 $R_b^*=2$ 的情況。由圖 4.10 可發現，對於 $\lambda a=0.1$ 及電解質水溶液($\lambda a=0$)而言，在管壁附近的電雙層之外便可觀察到平推流(plug flow)的速度分布。虛線代表 Rice 等人對於電解質水溶液計算電滲透流的解析解[43]，本研究程式計算的結果(設定 $\lambda a=0$)與其比對後相當符合。此外，本研究亦將結果與 Scales 等



人[46]的研究比對，Scales 是針對管壁帶低電位、管內填充固態多孔性介質的毛細管計算其電滲透流，比對結果依然相當符合。值得注意的是，由圖 4.10 可發現，當 λa 愈大，電滲透流愈無法穿透靠近管道中央的主流區域，特別是當 $\lambda a=10$ 時，在靠近管壁的電雙層之外幾乎沒有電滲透流的流速。這是因為高分子溶液造成額外的拖曳力很強，因此流體的分子動量(molecular momentum)或剪切應力(shear stress)無法被傳遞到主流區域。這表示必須特別留意填充高分子溶液的毛細管電泳中電滲透流的情況，當高分子溶液的 λa 很大或 Debye-Bueche 遮蔽長度很小時，很可能電滲透流在管道中的分布並非如在電解質水溶液當中所熟知的平推流情況，也可能會影響到其對管道中運動粒子的篩分行為。當 $\lambda a=1$ 時，相較於水溶液($\lambda a=0$)的條件其電滲透流速度大約會下降 45%；當 $\lambda a>3$ 時，即可發現在管道中央的主流區域幾乎沒有電滲透流的流速。如果在某些實驗操作當中是不希望電滲透流存在的，譬如有些毛細管電泳的操作透過在毛細管壁做特殊的塗佈以形成一個似凝膠層(gel-like layer)來壓制(suppress)電滲透流，其結果與本研究所發現的雷同，因此填充高分子溶液的毛細管電泳可能以更單純的實驗設計來達成壓制電滲透流的效果。圖 4.11 及圖 4.12 為 $\kappa_w a=5$ 及 $\kappa_w a=1$ 的情況，也呈現了類似的速度分布。



由圖 4.10 及圖 4.11 可發現靠近管壁處會出現一個局部的速度極大值，這種依管徑方向變化的速度分布可能提供一種額外的分離機制。相對於大粒子而言，小粒子比較容易接近管壁[140, 141]，因其迴轉半徑(radius of gyration)較小而受到的空間遮蔽效應(steric effect)較小，因此在這樣的電滲透流速度分布之下比接近管道中央的大粒子更快被沖提(elute)出來。相反地，在電解質水溶液當中，當在奈米管道當中電雙層互相重疊(double layer overlapping, DLO)時，電滲透流的流速是拋物線分布，因此在管道中央流速最高，此時位於管道中央主流區的 DNA 大粒子反而比較快被沖提出來[140]。在此研究結果發現，在分子溶液的影響之下，若改變管道尺度半徑抑或是改變電解質濃度，很可能造成大小粒子被沖提的順序不同甚至相反，取決於電滲透流在管道中的流速分布。在奈米級管道中且當電雙層重疊現象發生時，電滲透流於水溶液為拋物線分布，於分子溶液則為被抑制的拋物線分布(同樣地在靠近管道中央的主流區域被抑制較多)；而在微米級流道時，電雙層重疊較不易發生，電滲透流於水溶液是平推流的流速分布，然而於分子溶液則是靠近管壁電滲透流速高，靠近管道中央流速低的速度分布。據此推論，在分子溶液的毛細管電泳當中，若分子溶液濃度夠高，因其非牛頓的高分子流變性質，可能透過電滲透流提供額外

的分離機制，因此在高分子溶液當中對於小粒子的沖提較為有利。非牛頓特性電滲透流行為在 Yang 等人的研究當中也有類似發現[130]。



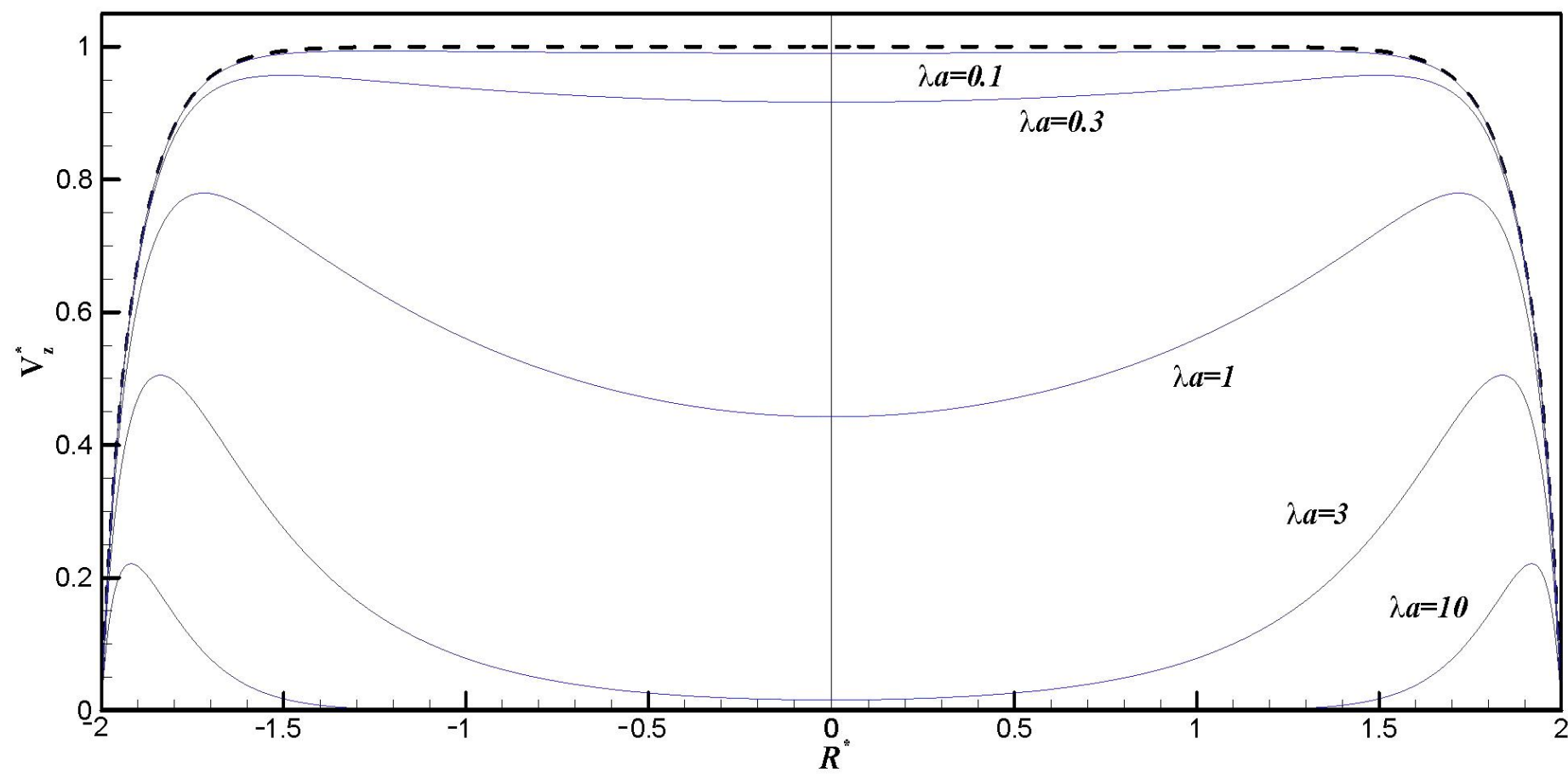
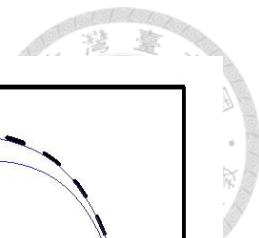


圖 4.10 當 $R_b^* = 2$, $\kappa_w a = 10$, 對於不同的 λa 計算電滲透流在管道徑向的速度分布(遠離粒子所在處),
虛線為水溶液的情況

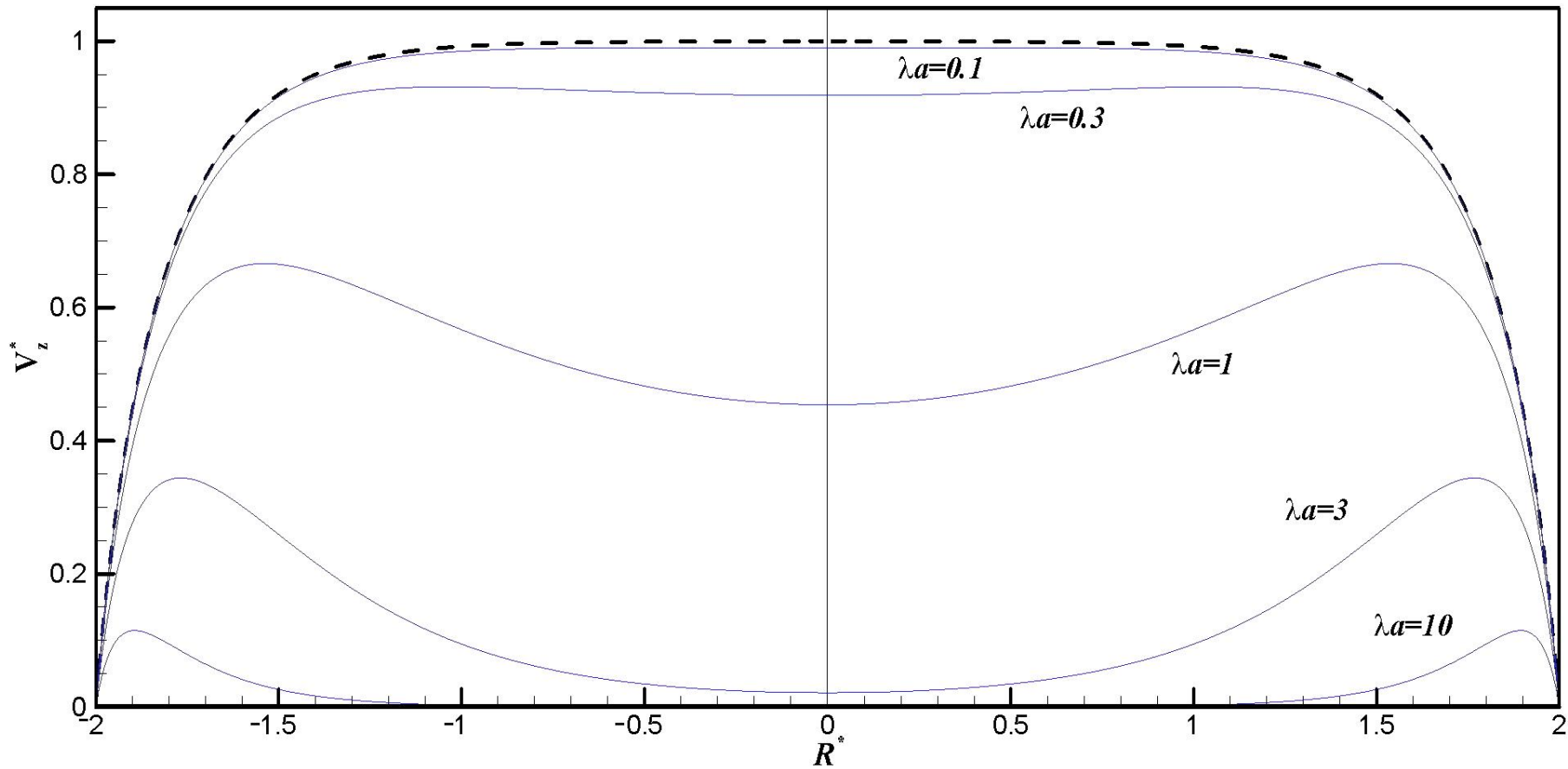


圖 4.11 當 $R_b^*=2$, $\kappa_w a=5$, 對於不同的 λa , 電滲透流在管道徑向的速度分布(遠離粒子所在處),

虛線為水溶液的情況

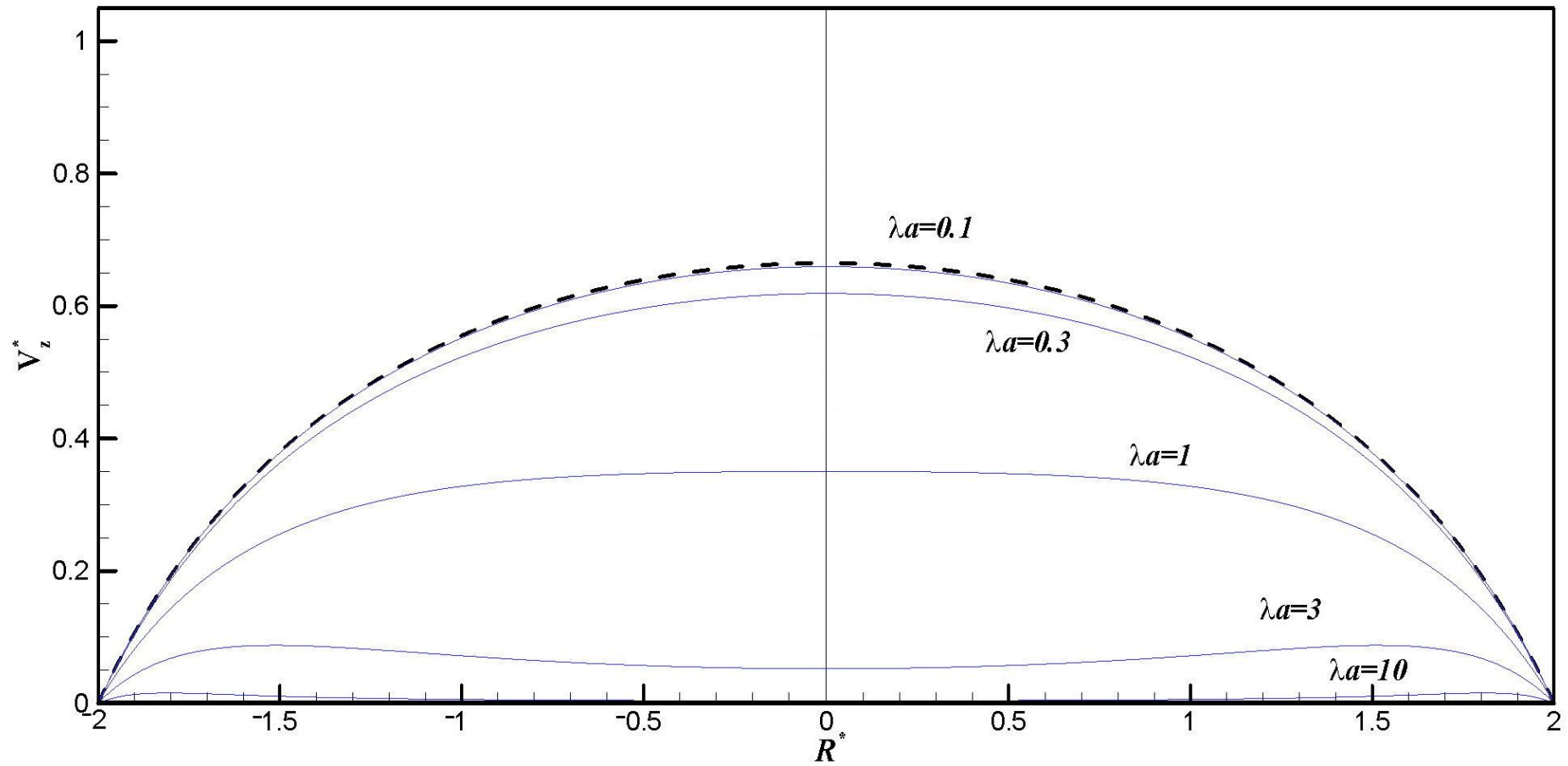


圖 4.12 當 $R_b^* = 2$, $\kappa_w a = 1$, 對於不同的 λa , 電滲透流在管道徑向的速度分布(遠離粒子所在處),

虛線為水溶液的情況




4.5 電泳及電滲透流(EOF)的加成影響

對於帶高電位的粒子，電泳和電滲透的效應並非可在數學上直接疊加的(arithmetically superimposable)，而是兩者的效應必須同時考慮。計算的結果如圖 4.13 到圖 4.15 所示，圖中呈現帶正電($\zeta_a^*=3$)的粒子對不同的管壁帶電條件計算粒子泳動度相對於 κa 的變化，其中實線是高分子溶液，虛線代表水溶液的情況(圖 4.13 為 $\lambda a=0.1$ ，圖 4.14 為 $\lambda a=1$ ，圖 4.15 為 $\lambda a=3$)。如之前所討論的，當管壁帶負電時將會加速帶正電粒子的運動，而當管壁帶正電時則會阻礙其運動；當管壁帶電愈高，對於粒子運動的影響愈顯著。值得注意的是當 ζ_w^* 大於 1，粒子受到電滲透流的阻礙，甚至可能會往反方向運動，泳動度則會出現負值，因此通常在電泳的實務操作上都希望能夠調控甚至壓制電滲透流。

圖 4.13 當中 $\lambda a=0.1$ 的結果幾乎和電解質水溶液(虛線)的結果一致。由圖 4.13 到圖 4.15 可以明顯地發現，當 λa 愈大，由於流體的阻力愈強，粒子的運動速度愈慢。且在這些圖上的泳動度曲線表示出，當 λa 愈高，也就是高分子溶液的黏度愈高，對於電滲透流的壓制愈明顯，甚至可以完全被壓制。

通常隨著 λa 增大，流體的黏滯力愈強而阻礙粒子運動，使得粒子運動速度愈來愈慢。值得注意的是當 $\lambda a=3$ ，由圖 4.15 可發現在電雙層厚度相當薄的時候(大約是 $\kappa a=5$ 附近)，所有的泳動度曲線都會趨於和



管壁不帶電的情況一致($\zeta_w^*=0$)。這導因於當高分子溶液黏度相當高時(此處設定 $\lambda a=3$)，電滲透流被限制在管壁附近，其動量無法傳遞到接近管中心的主流區域，此時不論管壁帶電(ζ_w^*)多高，電滲透流對接近管中心之粒子運動的影響仍會消失。這個現象和圖 4.11 中在 $\lambda a=3$ ， $\kappa a=5$ 的條件下，電滲透流在主流區域幾乎消失的情況一致。據此可知，在 高分子溶液當中的電滲透流表現行為與電解質水溶液當中相當不同。

為了瞭解管壁帶正電或負電時，對於帶正電粒子於管道中運動的影響，圖 4.16 在 $\lambda a=1$ ， $\kappa a=1$ 條件下，設定管壁和粒子帶同性電荷(圖 4.16(a)， $\zeta_a^*=3$ ， $\zeta_w^*=3$)及異性電荷(圖 4.16(b)， $\zeta_a^*=3$ ， $\zeta_w^*=-3$)的情況，呈現管道中的無因次平衡空間電荷(ρ_e^*)分布場圖，由於平衡態及擾動態量值比例上的差異，此平衡空間電荷分布圖將與淨電荷分布圖差異不大。在圖 4.16(a)中，管壁帶正電吸引帶負電的反離子聚集在管壁附近的電雙層中，因此阻礙了帶正電的粒子運動；而在圖 4.16(b)中，帶負電的管壁吸引帶正電的反離子聚集在管壁附近的電雙層中，電滲透流因而加速了帶正電的粒子運動，此結果與圖 4.13 到圖 4.15 的結果一致。由圖中可發現，由於粒子和管壁周圍的電雙層互相重疊(DLO)，這些反離子的重新分布造成彼此的電雙層有變形現象。

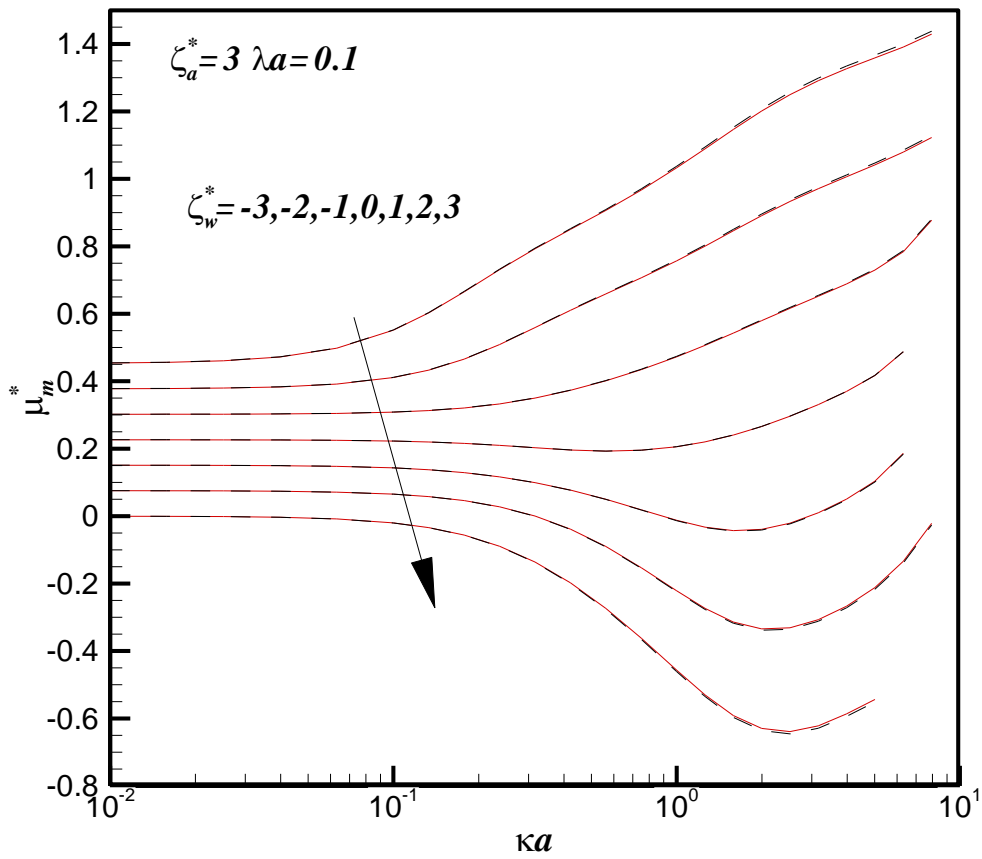
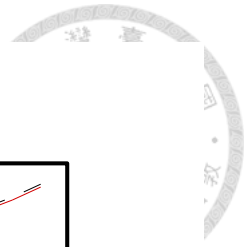


圖 4.13 當 $\lambda a=0.1$ 的粒子泳動度(μ_m^*)，虛線為水溶液的情況

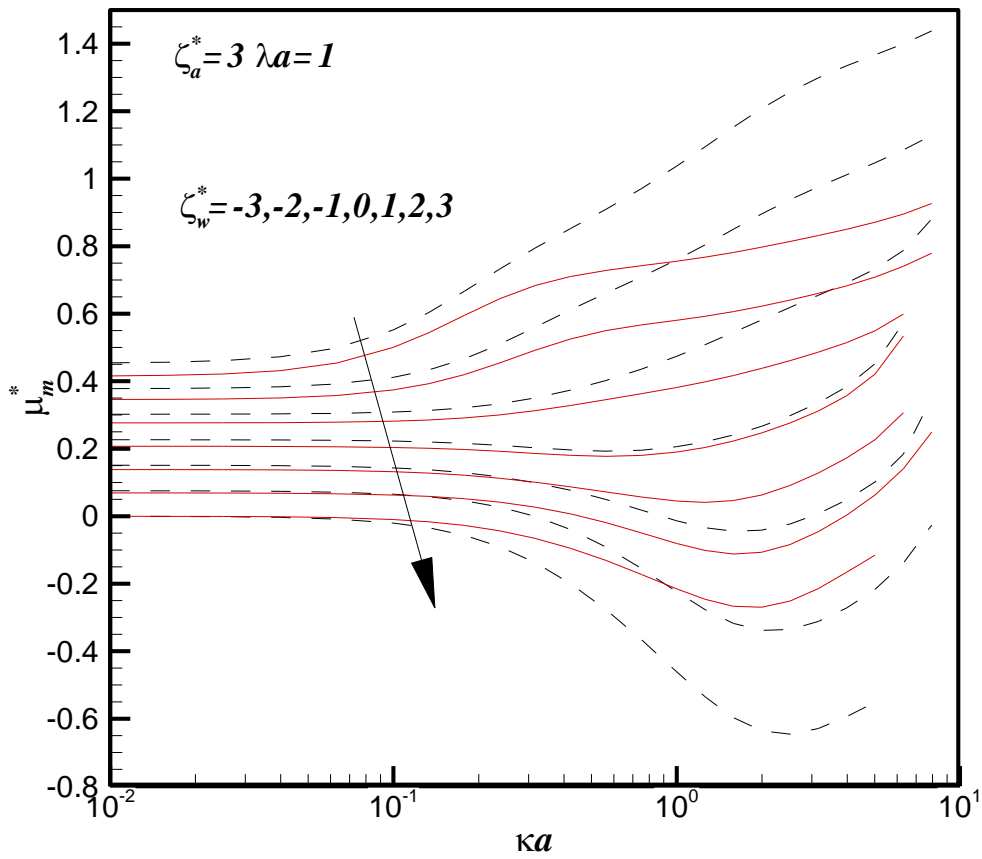


圖 4.14 當 $\lambda a = 1$ 的粒子泳動度 (μ_m^*)，虛線為水溶液的情況

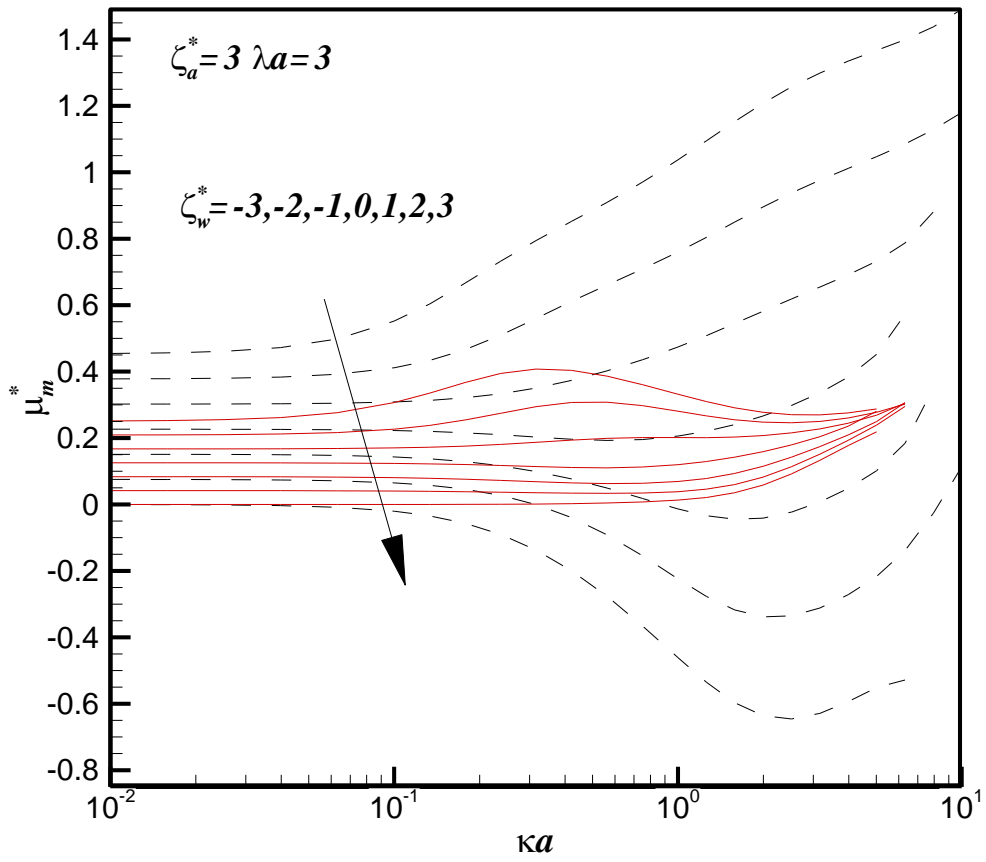


圖 4.15 當 $\lambda a=3$ 的粒子泳動度(μ_m^*)，虛線為水溶液的情況

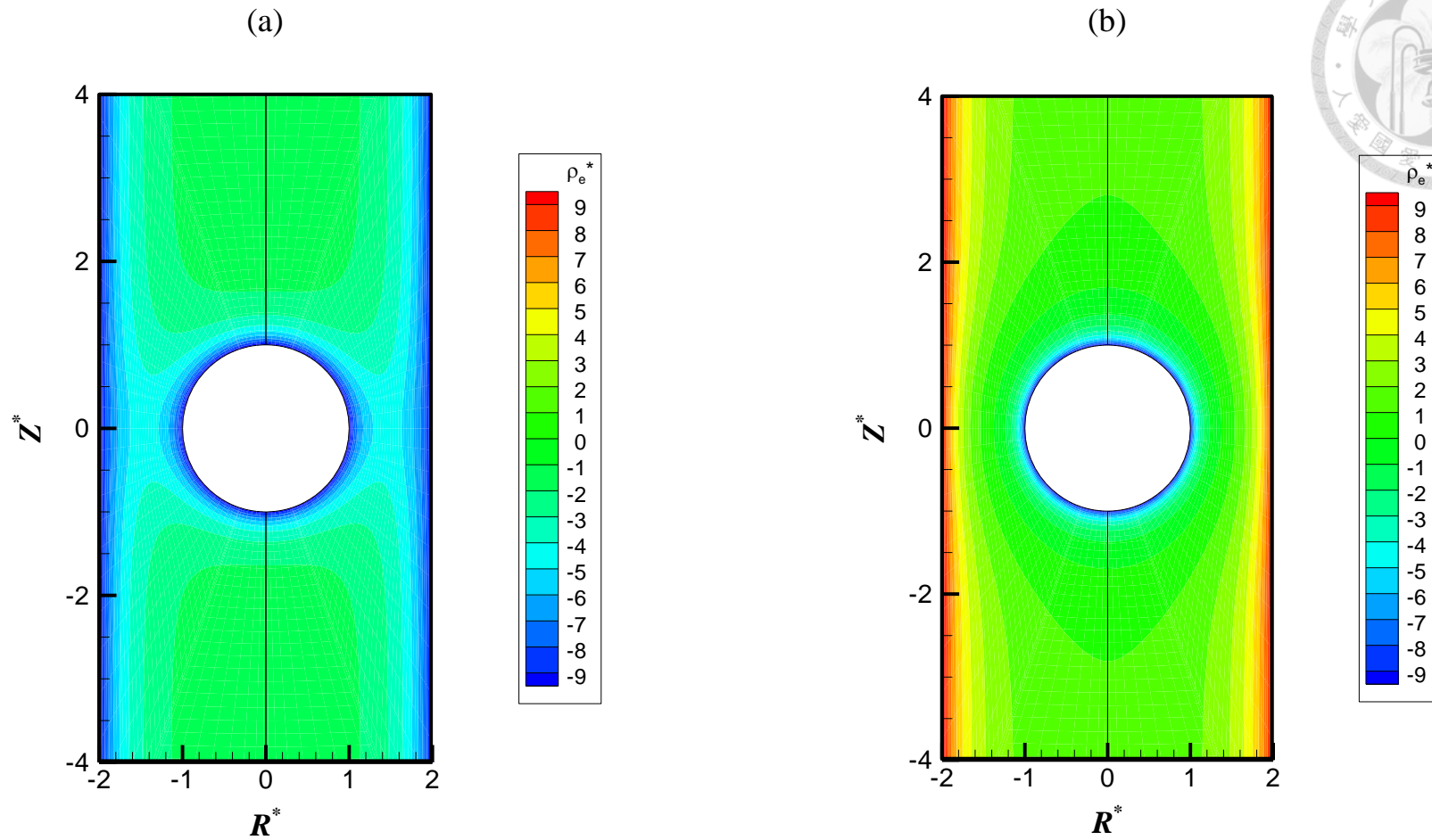


圖 4.16 當 $\zeta_a^* = 3$ ， $R_b^* = 2$ ， $\lambda a = 1$ 且 $\kappa a = 1$ 時管道中無因次平衡空間電荷密度(ρ_e^*)分布圖，


其中(a)為 $\zeta_w^* = 3$ ，(b)為 $\zeta_w^* = -3$



4.6 結論

本研究以理論計算方法分析帶電的球形粒子在填充高分子溶液的圓柱型管道中的電泳及電滲透現象，研究結果將有機會應用於毛細管凝膠電泳(CGE)、微流體及奈米流體裝置。在此研究中必須考慮許多電動力學的參數，例如管徑、粒子的表面電位、電雙層厚度、管壁帶電及高分子溶液的影響(Debye-Bueche 遮蔽長度, λ^{-1})，在本研究當中亦討論其對粒子運動的個別影響及總和效應。吾人亦詳細討論帶電管壁造成的電滲透流變化，其在傳統微流體或奈米流體裝置的操作上是相當被關注的驅動力之一。本研究結論摘要如下：

- (1) 對於帶高電位的粒子而言，電雙層極化效應會阻礙粒子的運動，特別是在電雙層厚度和粒徑差不多時相當明顯。在粒子泳動度相對於電雙層厚度變化的曲線上會出現最小值，特別是在狹窄的管道中運動時會因管壁對電雙層的壓縮而對粒子運動的阻礙更明顯。
- (2) 當高分子溶液黏度愈高，也就是高分子溶液的影響力愈強時，粒子泳動度會因為高分子鏈的摩擦帶來額外的流體拖曳力而減慢，與電解質水溶液相比，在某些情況下降幅甚至會高達90%。
- (3) 當高分子溶液的影響力強且離子強度夠強時，在管道中心的主



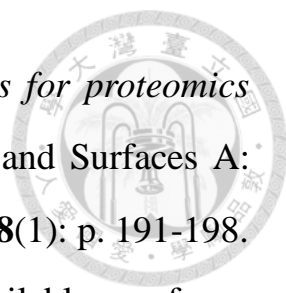
流區域電滲透流(EOF)會完全被壓制，這對某些不希望電滲透流存在的實驗而言是很有利的。此外，由於高分子溶液的非牛頓流體特性，電滲透流在接近管壁處會出現流速的極大值，而不是如同電解質水溶液，電滲透流的流速極大值出現在管道中心。高分子溶液中，這樣隨著管徑方向變化的電滲透流之流速分布，可能提供靠近管壁流動的小粒子一個不同於水溶液系統的分離機制。因小粒子具有較小的旋轉半徑，空間的阻礙效應(steric effect)較小，相較於大粒子更能夠靠近管壁，故能更快地被沖提(elute)出來。


本研究的結果將有機會應用於微流體或奈米流體裝置上，特別是對於在圓柱形管道當中填充高分子溶液的系統。

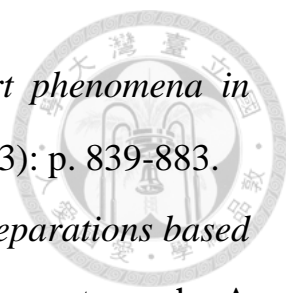
參考文獻

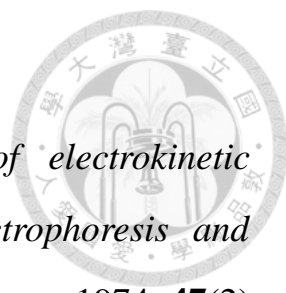



1. *Colloids and their Uses: Introducing colloids*. Available from: [http://chemwiki.ucdavis.edu/Textbook_Maps/General_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Chem1_\(Lower\)/07%3A_Solids_and_Liquids/7.11%3A_Colloids_and_their_Uses](http://chemwiki.ucdavis.edu/Textbook_Maps/General_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Chem1_(Lower)/07%3A_Solids_and_Liquids/7.11%3A_Colloids_and_their_Uses).
2. Shaw, D.J., *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. 4 ed. 1992, Boston: Butterworth Heinemann.
3. Hunter, R.J., *Foundations of Colloid Science, vols I and II*. 1989: Oxford: New York.
4. Park, K., *Controlled Drug Delivery: Challenges and Strategies*. 1997: American Chemical Society Washington, DC.
5. Donath, E. and V. Pastushenko, *Electrophoretical study of cell surface properties. The influence of the surface coat on the electric potential distribution and on general electrokinetic properties of animal cells*. *Bioelectrochem. Bioenerg*, 1979. **6**: p. 543-554.
6. Helmholtz, H., *Studien uber elektrische Grenzschichten*. *Annalen der Physik*, 1879. **243**(7): p. 337-382.
7. Gouy, G., *Constitution of the electric charge at the surface of an electrolyte*. *Journal of Physics*, 1910. **9**(4): p. 457-467.
8. Chapman, D.L., *LI. A contribution to the theory of electrocapillarity*. *Philosophical Magazine Series 6*, 1913. **25**(148): p. 475-481.
9. Stern, O., *The theory of the electrolytic double-layer*. *Zeit. Elektrochem*, 1924. **30**: p. 508-516.
10. Chun, M.-S. and I. Lee, *Rigorous estimation of effective protein*

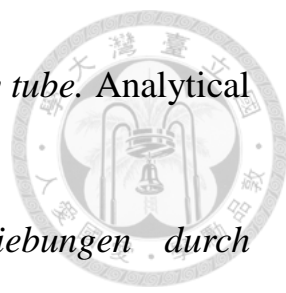
- 
- charge from experimental electrophoretic mobilities for proteomics analysis using microchip electrophoresis. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008. **318**(1): p. 191-198.
11. *TWL Electrical Double Layer*. Available from: <https://imk209.wikispaces.com/TWL+Electrical+Double+Layer>.
 12. Lyklema, J., *Fundamentals of interface and colloid science. Volume 2: Solid-liquid interfaces. With special contributions by A. de Keizer, BH Bijsterbosch, GJ Fleer and MA Cohen Stuart*. 1995.
 13. Oakley, H.B., *The origin of the charge on colloidal particles*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1926. **30**(7): p. 902-916.
 14. Goodfellow, M. and E. Stackebrandt, *Nucleic acid techniques in bacterial systematics*. Vol. 5. 1991: J. Wiley.
 15. Der Lan, B.A., et al., *Gel Electrophoresis of Proteins: A Practical Approach*. 1981: IRL Press, London.
 16. Ogryzlo, M., et al., *The serum proteins in health and disease: filter paper electrophoresis*. *The American journal of medicine*, 1959. **27**(4): p. 596-616.
 17. Sunderman, F.W., *Clinical applications of the fractionation of serum proteins by paper electrophoresis*. *American journal of clinical pathology*, 1957. **27**(2): p. 125-158.
 18. Brewer, G.E.F. *Electrophoretic painting*. Available from: <http://link.springer.com/article/10.1007/BF00941598>.
 19. Comiskey, B., et al., *An electrophoretic ink for all-printed reflective electronic displays*. *Nature*, 1998. **394**(6690): p. 253-255.
 20. Heikenfeld, J., *Lite, brite displays*. *IEEE spectrum*, 2010. **47**(3): p.

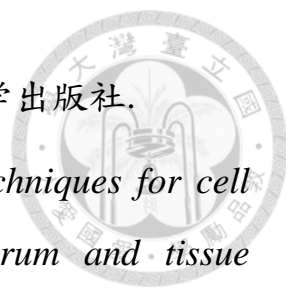
- 
- 28-56.
21. Smoluchowski, M., *Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen*. Zeitschrift für Physikalische Chemie–Stoichiometrie und Verwandtschaftslehre, 1917. **92**: p. 129-168.
 22. Huckel, E., *The electrophoresis of spherical colloid*. Physikalische Zeitschrift, 1924. **25**: p. 204-210.
 23. Henry, D.C., *The Cataphoresis of Suspended Particles. Part I. The Equation of Cataphoresis*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 1931. **133**(821): p. 106-129.
 24. Overbeek, J.T.G., *Quantitative interpretation of the electrophoretic velocity of colloids*. Advances in Colloid Science, 1950. **3**: p. 97-134.
 25. Booth, F., *The Cataphoresis of Spherical, Solid Non-Conducting Particles in a Symmetrical Electrolyte*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences (1934-1990), 1950. **203**(1075): p. 514-533.
 26. Wiersema, P.H., A.L. Loeb, and J.T. Overbeek, *CALCULATION OF ELECTROPHORETIC MOBILITY OF A SPHERICAL COLLOID PARTICLE*. Journal of Colloid and Interface Science, 1966. **22**(1): p. 78-99.
 27. O'Brien, R.W. and L.R. White, *Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics, 1978. **74**: p. 1607-1626.


- 
28. Schoch, R.B., J.Y. Han, and P. Renaud, *Transport phenomena in nanofluidics*. Reviews of Modern Physics, 2008. **80**(3): p. 839-883.
 29. Jorgenson, J.W. and K.D. Lukacs, *High-resolution separations based on electrophoresis and electroosmosis*. Journal of Chromatography A, 1981. **218**: p. 209-216.
 30. Tiselius, A., *A new apparatus for electrophoretic analysis of colloidal mixtures*. Trans. Faraday Soc., 1937. **33**(0): p. 524-531.
 31. Kozak, M.W. and E.J. Davis, *Electrokinetic phenomena in fibrous porous media*. Journal of Colloid and Interface Science, 1986. **112**(2): p. 403-411.
 32. Shapiro, A.P. and R.F. Probstein, *Removal of contaminants from saturated clay by electroosmosis*. Environmental Science & Technology, 1993. **27**(2): p. 283-291.
 33. Karol, R.H., *Chemical grouting and soil stabilization, revised and expanded*. Vol. 12. 2003: CRC Press.
 34. Lunte, S.M. and T.J. O'Shea, *Pharmaceutical and biomedical applications of capillary electrophoresis/electrochemistry*. Electrophoresis, 1994. **15**(1): p. 79-86.
 35. Al-Othman, Z.A. and I. Ali, *Nano capillary electrophoresis in microchips: a need of the present century*. Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, 2011. **34**(14): p. 1295-1325.
 36. Molex, *Molex Highlights Polymicro Technologies™ nano-Capillary Tubing at Pittcon*.
 37. Chan, W.-s., *"Lab on Chip"-The development of Nanoporous*

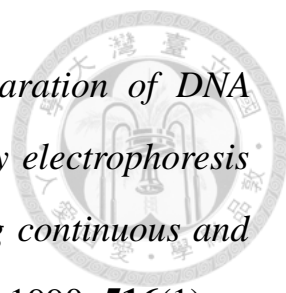
- 
- Membrane for Bioanalytical Chemistry.*
38. Levine, S. and G.H. Neale, *The prediction of electrokinetic phenomena within multiparticle systems. I. Electrophoresis and electroosmosis.* Journal of Colloid and Interface Science, 1974. **47**(2): p. 520-529.
 39. Kuwabara, S., *The forces experienced by randomly distributed parallel circular cylinders or spheres in a viscous flow at small Reynolds numbers.* J. Phys. Soc. Japan, 1959. **14**(4): p. 527-532.
 40. Ohshima, H., *Electrophoretic Mobility of Spherical Colloidal Particles in Concentrated Suspensions.* Journal of Colloid And Interface Science, 1997. **188**(2): p. 481-485.
 41. Overbeek, J.T.G., *Electrokinetic phenomena.* Colloid science, 1952. **1**: p. 194-244.
 42. Burgreen, D. and F. Nakache, *Electrokinetic Flow in Ultrafine Capillary Slits1.* The Journal of Physical Chemistry, 1964. **68**(5): p. 1084-1091.
 43. Rice, C. and R. Whitehead, *Electrokinetic flow in a narrow cylindrical capillary.* The Journal of Physical Chemistry, 1965. **69**(11): p. 4017-4024.
 44. Levine, S., et al., *Theory of electrokinetic flow in fine cylindrical capillaries at high zeta-potentials.* Journal of Colloid and Interface Science, 1975. **52**(1): p. 136-149.
 45. Philip, J. and R. Wooding, *Solution of the Poisson–Boltzmann equation about a cylindrical particle.* The Journal of Chemical Physics, 1970. **52**: p. 953.

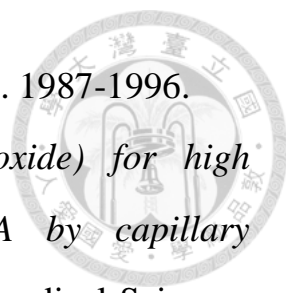
- 
46. Scales, N. and R.N. Tait, *Modeling electroosmotic and pressure-driven flows in porous microfluidic devices: Zeta potential and porosity changes near the channel walls*. The Journal of chemical physics, 2006. **125**(9): p. 094714.
47. Brinkman, H., *A calculation of the viscous force exerted by a flowing fluid on a dense swarm of particles*. Applied Scientific Research, 1949. **1**(1): p. 27-34.
48. Lunte, S.M. and D.M. Radzik, *Pharmaceutical and biomedical applications of capillary electrophoresis*. Vol. 2. 1996: Elsevier.
49. Towns, J.K. and F.E. Regnier, *Capillary electrophoretic separations of proteins using nonionic surfactant coatings*. Analytical chemistry, 1991. **63**(11): p. 1126-1132.
50. Altria, K. and C. Simpson. *Measurement of electroendosmotic flows in high-voltage capillary zone electrophoresis*. in *Anal. Proc.* 1986.
51. Tsuda, T., *Modification of electroosmotic flow with cetyltrimethylammonium bromide in capillary zone electrophoresis*. Journal of High Resolution Chromatography, 1987. **10**(11): p. 622-624.
52. Lee, C.S., et al., *Factors affecting direct control of electroosmosis using an external electric field in capillary electrophoresis*. Analytical Chemistry, 1991. **63**(15): p. 1519-1523.
53. Lauer, H.H. and D. McManigill, *Capillary zone electrophoresis of proteins in untreated fused silica tubing*. Analytical Chemistry, 1986. **58**(1): p. 166-170.
54. Fujiwara, S. and S. Honda, *Determination of cinnamic acid and its*

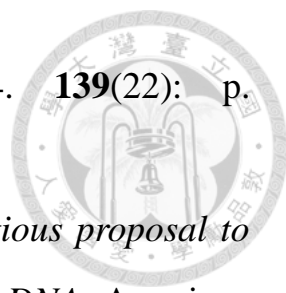
- 
- analogs by electrophoresis in a fused silica capillary tube.* Analytical chemistry, 1986. **58**(8): p. 1811-1814.
55. Kohlrausch, F., *Ueber Concentrations - Verschiebungen durch Electrolyse im Inneren von Lösungen und Lösungsgemischen.* Annalen der Physik, 1897. **298**(10): p. 209-239.
56. Saville, D. and O. Palusinski, *Theory of electrophoretic separations. Part I: Formulation of a mathematical model.* AIChE Journal, 1986. **32**(2): p. 207-214.
57. Hjertén, S., *Free zone electrophoresis.* Chromatographic reviews, 1967. **9**(2): p. 122-219.
58. Jorgenson, J.W. and K.D. Lukacs, *Zone electrophoresis in open-tubular glass capillaries.* Analytical Chemistry, 1981. **53**(8): p. 1298-1302.
59. Hjerten, S., et al., *Carrier-free zone electrophoresis, displacement electrophoresis and isoelectric focusing in a high-performance electrophoresis apparatus.* Journal of Chromatography A, 1987. **403**: p. 47-61.
60. Cohen, A., et al., *Rapid separation and purification of oligonucleotides by high-performance capillary gel electrophoresis.* Proceedings of the National Academy of Sciences, 1988. **85**(24): p. 9660-9663.
61. McCormick, R.M., *Capillary zone electrophoretic separation of peptides and proteins using low pH buffers in modified silica capillaries.* Analytical chemistry, 1988. **60**(21): p. 2322-2328.
62. Tan, N.C.E., *Capillary Electrophoresis.*


- 
63. 傅小芸 and 吕建德, *毛细管电泳*. 1997: 浙江大学出版社.
64. Anderson, N.L. and N.G. Anderson, *Analytical techniques for cell fractions: XXII. Two-dimensional analysis of serum and tissue proteins: Multiple gradient-slab gel electrophoresis*. *Analytical biochemistry*, 1978. **85**(2): p. 341-354.
65. Jorgenson, J.W. and K.D. Lukacs, *Capillary zone electrophoresis*. Science, 1983. **222**(4621): p. 266-272.
66. Olivares, J.A., et al., *On-line mass spectrometric detection for capillary zone electrophoresis*. *Analytical Chemistry*, 1987. **59**(8): p. 1230-1232.
67. Swerdlow, H. and R. Gesteland, *Capillary gel electrophoresis for rapid, high resolution DNA sequencing*. *Nucleic Acids Research*, 1990. **18**(6): p. 1415-1419.
68. Vindevogel, J. and P. Sandra, *Introduction to micellar electrokinetic chromatography*. *Chromatographie Methods*, eds. W. Bertsch, H. Frank, WG Jennings en P. Sandra, Hüthig Buch Verlag Heidelberg, 1992.
69. Otsuka, K. and S. Terabe, *Micellar electrokinetic chromatography*. *Capillary Electrophoresis Guidebook: Principles, Operation, and Applications*, 1996: p. 125-155.
70. Dittmann, M.M. and G.P. Rozing, *Capillary electrochromatography—a high-efficiency micro-separation technique*. *Journal of Chromatography A*, 1996. **744**(1): p. 63-74.
71. Yan, C., et al., *Capillary electrochromatography: analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons*. *Analytical Chemistry*, 1995.

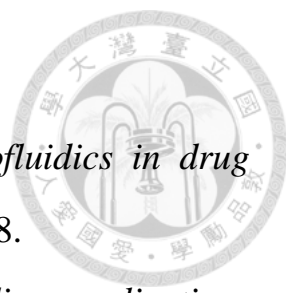
- 
- 67(13): p. 2026-2029.
72. Hames, B.D., *Gel electrophoresis of proteins: a practical approach*. Vol. 197. 1998: OUP Oxford.
73. Hanauer, M., et al., *Separation of nanoparticles by gel electrophoresis according to size and shape*. Nano letters, 2007. **7**(9): p. 2881-2885.
74. Song, X., et al., *Highly efficient size separation of CdTe quantum dots by capillary gel electrophoresis using polymer solution as sieving medium*. Electrophoresis, 2006. **27**(7): p. 1341-1346.
75. Guttman, A., J.A. Nolan, and N. Cooke, *Capillary sodium dodecyl sulfate gel electrophoresis of proteins*. Journal of Chromatography A, 1993. **632**(1-2): p. 171-175.
76. Shapiro, A.L., E. Viñuela, and J.V. Maizel, *Molecular weight estimation of polypeptide chains by electrophoresis in SDS-polyacrylamide gels*. Biochemical and biophysical research communications, 1967. **28**(5): p. 815-820.
77. Weber, K. and M. Osborn, *The reliability of molecular weight determinations by dodecyl sulfate-polyacrylamide gel electrophoresis*. Journal of Biological Chemistry, 1969. **244**(16): p. 4406-4412.
78. Chrambach, A. and D. Rodbard, *Polyacrylamide gel electrophoresis*. Science, 1971. **172**(3982): p. 440-451.
79. Lu, J.J., S. Liu, and Q. Pu, *Replaceable cross-linked polyacrylamide for high performance separation of proteins*. Journal of proteome research, 2005. **4**(3): p. 1012-1016.

- 
80. Heiger, D.N., A.S. Cohen, and B.L. Karger, *Separation of DNA restriction fragments by high performance capillary electrophoresis with low and zero crosslinked polyacrylamide using continuous and pulsed electric fields*. Journal of Chromatography A, 1990. **516**(1): p. 33-48.
81. Widhalm, A., et al., *Capillary zone electrophoresis with a linear, non-cross-linked polyacrylamide gel: separation of proteins according to molecular mass*. Journal of Chromatography A, 1991. **549**: p. 446-451.
82. Paegel, B.M., et al., *High throughput DNA sequencing with a microfabricated 96-lane capillary array electrophoresis bioprocessor*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2002. **99**(2): p. 574-579.
83. Kheterpal, I. and R.A. Mathies, *Peer Reviewed: Capillary Array Electrophoresis DNA Sequencing*. Analytical chemistry, 1999. **71**(1): p. 31A-37A.
84. Zhang, J., et al., *Designing polymer matrix for microchip-based double-stranded DNA capillary electrophoresis*. Journal of Chromatography A, 2006. **1117**(2): p. 219-227.
85. Zhou, H., et al., *DNA sequencing up to 1300 bases in two hours by capillary electrophoresis with mixed replaceable linear polyacrylamide solutions*. Analytical Chemistry, 2000. **72**(5): p. 1045-1052.
86. Song, L., et al., *Fast DNA sequencing up to 1000 bases by capillary electrophoresis using poly (N, N - dimethylacrylamide) as a*


- 
- separation medium*. Electrophoresis, 2001. **22**(10): p. 1987-1996.
87. Chang, H.-T. and E.S. Yeung, *Poly (ethyleneoxide) for high resolution and high-speed separation of DNA by capillary electrophoresis*. Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications, 1995. **669**(1): p. 113-123.
88. Kim, D.-K. and S.H. Kang, *On-channel base stacking in microchip capillary gel electrophoresis for high-sensitivity DNA fragment analysis*. Journal of Chromatography A, 2005. **1064**(1): p. 121-127.
89. Li, Y.-Q., et al., *A highly efficient capillary electrophoresis-based method for size determination of water-soluble CdSe/ZnS core-shell quantum dots*. Analytica chimica acta, 2009. **647**(2): p. 219-225.
90. De Gennes, P.-G., *Scaling concepts in polymer physics*. 1979: Cornell university press.
91. Sartori, A., V. Barbier, and J.L. Viovy, *Sieving mechanisms in polymeric matrices*. Electrophoresis, 2003. **24**(3): p. 421-440.
92. Chiari, M. and A. Melis, *Low viscosity DNA sieving matrices for capillary electrophoresis*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 1998. **17**(10): p. 623-632.
93. Xu, F. and Y. Baba, *Polymer solutions and entropic-based systems for double-stranded DNA capillary electrophoresis and microchip electrophoresis*. Electrophoresis, 2004. **25**(14): p. 2332-2345.
94. Grossman, P.D. and D.S. Soane, *Experimental and theoretical studies of DNA separations by capillary electrophoresis in entangled polymer solutions*. Biopolymers, 1991. **31**(10): p. 1221-1228.
95. Chung, M., D. Kim, and A.E. Herr, *Polymer sieving matrices in*


- 
- microanalytical electrophoresis*. *Analyst*, 2014. **139**(22): p. 5635-5654.
96. DeLisi, C., *The Human Genome Project: the ambitious proposal to map and decipher the complete sequence of human DNA*. *American Scientist*, 1988. **76**(5): p. 488-493.
97. Sanger, F., S. Nicklen, and A.R. Coulson, *DNA sequencing with chain-terminating inhibitors*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1977. **74**(12): p. 5463-5467.
98. Manz, A., N. Graber, and H. Widmer, *Miniaturized total chemical analysis systems: a novel concept for chemical sensing*. *Sensors and actuators B: Chemical*, 1990. **1**(1-6): p. 244-248.
99. Ogston, A., *The spaces in a uniform random suspension of fibres*. *Transactions of the Faraday Society*, 1958. **54**(0): p. 1754-1757.
100. Salieb-Beugelaar, G., et al., *Electrophoretic separation of DNA in gels and nanostructures*. *Lab on a Chip*, 2009. **9**(17): p. 2508-2523.
101. Han, J., J. Fu, and R.B. Schoch, *Molecular sieving using nanofilters: past, present and future*. *Lab Chip*, 2007. **8**(1): p. 23-33.
102. Fu, J., et al., *A patterned anisotropic nanofluidic sieving structure for continuous-flow separation of DNA and proteins*. *Nature nanotechnology*, 2007. **2**(2): p. 121-128.
103. Boileau, J. and G.W. Slater, *An exactly solvable Ogston model of gel electrophoresis VI. Towards a theory for macromolecules*. *Electrophoresis*, 2001. **22**(4): p. 673-683.
104. Slater, G.W. and H.L. Guo, *An exactly solvable Ogston model of gel electrophoresis II. Sieving through periodic gels*. *Electrophoresis*,

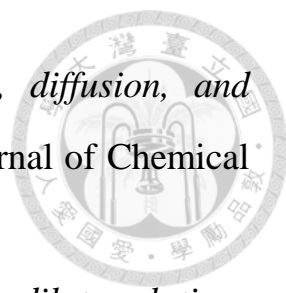
- 
1996. **17**(9): p. 1407-1415.
105. Slater, G.W. and J.R. Treurniet, *Exactly solvable Ogston model of gel electrophoresis: III. Percolation and sieving through two-dimensional gels*. Journal of Chromatography A, 1997. **772**(1): p. 39-48.
106. Pyell, U., *Characterization of nanoparticles by capillary electromigration separation techniques*. Electrophoresis, 2010. **31**(5): p. 814-831.
107. Labrie, J., J.F. Mercier, and G.W. Slater, *An exactly solvable Ogston model of gel electrophoresis. Attractive gel-analyte interactions and their effects on the Ferguson plot*. Electrophoresis, 2000. **21**(5): p. 823-833.
108. Mercier, J.-F. and G.W. Slater, *An exactly solvable ogston model of gel electrophoresis. 7. diffusion and mobility of hard spherical particles in three-dimensional gels*. Macromolecules, 2001. **34**(10): p. 3437-3445.
109. 蔡豐安, *球形膠體粒子的凝膠電泳現象*. 2011, 國立臺灣大學化學工程學研究所博士論文.
110. Allison, S.A., Y. Xin, and H. Pei, *Electrophoresis of spheres with uniform zeta potential in a gel modeled as an effective medium*. Journal of Colloid and Interface Science, 2007. **313**(1): p. 328-337.
111. Park, S. and K. Hamad-Schifferli, *Evaluation of hydrodynamic size and zeta-potential of surface-modified Au nanoparticle-DNA conjugates via Ferguson analysis*. The Journal of Physical Chemistry

- 
- C, 2008. **112**(20): p. 7611-7616.
112. Dittrich, P.S. and A. Manz, *Lab-on-a-chip: microfluidics in drug discovery*. *Nat Rev Drug Discov*, 2006. **5**(3): p. 210-8.
113. Ohno, K.i., K. Tachikawa, and A. Manz, *Microfluidics: applications for analytical purposes in chemistry and biochemistry*. *Electrophoresis*, 2008. **29**(22): p. 4443-4453.
114. Napoli, M., J. Eijkel, and S. Pennathur, *Nanofluidic technology for biomolecule applications: a critical review*. *Lab on a Chip*, 2010. **10**(8): p. 957-985.
115. O'brien, R., D. Cannon, and W. Rowlands, *Electroacoustic determination of particle size and zeta potential*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1995. **173**(2): p. 406-418.
116. Pennathur, S. and J.G. Santiago, *Electrokinetic transport in nanochannels. 1. Theory*. *Analytical chemistry*, 2005. **77**(21): p. 6772-6781.
117. Santiago, J., *Electrokinetic Transport in Nanochannels. 2. Experiments*. *Anal. Chem.*, 2005. **77**: p. 6782-6789.
118. Smoluchowski, M., *Contribution à la théorie de l'endosmose électrique et de quelques phénomènes corrélatifs*. *Pisma Mariana Smoluchowskiego*, 1924. **1**(1): p. 403-420.
119. Hückel, E., *Die kataphorese der kugel*. *Phys. Z*, 1924. **25**: p. 204-210.
120. Henry, D. *The cataphoresis of suspended particles. Part I. The equation of cataphoresis*. in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 1931.

- The Royal Society.
121. Wiersema, P., A. Loeb, and J.T.G. Overbeek, *Calculation of the electrophoretic mobility of a spherical colloid particle*. Journal of Colloid and Interface Science, 1966. **22**(1): p. 78-99.
122. Ohshima, H., T.W. Healy, and L.R. White, *Approximate analytic expressions for the electrophoretic mobility of spherical colloidal particles and the conductivity of their dilute suspensions*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics, 1983. **79**(11): p. 1613-1628.
123. Keh, H. and J. Anderson, *Boundary effects on electrophoretic motion of colloidal spheres*. Journal of Fluid Mechanics, 1985. **153**: p. 417-439.
124. Keh, H.J. and S.B. Chen, *Electrophoresis of a colloidal sphere parallel to a dielectric plane*. Journal of Fluid Mechanics, 1988. **194**: p. 377-390.
125. Ennis, J. and J. Anderson, *Boundary effects on electrophoretic motion of spherical particles for thick double layers and low zeta potential*. Journal of colloid and interface science, 1997. **185**(2): p. 497-514.
126. Shugai, A.A. and S.L. Carnie, *Electrophoretic motion of a spherical particle with a thick double layer in bounded flows*. Journal of colloid and interface science, 1999. **213**(2): p. 298-315.
127. Hsu, J.-P., M.-H. Ku, and C.-Y. Kao, *Electrophoresis of a spherical particle along the axis of a cylindrical pore: effect of electroosmotic flow*. Journal of colloid and interface science, 2004. **276**(1): p.

- 
- 248-254.
128. Hsu, J.-P. and Z.-S. Chen, *Electrophoresis of a sphere along the axis of a cylindrical pore: effects of double-layer polarization and electroosmotic flow*. *Langmuir*, 2007. **23**(11): p. 6198-6204.
129. Huang, C.-H. and E. Lee, *Electrophoretic motion of a liquid droplet in a cylindrical pore*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012. **116**(28): p. 15058-15067.
130. Zhao, C. and C. Yang, *Electrokinetics of non-Newtonian fluids: a review*. *Advances in colloid and interface science*, 2013. **201**: p. 94-108.
131. Chiu, H.C. and H.J. Keh, *Electrophoresis of a colloidal sphere with double-layer polarization in a microtube*. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2016. **20**(4): p. 1-13.
132. Brinkman, H.C., *A calculation of the viscous force exerted by a flowing fluid on a dense swarm of particles*. *Applied Scientific Research*, 1947. **1**(1): p. 27-34.
133. Felderhof, B., J. Deutch, and U. Titulaer, *Correlation function formula for the intrinsic viscosity of dilute polymer solutions*. *The Journal of Chemical Physics*, 1975. **63**(2): p. 740-745.
134. Ohshima, H., *Theory of Colloid and Interfacial Electric Phenomena*. Vol. 12. 2006: Academic Press.
135. O'Brien, R. and L. White, *Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle*. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, 1978. **74**: p. 1607-1626.
136. Trigueros, S., et al., *Novel display of knotted DNA molecules by*

- 
- two-dimensional gel electrophoresis*. *Nucleic acids research*, 2001. **29**(13): p. e67-e67.
137. Shugai, A. and S. Carnie, *Electrophoretic Motion of a Spherical Particle with a Thick Double Layer in Bounded Flows*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999. **213**(2): p. 298-315.
138. Huang, C.-H., et al., *Electrophoresis of a Soft Particle within a Cylindrical Pore: Polarization Effect with the Nonlinear Poisson–Boltzmann Equation*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010. **114**(31): p. 10114-10125.
139. Huang, C.-H., H.-P. Hsu, and E. Lee, *Electrophoretic motion of a charged porous sphere within micro-and nanochannels*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012. **14**(2): p. 657-667.
140. Kovarik, M.L. and S.C. Jacobson, *Nanofluidics in lab-on-a-chip devices*. *Analytical chemistry*, 2009. **81**(17): p. 7133-7140.
141. Kirby, B.J., *Micro-and nanoscale fluid mechanics: transport in microfluidic devices*. 2010: Cambridge University Press.
142. 吳豐合, *DNA 分子於封閉迴路微渠道中之拉伸及流場特性分析*. 2013, 國立中山大學.
143. Einstein, A., *Eine neue bestimmung der moleküldimensionen*. *Annalen der Physik*, 1906. **324**(2): p. 289-306.
144. 張有義 and 郭蘭生, *膠體及界面化學入門*, 高立圖書有限公司. 2004.
145. Debye, P., *The intrinsic viscosity of polymer solutions*. *The Journal of Chemical Physics*, 1946. **14**(10): p. 636-639.

- 
146. Debye, P. and A.M. Bueche, *Intrinsic viscosity, diffusion, and sedimentation rate of polymers in solution*. *The Journal of Chemical Physics*, 1948. **16**(6): p. 573-579.
147. Ewart, R., *Significance of viscosity measurements on dilute solutions of high polymers*. *Advances Colloid Sci*, 1946. **2**: p. 197.

符號說明



Character symbols

- a 膠體粒子半徑 (m)
- a_s 高分子單體旋轉半徑 (m)
- D_j 物種 j 之離子擴散係數 (m^2/s)
- e 基本電荷量 (coul)
- \mathbf{E}_{ext} 外加電場 (volt/m)
- E_z Z 方向外加電場強度 (volt/m)
- F_{DZ} Z 方向膠體粒子所受流力值 ($\text{kg}\cdot\text{m}/\text{s}^2$)
- F_{EZ} Z 方向膠體粒子所受電力值 ($\text{kg}\cdot\text{m}/\text{s}^2$)
- \mathbf{f}_j 物種 j 之離子濃度通量 ($\#/ \text{m}^2/\text{s}$)
- G_j 一維化離子濃度擾動位能 (volt)
- g_j 離子濃度擾動位能 (volt)
- \mathbf{i}_φ 旋轉方向單位向量
- k_B 波茲曼常數 (joule/K)
- L 微流體通道之計算管長 (m)
- n_j 物種 j 之離子濃度 ($\#/ \text{m}^3$)
- n_{j0} 物種 j 之 bulk 離子濃度 ($\#/ \text{m}^3$)



- n_0 無窮遠的濃度分布 ($\#/m^3$)
- n_s 高分子官能基濃度 ($\#/m^3$)
- Pe_j 物種 j 之離子 Péclet number (-)
- p 壓力 ($kg/m/s^2$)
- R 圓柱座標下 R 方向 (m)
- R_b 微流體通道管徑值 (m)
- R_g 絮聚高分子之旋轉半徑 (m)
- r 球座標下 r 方向 (m)
- T 絕對溫度 (K)
- U 粒子在 z 方向移動速度 (m/s)
- U_E 特徵速度 (based on Smoluchowski's theory) (m/s)
- \mathbf{v} 流體相對於粒子移動的速度 (m/s)
- v_z 電滲透流速度 (m/s)
- v_∞ 電滲透流極限速度 (m/s)
- Z 圓柱座標下 Z 方向 (m)
- z_j 物種 j 之離子價電數 (-)



Greek symbols

- α 電解質溶液中陰陽離子價電數比 (-)
- ε 流體介電係數 (coul/volt/m)
- Θ 圓柱座標下 Θ 方向 (-)
- θ 球座標下 θ 方向 (-)
- δn_j 擾動離子濃度 ($\#/m^3$)
- $\delta\phi$ 擾動電位 (volt)
- $\delta\rho$ 擾動離子淨電荷密度 (coul/m³)
- φ 球座標下 φ 方向 (-)
- Φ 一維化擾動電位 (volt)
- ϕ 電位 (volt)
- ϕ_0 熱電位 (volt)
- γ 高分子結構摩擦係數 (kg/m³/s)
- η 流體黏度 (kg/m/s)
- κ^{-1} (膠體粒子)電雙層厚度 (m)
- κ_w^{-1} (管壁)電雙層厚度 (m)
- λ^{-1} Brinkman 遮蔽長度 (Debye-Bueche 遮蔽長度) (m)
- μ_m 膠體粒子電泳動度 (m²/volt/s)



ρ 離子淨電荷密度(空間電荷密度) (coul/m³)

Π^E 電應力張量

Π^H 流體應變率張量

Π 流體應力張量. $\Pi = -p\mathbf{I} + \Pi^H + \Pi^E$

Ψ 一維化流線函數 (m²/s)

ψ 流線函數 (m³/s)

ζ_f 單體高分子之摩擦係數 (kg/m³/s)

Ω 計算區間

ω 旋轉座標系下之旋轉半徑 (m)

ζ_a 硬球核或液滴之表面界達電位 (volt)

ζ_w 微流體通道表面界達電位 (volt)

Superscripts

* 無因次形式

Subscripts

- e 平衡態
- 1 陽離子
- 2 陰離子
- ∞ 無窮遠處



Mathematical Operations

∇ 梯度運算子

$\nabla \cdot$ 散度運算子

$\nabla \times$ 旋度運算子

∇^2 Laplacian 運算子

E^2 Stokes 流線函數運算子 (球座標下 $= \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\sin \theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \right)$)

E^4 $E^4 \equiv E^2 E^2$

δ 擾動態



附錄 A 座標系統簡介



I. 曲線座標系統 (Curvilinear coordinate system)

假設空間中存在一個曲線座標系，其三個獨立分量分別是 q_1 、 q_2 、 q_3 ，則

$$q_1 = q_1(x, y, z), \quad q_2 = q_2(x, y, z), \quad q_3 = q_3(x, y, z) \quad [\text{A.1}]$$

根據 Happel and Brenner 書中的推導吾人可知

1. 梯度運算子 (gradient ∇)

$$\nabla = i_1 h_1 \frac{\partial}{\partial q_1} + i_2 h_2 \frac{\partial}{\partial q_2} + i_3 h_3 \frac{\partial}{\partial q_3} \quad [\text{A.2}]$$

2. 散度運算子 (divergence $\nabla \cdot \mathbf{u}$)

$$\nabla \cdot \mathbf{u} \equiv \text{div} \mathbf{u} = h_1 h_2 h_3 \left[\frac{\partial}{\partial q_1} \left(\frac{u_1}{h_2 h_3} \right) + \frac{\partial}{\partial q_2} \left(\frac{u_2}{h_3 h_1} \right) + \frac{\partial}{\partial q_3} \left(\frac{u_3}{h_1 h_2} \right) \right] \quad [\text{A.3}]$$

3. 旋度運算子 (curl $\nabla \times \mathbf{u}$)



$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{u} \equiv \text{curl} \mathbf{u} = & i_1 h_2 h_3 \left[\frac{\partial}{\partial q_2} \left(\frac{u_3}{h_3} \right) - \frac{\partial}{\partial q_3} \left(\frac{u_2}{h_2} \right) \right] \\ & + i_2 h_3 h_1 \left[\frac{\partial}{\partial q_3} \left(\frac{u_1}{h_1} \right) - \frac{\partial}{\partial q_1} \left(\frac{u_3}{h_3} \right) \right] \\ & + i_3 h_1 h_2 \left[\frac{\partial}{\partial q_1} \left(\frac{u_2}{h_2} \right) - \frac{\partial}{\partial q_2} \left(\frac{u_1}{h_1} \right) \right] \end{aligned} \quad [\text{A.4}]$$

4. 拉普拉司運算子 (Laplace ∇^2)

$$\nabla^2 = h_1 h_2 h_3 \left[\frac{\partial}{\partial q_1} \left(\frac{h_1}{h_2 h_3} \frac{\partial}{\partial q_1} \right) + \frac{\partial}{\partial q_2} \left(\frac{h_2}{h_3 h_1} \frac{\partial}{\partial q_2} \right) + \frac{\partial}{\partial q_3} \left(\frac{h_3}{h_1 h_2} \frac{\partial}{\partial q_3} \right) \right] \quad [\text{A.5}]$$

5. E^2 運算子

$$E^2 = \omega h_1 h_2 \left[\frac{\partial}{\partial q_1} \left(\frac{1}{\omega} \frac{h_1}{h_2} \frac{\partial}{\partial q_1} \right) + \frac{\partial}{\partial q_2} \left(\frac{1}{\omega} \frac{h_2}{h_1} \frac{\partial}{\partial q_2} \right) \right] \quad [\text{A.6}]$$

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



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

如圖 A-1 所示，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

$$z = z(q_1, q_2), \quad \rho = \rho(q_1, q_2), \quad \varphi = q_3 \quad [\text{A.7}]$$

對應到直角座標系統則有以下的關係

$$x = \rho \cos \varphi, \quad y = \rho \sin \varphi \quad [\text{A.8}]$$

因此本研究所考慮的座標系統與直角座標的關係如下

$$x = \rho(q_1, q_2) \cos q_3, \quad y = \rho(q_1, q_2) \sin q_3, \quad z = z(q_1, q_2) \quad [\text{A.9}]$$

以下將介紹的球座標系統即屬於此類。

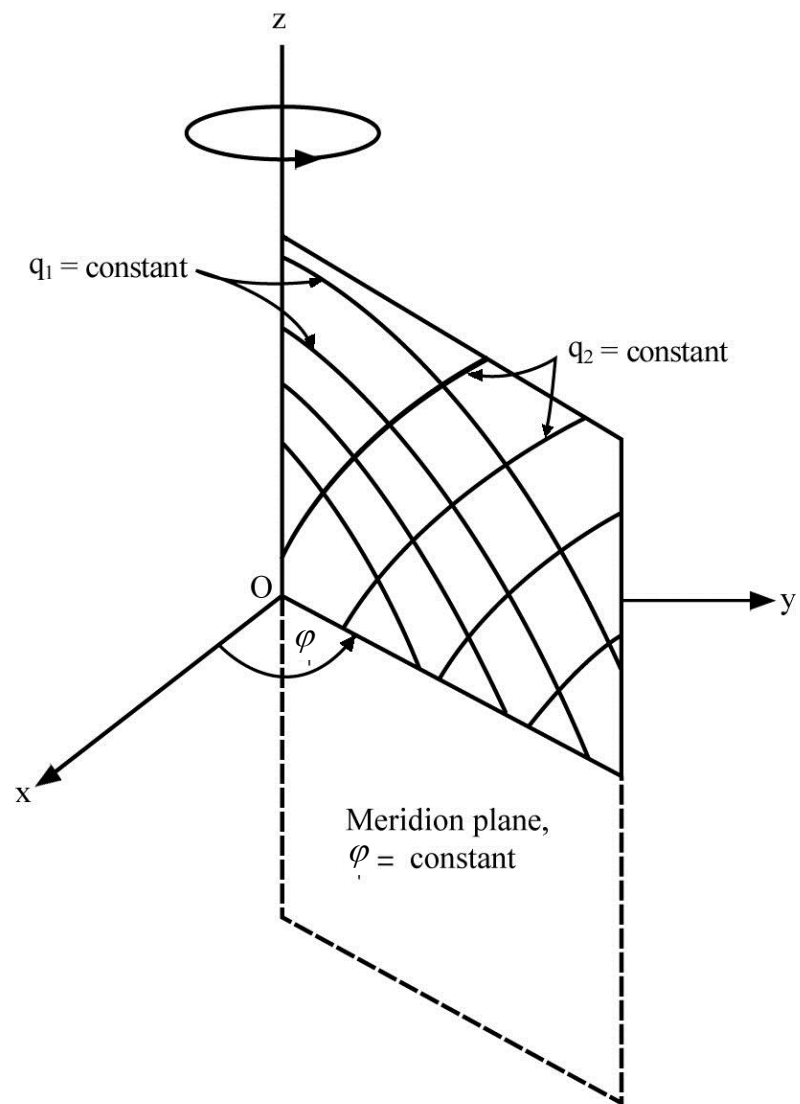


圖 A-1 Curvilinear coordinate systems of revolution.



III. 球座標系統 (r, θ, φ)

球座標較為常見，其對應的三個獨立分量為：

$$q_1 = r, \quad q_2 = \theta, \quad q_3 = \varphi \quad [A.10]$$

球座標與圓柱座標有以下的關係

$$\rho = r \sin \theta, \quad z = r \cos \theta \quad [A.11]$$

相對應的直角座標則為

$$x = r \sin \theta \cos \varphi, \quad y = r \sin \theta \sin \varphi, \quad z = r \cos \theta \quad [A.12]$$

各方向座標的範圍是

$$0 \leq r < \infty, \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi \quad [A.13]$$

而各方向的尺度因子(Scale factor)則為

$$h_r = 1, \quad h_\theta = \frac{1}{r}, \quad h_\varphi = \frac{1}{r \sin \theta} \quad [A.14]$$

將上述的尺度因子代入[A.2]式至[A.6]式，吾人可得到球座標下的各種微分運算子：



1. 梯度運算子

$$\nabla = i_r \frac{\partial}{\partial r} + i_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}$$

[A.15]

2. 散度運算子

$$\nabla \cdot \mathbf{u} \equiv \text{div} \mathbf{u} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 u_r) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta u_\theta)$$

[A.16]

3. 旋度運算子

$$\nabla \times \mathbf{u} \equiv \text{curl} \mathbf{u} = i_\phi \frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} (r u_\theta) - \frac{\partial u_r}{\partial \theta} \right]$$

[A.17]

4. 拉普拉司運算子

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right]$$

[A.18]

5. E^2 運算子

$$E^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\sin \theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \right)$$

[A.19]

附錄 B 主控方程式之詳細推導



I. 電位方程式 (Governing Equation for Electric Potential)

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho}{\varepsilon} \quad [\text{B.1}]$$

[B.1]式即為空間中電位的高斯定律。其中 ϕ 代表空間中的電位， ε 為介電常數， ρ 為電荷密度，以各物種之莫耳體積濃度 n_i (mole/m³)可表示為：

$$\rho = \sum_i n_i z_i e \quad [\text{B.2}]$$

其中 z_i 為 n_i 之價電數， e 為電子之基本電量。將[B.1]式代入[B.2]式可得

$$\nabla^2 \phi = -\sum_i \frac{n_i z_i e}{\varepsilon} \quad [\text{B.3}]$$

II. 離子守恆方程式 (Ion Conservation Equation)

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_j = 0 \quad [\text{B.4}]$$

[B.4]式表示穩態下第 j 個物種的密度通量 \mathbf{J}_j (mol/m²·sec)為零，而



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

將[B.5]式代入[B.4]式中，即可化簡得 j 物種之濃度守恆方程式：

$$\nabla^2 n_j + \frac{z_j e}{k_B T} (\nabla n_j \cdot \nabla \phi + n_j \nabla^2 \phi) - \frac{1}{D_j} \mathbf{v} \cdot \nabla n_j = 0 \quad [\text{B.6}]$$

III. 流場方程式 (Fluid Dynamic Equation)

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad [\text{B.7}]$$

$$\eta \nabla^2 \mathbf{v} - \nabla p - \rho \nabla \phi = \mathbf{0} \quad [\text{B.8}]$$

[B.7]式及[B.8]式分別是流體連續方程式與動量方程式。其中 \mathbf{v} 為速度向量， p 為壓力， η 為流體黏度。在動量方程式中，本研究省略了傳導項， $-\rho \nabla \phi$ 代表單位體積流體所受的電力。在軸對稱系統下，可以引入流線函數 ψ 化簡[B.8]式。首先定義 Vorticity：

$$\zeta \equiv \nabla \times \mathbf{v} = \frac{i_\phi}{\varpi} E^2 \psi \quad [\text{B.9}]$$

而



$$\nabla \times \nabla \times \zeta = -\frac{i_\phi}{\varpi} E^4 \psi \quad [\text{B.10}]$$

其中 $E^4 = E^2 E^2$ ， i_ϕ 代表旋轉座標中 ϕ 方向的單位向量。接著對[B.8]式取旋度，即：

$$\nabla \times (\eta \nabla^2 \mathbf{v} - \nabla p - \rho \nabla \phi) = \mathbf{0} \quad [\text{B.11}]$$

而其中 $\nabla^2 \mathbf{v} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{v}) - \nabla \times \nabla \times \mathbf{v}$ 且壓力項會被消去，可得到

$$\eta \nabla \times (\nabla(\nabla \cdot \mathbf{v}) - \nabla \times \nabla \times \mathbf{v}) - \nabla \times (\rho \nabla \phi) = \mathbf{0} \quad [\text{B.12}]$$

最後再將連續方程式[B.7]代入上式，則

$$-\eta(\nabla \times \nabla \times \zeta) - \nabla \times (\rho \nabla \phi) = \mathbf{0} \quad [\text{B.13}]$$

而[B.13]式中的 $\nabla \times (\rho \nabla \phi)$ ，根據附錄 A 中[A.2]及[A.4]式，在座標系統中展開，可得球座標系統下之方程式如下：

$$E^4 \psi = \frac{1}{\eta} \left(\frac{\partial \rho}{\partial r} \frac{\partial \phi}{\partial \theta} - \frac{\partial \rho}{\partial \theta} \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) \sin \theta \quad [\text{B.15}]$$

流線函數在球座標中與速度分量關係之定義如下：

$$v_r = -\frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \theta}, \quad v_\theta = \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \psi}{\partial r} \quad [\text{B.17}]$$



附錄 C 力積分之推導



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

I. 流體拖曳力

根據 Happel and Brenner，作用在旋轉體表面上的力可以表示為：

$$\mathbf{F}_z = \int_S \Pi_z \cdot d\mathbf{S} = \int_S \Pi_z \cdot \mathbf{n} dS = \int_S \Pi_{zn} dS = \int_S \Pi_{nz} dS \quad [\text{C.1}]$$

而表面單位面積表示如下

$$\delta s = 2\pi\omega\delta s \quad [\text{C.2}]$$

stress vector 在 z 方向上的投影則是

$$\begin{aligned} \Pi_{nz} &= \Pi_n \cdot \mathbf{i}_z = -(\mathbf{n} \cdot \mathbf{i}_z)p - 2\eta(\mathbf{i}_z \cdot \nabla) \left(\frac{1}{\omega} \frac{\partial \psi}{\partial s} \right) + (\mathbf{s} \cdot \mathbf{i}_z) \eta \frac{1}{\omega} E^2 \psi \\ &= -p \frac{\partial \omega}{\partial s} - 2\eta \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{\omega} \frac{\partial \psi}{\partial s} \right) - \eta \frac{1}{\omega} \frac{\partial \omega}{\partial n} E^2 \psi \\ &= -\frac{1}{2\omega} \left[\frac{\partial}{\partial s} (\omega^2 p) - \omega^2 \frac{\partial p}{\partial s} \right] - 2\eta \frac{1}{\omega} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial \psi}{\partial s} \right) - \eta \frac{1}{\omega} \frac{\partial \omega}{\partial n} E^2 \psi \end{aligned} \quad [\text{C.3}]$$



將[C.2]、[C.3]式代入[C.1]式，則

$$F_z = -\pi \int \frac{\partial}{\partial s} (\varpi^2 p) \delta s + \pi \int \varpi^2 \frac{\partial p}{\partial s} \delta s - 4\pi\eta \frac{\partial}{\partial s} (\varpi v_\varpi) \delta s - 2\pi\eta \int \frac{\partial \varpi}{\partial n} E^2 \psi \delta s \quad [C.4]$$

對於一個球體而言，在南北兩極的時候 $\varpi=0$ ，上式中的第一、三兩項的積分值為零，由此可得力積分的表示式為

$$F_z = \pi \int \varpi^2 \frac{\partial p}{\partial s} \delta s - 2\pi\eta \int \frac{\partial \varpi}{\partial n} E^2 \psi \delta s \quad [C.5]$$

[C.5]式中仍然有一個問題沒有解決，由於本研究引入流線函數化簡流體動量方程式，壓力因而變成隱函數，因此吾人必須將壓力轉換成流線函數。由流體動量方程式：

$$\nabla p = \eta \nabla^2 \mathbf{v} - \rho \nabla \phi = -\eta \frac{\mathbf{i}_\varphi}{\varpi} \nabla (E^2 \psi) - \rho \nabla \phi \quad [C.6]$$

將[C.6]式展開，則可得到

$$\frac{\partial p}{\partial n} = -\frac{\eta}{\varpi} \frac{\partial}{\partial s} (E^2 \psi) - \rho \frac{\partial \phi}{\partial n} \quad [C.7]$$



$$\frac{\partial p}{\partial s} = \frac{\eta}{\varpi} \frac{\partial}{\partial n} (E^2 \psi) - \rho \frac{\partial \phi}{\partial s} \quad [\text{C.8}]$$

將[C.8]式代入[C.5]式則

$$F_z = \pi \eta \int \varpi \frac{\partial}{\partial n} (E^2 \psi) \delta s - 2\pi \eta \int \frac{\partial \varpi}{\partial n} E^2 \psi \delta s - \pi \int \varpi^2 \rho \frac{\partial \phi}{\partial s} \delta s \quad [\text{C.9}]$$

[C.9]式即為粒子所受之流體拖曳力。

II. 電力

粒子所受的電力可表示為

$$\mathbf{F}_E = \int_S \boldsymbol{\sigma}^E \cdot \mathbf{n} dS \quad [\text{C.10}]$$

其中 $\boldsymbol{\sigma}^E$ 是 Maxwell stress tensor，定義為

$$\boldsymbol{\sigma}^E \equiv \varepsilon(\mathbf{E}\mathbf{E} - \frac{1}{2}\mathbf{E}^2\mathbf{I}), \quad \mathbf{E} = -\nabla\phi \quad [\text{C.11}]$$

回到[C.10]式

$$\boldsymbol{\sigma}^E \cdot \mathbf{n} = \varepsilon(\mathbf{E}\mathbf{E} - \frac{1}{2}\mathbf{E}^2\mathbf{I}) \cdot \mathbf{n} = \varepsilon\mathbf{E}(\mathbf{E} \cdot \mathbf{n}) - \frac{\varepsilon}{2}\mathbf{E}^2(\mathbf{I} \cdot \mathbf{n}) \quad [\text{C.12}]$$



[C.12]式中的兩項分別為

$$\varepsilon \mathbf{E}(\mathbf{E} \cdot \mathbf{n}) = \varepsilon(-\nabla\phi)\left(-\frac{\partial\phi}{\partial n}\right) = \left(\varepsilon \frac{\partial\phi}{\partial n}\right)\nabla\phi \quad [\text{C.13}]$$

$$\frac{\varepsilon}{2} \mathbf{E}^2(\mathbf{I} \cdot \mathbf{n}) = \frac{\varepsilon}{2} |\nabla\phi|^2 \mathbf{n} \quad [\text{C.14}]$$

其中

$$\nabla\phi = \mathbf{s} \frac{\partial\phi}{\partial s} + \mathbf{n} \frac{\partial\phi}{\partial n} \quad [\text{C.15}]$$

$$\boldsymbol{\sigma}^E \cdot \mathbf{n} = \varepsilon \left(\left(\frac{\partial\phi}{\partial n}\right)\nabla\phi - \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial\phi}{\partial n}\right)^2 + \left(\frac{\partial\phi}{\partial s}\right)^2 \right] \mathbf{n} \right) \quad [\text{C.16}]$$

考慮在 z 方向上的電力則：

$$\mathbf{F}_{Ez} = \int_S (\boldsymbol{\sigma}^E \cdot \mathbf{n}) \cdot \mathbf{i}_z dS \quad [\text{C.17}]$$

其中

$$\begin{aligned} (\boldsymbol{\sigma}^E \cdot \mathbf{n}) \cdot \mathbf{i}_z &= \varepsilon \left(\left(\frac{\partial\phi}{\partial n}\right) \frac{\partial\phi}{\partial z} - \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial\phi}{\partial n}\right)^2 + \left(\frac{\partial\phi}{\partial s}\right)^2 \right] \frac{\partial\varpi}{\partial s} \right) \\ &= \varepsilon \left(\frac{\partial\phi}{\partial n} \right) \frac{\partial\phi}{\partial z} - \frac{\varepsilon}{4} \frac{1}{\varpi} \frac{\partial}{\partial s} \left(\left[\left(\frac{\partial\phi}{\partial n}\right)^2 + \left(\frac{\partial\phi}{\partial s}\right)^2 \right] \varpi^2 \right) \\ &\quad + \frac{\varepsilon\varpi}{4} \frac{\partial}{\partial s} \left[\left(\frac{\partial\phi}{\partial n}\right)^2 + \left(\frac{\partial\phi}{\partial s}\right)^2 \right] \end{aligned} \quad [\text{C.18}]$$



將[C.2]式以及[C.18]式代入[C.17]式

$$F_{Ez} = 2\pi\varepsilon \int_s \varpi \left(\frac{\partial\phi}{\partial n} \right) \frac{\partial\phi}{\partial z} \delta s - \frac{\pi\varepsilon}{2} \int_s \frac{\partial}{\partial s} \left(\left[\left(\frac{\partial\phi}{\partial n} \right)^2 + \left(\frac{\partial\phi}{\partial s} \right)^2 \right] \varpi^2 \right) \delta s \\ + \frac{\pi\varepsilon}{2} \int_s \varpi^2 \frac{\partial}{\partial s} \left[\left(\frac{\partial\phi}{\partial n} \right)^2 + \left(\frac{\partial\phi}{\partial s} \right)^2 \right] \delta s \quad [\text{C.19}]$$

其中第二項的積分為零，理由同[C.5]式

$$F_{Ez} = 2\pi\varepsilon \int_s \varpi \left(\frac{\partial\phi}{\partial n} \right) \frac{\partial\phi}{\partial z} \delta s + \frac{\pi\varepsilon}{2} \int_s \varpi^2 \frac{\partial}{\partial s} \left[\left(\frac{\partial\phi}{\partial n} \right)^2 + \left(\frac{\partial\phi}{\partial s} \right)^2 \right] \delta s \quad [\text{C.20}]$$

[C.20]式即為粒子所受之電力。



附錄 D 常見電解質水溶液參數值



有關電解質水溶液物理特性，在溫度 $T = 298.15 \text{ K}$ 的條件下其物理

量值為：

基本電量 $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ coul}$

Boltzmann 常數 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ joule/K}$

介電常數 $\epsilon = 78.5 \times 8.854 \times 10^{-12} \text{ coul/volt/m}$

電解液黏度 $\eta = 8.9 \times 10^{-4} \text{ kg/m/s}$

鉀離子擴散係數 $D_{K^+} = 1.96 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} \rightarrow Pe_{K^+} = 0.264$

鈉離子擴散係數 $D_{Na^+} = 1.33 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} \rightarrow Pe_{Na^+} = 0.387$

氫離子擴散係數 $D_{H^+} = 9.31 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} \rightarrow Pe_{H^+} = 0.055$

鎂離子擴散係數 $D_{Mg^{2+}} = 7.06 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \rightarrow Pe_{Mg^{2+}} = 0.729$

鈣離子擴散係數 $D_{Ca^{2+}} = 7.92 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \rightarrow Pe_{Ca^{2+}} = 0.65$

硝酸根離子擴散係數 $D_{NO_3^-} = 1.9 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} \rightarrow Pe_{NO_3^-} = 0.271$

氯離子擴散係數 $D_{Cl^-} = 2.03 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} \rightarrow Pe_{Cl^-} = 0.253$

硫酸根離子擴散係數 $D_{SO_4^{2-}} = 1.07 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} \rightarrow Pe_{SO_4^{2-}} = 0.481$

電泳動度值換算 $\mu_m = \left(\frac{\epsilon \phi_0}{\eta} \right) \mu_m^* \approx 2 \times 10^{-8} (\mu_m^*) \text{ m}^2/\text{volt/s}$

電雙層厚度換算 $\kappa^{-1} = 3.04 \times 10^{-10} \times |z|^{-1} \times M^{-0.5} \text{ m} \quad (M \text{ 單位: mol/L})$



附錄 E 高分子溶液的特性黏度與遮蔽係數



特性黏度(intrinsic viscosity)是一個用於描述溶質存在而引致溶液黏度變化之物理量，常用 $[\eta]$ 表示，其定義為 $[\eta] = \lim_{\varphi \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \varphi}$ 或 $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s c}$ 。其中 η_0 或 η_s 為純溶劑的濃度， φ 是溶質在溶液中的體積分率， c 是溶質在溶液中的質量濃度，又可視為高分子在稀薄溶液當中每單位質量所佔的水力體積[142]。當以體積分率定義時，特性黏度是一個純量；當以質量濃度定義時，特性黏度的單位是質量濃度的倒數(eg. cc/g)。特性黏度並非實質黏度，但實務上可透過儀器測定。

對於溶液中浸潤不可穿透的剛性球形粒子而言，1906年 Einstein[143]討論了彼此之間沒有交互作用的剛性球形膠體粒子對溶液黏度的影響，發現溶液的黏度和球形粒子所佔的體積分率呈線性關係，而與粒子本身的粒徑大小無關，其關係式如下：

$$\eta = \eta_s(1 + 2.5\varphi) \quad [\text{E.1}]$$

膠體粒子中若添加足量的電解質消除其電荷效應，則約當 $\varphi < 0.02$ 時，某些玻璃球、真菌或聚苯乙烯(PS)膠體粒子的稀釋懸浮液可驗證 Einstein 方程式的有效性[144]。當濃度漸增，在溶液中溶質分子彼此間產生交互作用，Einstein 方程式即不再適用。



1946 年 Debye[145]計算高分子溶液的 intrinsic viscosity，假設如珍珠串鍊般的高分子鏈之間的交互作用可忽略，僅考慮高分子鏈本身的自由旋轉，推導出特性黏度的關係式：

$$[\eta] = 1/36((f/\eta)/m)R^2 \quad [E.2]$$

其中 $[\eta]$ 的單位是 cc/g， f 是單一高分子多孔微球(beads)的摩擦係數，則其在流體中拖曳時的受力即為 fv ， η 是流體的黏度， m 是單一微球的質量， R^2 即為高分子鏈兩端之間的均方半徑，又稱為旋轉半徑(radius of gyration)，與高分子聚合度成正比，實驗上可透過光散射法測定。

1948 年 Debye and Bueche [146]考慮溶液中高分子鏈彼此間及高分子鏈與流體間相互摩擦的效應，將溶液中高分子鏈的遮蔽效應定義出 Shielding ratio 為 $\sigma = R_s/L$ 。其將彈性高分子鏈視為半徑為 R_s 的可穿透圓球，在此圓球內高分子片段的密度 ν 為均勻，而在球外 $\nu=0$ ； L 即為遮蔽長度(shielding length)，代表流體可以穿透到圓球內的距離¹，即為本研究所採用的特徵長度 λ^{-1} 。

在極稀薄的條件下，高分子溶液的 intrinsic viscosity 可表示為

$$[\eta] = ((4\pi R_s^3)/3M)\varphi(\sigma) \quad [E.3]$$

¹ 流體穿透到圓球內時，因受高分子鏈的遮蔽，流速隨著距離而下降， L 定義為未受擾動的流體速度穿透到圓球內以 $1/e$ 的 factor 下降時的距離，乃由 Brinkman Eq.推估出來的結果。



其中 $\Omega_s = (4\pi/3)R_s^3$ 即為圓球體積， M 為高分子質量， ϕ 為體積係數 (volume factor)。其中對於線性高分子可假設 R_s 正比於 $M^{1/2}$ (或 $N^{1/2}$ ， N 為聚合度 degree of polymerization)， ϕ 可由 σ 對 M 的關係計算而得。

由 Einstein 關係式及線性高分子的情況，可推估出 R 或 R_s 正比於 N^ϵ (或 M^ϵ)，其中 ϵ 介於 $1 \sim 1/2$ 之間，視 shielding ratio σ 而定。在聚合度低的時候， $[\eta]$ 正比於 N ，當聚合度高時， $[\eta]$ 正比於 $N^{1/2}$ ，因此可推展到較大分子量的高分子，但此關係不適用於高度交聯 (cross-linked) 的高分子鏈。經過冪次近似之後，對於線性高分子鏈可推導出 $[\eta] = AN^\epsilon$ 。對於每一個聚合度 N 值，都會對應到特定的 ϵ ，且 ϵ 為的 shielding ratio 函數，可將此關係式作成表 E-1。

表 E-1 線性高分子之 σ 、 ϕ 及 ϵ 之參數值對應 [146]

Shielding ratio σ	Volume factor ϕ	Exponent ϵ
0	0	1.000
1	0.0947	0.973
2	0.327	0.910
3	0.600	0.839
4	0.857	0.778
5	1.07	0.731
6	1.25	0.693
7	1.40	0.664
8	1.52	0.642
9	1.62	0.625

10	1.70	0.611
15	1.96	0.569
20	2.10	0.549
∞	2.50	0.500

註： $[\eta] = (\Omega_s/M) \phi$

ε 值可透過實驗測定或經驗式推定，譬如 R. H. Ewart [147] 在 1946 年提出 polystyrene 溶在 benzene 時 intrinsic viscosity 的關係式

$$[\eta] = 7.54 \times 10^{-3} (MW)^{0.783} \quad [E.5]$$

其中 $[\eta]$ 的單位為 cc/g。由 $\varepsilon=0.783$ 可以表 E-1 內插得出 $\sigma=3.92$ 及 $\phi=0.836$ 。由上式可知，當 polystyrene 的分子量 MW 為 200,000， $[\eta]=107$ cc/g，可進一步將 ϕ 代入 [E.3] 式即可知 $\Omega_s/M=128$ g/cc，由已知之高分子質量可求得 $2R_s=431 \text{ \AA}$ ($1\text{ \AA}=0.1 \text{ nm}$)，因此便可求得遮蔽長度 L (即 λ^{-1}) 為 5.497 nm。

當溶液很稀薄，遮蔽效應幾乎可忽略時 ($\sigma=0$)，由 Debye(1946) 及 Debye and Bueche (1948) 的關係式可推得 $2R_s=1.054 R$ 。其中 R 及 MW 可透過儀器測定，因此亦可反推 R_s 而進一步計算出遮蔽長度 L 。

由於 $\sigma = R_s/L$ ，吾人選定無因次群 λa 即與 σ 相當，只是 λa 是乘上待測物粒徑 a ， σ 是乘上 R_s ，不論是高分子的旋轉半徑或 R_s 大概都在奈米等級，其中 σ 的範圍，由表 E-1 可發現，當 σ 增加到 20，體積係數

φ 就差不多到飽和值，再加上本研究所選定待測物粒徑 a 在奈米等級，因此對於極稀薄的高分子溶液選定 $\lambda a=0\sim 10$ 是相當具有實務上及物理意義的。



