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

介電液滴之泳動行為：電泳與擴散泳

Phoretic Motions of a Dielectric Droplet: Electrophoresis and Diffusiophoresis

吳芳儀
Wu, Fang-Yi
指導教授：李克強 教授
Advisor: Eric Lee, Professor

中華民國 110 年 8 月
August, 2021

doi:10.6342/NTU202102907

doi:10.6342/NTU202102907

誌謝

韶光荏苒，2012 年踏入台大校園，一晃眼，竟然已是 9 個年頭過去，人生至今的 1/3 都在這兒度過。從當年還是一個懵懂無知的小大一，一步一步成長，爾後經歷藥學所休學，一年半後又轉所回化工所，甚至還攻讀了博士學位，這一切是原本想都沒想過的。如今畢業近在眼前，突然有點兒不真實的感覺。

這一路上最需要感謝的絕對是我的指導教授 李克強教授。謝謝老師在大二工數課時找我當實驗室的專題生，很慶幸能與老師結一段善緣。這些年來從老師身上學到許多待人處事的道理，希望由學生帶領的實驗室有讓老師滿意。再多的言語都不足以表達對老師的感恩，只能在往後的實驗室春酒都盡力排除萬難參加，與您常保聯繫！

謝謝廖芳儀學姊、賴筱韻學姊、陳莉瑩學姊、房軒學長、李宇凡學長、王祥旭學長、王琮瑜學長、林治倫學長、林佳翰學長、穆思齊學長在我對實驗室什麼都還不懂的時候，耐心地帶著我一點一滴踏入膠體粒子電動力學的世界；謝謝周翊軒學長，在我大二的時候，拯救我快要被當的單操。

謝謝段人洪和李心源讓實驗室能夠順利地運作，老師對你們一直都讚譽有加，說你們做事很到位！謝謝善琪和雯鈞，剛回來實驗室時都靠妳們兩位幫我銜接上來，總是將文書和研究處理得妥妥當當，能與妳們交接真好。謝謝孟佑暑假一步一步教我們理論的基礎，你能一手把 Python 的程式建立起來真的超強大。謝謝傑凱打從內心尊敬我為學姊，這對我來說真的很重要，還有很喜歡跟你討論遊戲哈哈。謝謝冠瑀，你在的時候我總是和你最有話聊，除了研究我們也常常討論美食和飛鏢等等生活瑣事，讓我

doi:10.6342/NTU202102907

感覺不孤單，在實驗室也有歸屬感。跟你們一起去澎湖好好玩，希望大家未來還能夠有機會實驗室出遊。

謝謝莉雅和詠靜，在我去實習的暑假馬上接下了實驗室的責任。很慶幸最後一年有妳們的陪伴，在研究上妳們是我最得力的助手，三個人一起分擔了許多重任。從不熟到熟，妳們也讓我在實驗室增添了許多快樂的回憶，最喜歡聽到妳們用溫暖的聲音叫我「學姊」:) 謝謝建鈞、戎峻和麒樺經常幫我查東查西，你們總是能把我交代的事情做得很好，讓我很安心。接下來實驗室就交給莉雅和麒樺了，好好帶領新的學弟妹凱崴、雅婷、乃云和愉茜吧，相信你們大家會成為新的強大陣容的！

謝謝家人對我的支持，不論是休學或是出國，你們都放手讓我去闖蕩。從小到大也都給予我無條件的包容與關愛。如今能夠順利拿到博士學位和過往這一切的養分都有莫大的關係。希望出社會之後有能力改善家中的經濟狀況，提供爸爸媽媽更好的生活品質，這就是我最大的心願。謝謝我的妹妹們吳欣儀、吳亭儀，能和妳們成為感情如此好的姊妹真幸福（特別感謝欣欣疫情以來，縱使自己不需要出門，還是都載我來回學校）。

最後還要感謝我的男友，姜俊瑋，這三年來你的陪伴一直是我堅持下去最大的的能量來源。挫折時，有你耐心地聽我哭訴；獲得成就感時，也有你與我一同分享快樂。非常珍惜這些日常的點點滴滴，願一切沒有終點。

族繁不及備載，一路走來要感謝的人實在太多了。我很幸運擁有許多願意幫助我的貴人，但願未來我也有機會成為他人的貴人。即將通往人生的下一個里程碑，感謝一直以來都很努力的自己，妳辛苦了！

doi:10.6342/NTU202102907

摘要

本研究以位於電解質溶液中的帶電介電液滴為主體，探討兩項重要的電動力學現象：電泳與擴散泳。液滴模型可模擬為真實物理系統的微乳液、奈米乳液、微脂體與胞外體等。而分別以外加電場與外加濃度場作為驅動力的電泳和擴散泳，從首次被提出以來，一直在各領域有著卓越且進步的發展。從民生工業的食品、化妝品到重工業的煉油、膜過濾、沉積，乃至於生技產業的製藥、生化、醫材等領域都有著舉足輕重的地位，是可以全方面應用的技術。

本研究採用假性光譜法中的正交配位法來做數值處理。透過空間映射、多區聯解、擾動法、子問題法等手法，搭配系統相對應的電動力學方程組和邊界條件來求解介電液滴之泳動度。探討電解質溶液和介電液滴的各項物理參數，包含電雙層厚度、介電液滴內外黏度比、表面帶電量、粒子大小等，對於泳動度的影響。

第一部分為電泳，本研究發現一有趣的現象，在不同的電雙層厚度區間，時而出現氣泡跑得較固體硬球快的情形；時而出現固體硬球跑得較氣泡快的情形。這可以歸因於液滴額外切線電驅動力與電滲流之交互作用，致使其相應而生的內外部渦流。並且可以發現一不論介電液滴內外黏度比為多少，泳動度不隨電雙層厚度改變而改變的臨界點。

第二部分為擴散泳，本研究發現擴散泳中的電泳效應和化學泳效應處於互相競爭的狀態，且兩者的數量級相當。此外，當電解質溶液陰陽離子擴散係數不相等時，可能會出現負的泳動度，在實務應用上須特別小心。

doi:10.6342/NTU202102907

本研究對介電液滴之電泳與擴散泳現象提供了深入的分析與探討，可作為其實際應用之基礎。

關鍵字：介電液滴、泳動行為、電泳、擴散泳、電動力學現象、藥物輸送、電雙層極化效應、自旋運動、渦流

doi:10.6342/NTU202102907

Abstract

This study investigates the electrokinetic phenomena of a charged dielectric droplet in an electrolyte solution, both electrophoresis and diffusiophoresis. The droplet model can be used to simulate as microemulsions, nanoemulsions, liposomes and exosomes in real physical systems. Electrophoresis and diffusiophoresis, with an external electric field and an external concentration gradient as the driving forces, respectively, have been developed in various fields since they were first proposed. Ranging from food and cosmetics industries to oil refining, membrane filtration and deposition processes, and even in the fields of pharmacy, biochemistry, and medical materials in the biotechnology industry, they have played the pivotal roles and can actually be applied in essentially all fields involving separation or manipulation of colloidal particles, including dielectric droplets.

In this study, a pseudo-spectral method is used for numerical calculations of the mobility of the dielectric droplet, via treatments of spatial mapping, multi-zone solution, perturbation method, sub-problem method, etc. upon the system's corresponding electrokinetic equations and boundary conditions. The effects of various physical parameters of the electrolyte solution and dielectric droplet upon the droplet motion ae investigated, including the thickness of the electric double layer, the viscosity ratio of the internal droplet fluid to the ambient solution, the droplet surface charge, the particle size and so on.

The first part focus on electrophoresis. It is found, among other things, in some electric double layer thickness ranges, a gas bubble may move faster than a rigid particle. And, sometimes a rigid particle may move faster than a gas bubble. This is found to result from the interaction between the tangential electric driving force of the dielectric droplet and the surrounding electroosmotic flow. It is also results internal and external vortex flows. Besides, it is found that no

doi:10.6342/NTU202102907

matter what the viscosity ratio is, there is always a critical point at which the mobility is identical regardless of the viscosity ratio. Moreover, the internal fluid of the dielectric droplet is motionless.

The second part focus on diffusiophoresis. It is found that the electrophoretic component and chemical electrophoresis component in diffusiophoresis are in a state of competition with each other, and the magnitudes of the two are comparable. In addition, when the anion and cation diffusion coefficients of the electrolyte solution are not equal, negative mobility may occur due to the induced diffusion potential in the bulk electrolyte solution. As a result, special care must be taken in corresponding practical applications, such as the drug delivery.

Keywords: Dielectric Droplet, Drug Delivery, Diffusiophoresis, Electrokinetic Phenomena, Electrophoresis, Electrical Double Layer Polarization, Phoretic Motions, Spinning Motion, Vortex Flow

doi:10.6342/NTU202102907

目錄

doi:10.6342/NTU202102907

doi:10.6342/NTU202102907

圖目錄

doi:10.6342/NTU202102907

doi:10.6342/NTU202102907

doi:10.6342/NTU202102907

表目錄

doi:10.6342/NTU202102907

第一章　緒論

1-1 研究目的與論文架構

本論文以介電液滴的電動力學現象為主體，針對兩種以不同外加場為驅動力的泳動行為進行探討，並著重其在藥物輸送上之應用。第一部分為介電液滴之電泳現象；第二部分為介電液滴之擴散泳現象。現今，介電液滴的電動力學現象在各領域皆有具有舉足輕重的地位，深具發展價值。若能徹底了解液滴，將有助於學者更精確地掌握此膠體粒子之應用方式。希望能藉此論文之研究結果提供實驗學者所需的參考數據，作為定性與定量的預測。

第一章為緒論，分別介紹液滴之物理系統、電泳與擴散泳的基本理論和文獻回顧，最後為廣泛應用介紹。第二章為數值方法，分析如何使用數值方法理論計算此系統。

第三章和第四章分別探討電泳與擴散泳現象。研究不同物理參數是如何影響液滴之泳動行為，包含速度反轉、硬球跑得較液滴快等有趣且特殊的物理現象。本論文將以電雙層極化效應、液滴表面性質、粒子帶電量、溶液離子濃度、流體阻力和渦流等角度來解釋這些物理現象。第五章為本論文結果與討論之總結。

最後，在附錄部分亦附上本人在博班研究生涯中，以另一種膠體粒子模型-「軟球」為主體所發表的期刊論文簡介，以完整本論文之廣度，同時兼顧維持本論文之探討重點。

doi:10.6342/NTU202102907

1-2 液滴系統介紹

現實生活中，處處充斥著不同形式存在的液滴，從肉眼可見到肉眼不可見的都有。在噴墨印刷、食品製造、化妝品製造、藥物輸送、空氣汙染防治等領域皆可見液滴粒子的存在 [1-5]。從 2019 年年底開始，全世界面臨到 COVID-19 的各種威脅與挑戰，大家更重視衛生清潔，出外佩戴口罩，並時常以酒精消毒。各研究團隊也紛紛投入相關的研究議題，包含疫苗、防疫和公共衛生等，其中，飛沫傳染的研究就凸顯出液滴的重要性。例如：Yang 等人 [6] 利用計算流體數值模擬的方式，進行人行走時的空氣流動與咳嗽所產生的飛沫耦合之模擬。模擬時沒有考慮蒸發項，形同冬天時，液滴不易蒸發且病毒易存活的高風險狀態。研究結果顯示，咳嗽形成的液滴粒子會集中在腰部及腰部以下，若有小孩跟在咳嗽的大人後面將增加其感染的機率。

過去電動力學研究中大多使用「硬球」模型，即實心固體圓球，來作為數值模擬時的粒子模型。然而，某些物理系統並不符合硬球的假設，以硬球來模擬會得到與實驗結果不合的結果。此時，「液滴」模型可能就會是一個更好的選項。液滴模型有別於傳統之硬球模型，必須考慮到膠體粒子內部流體及液滴表面滑移的性質。另一方面，在模擬時，透過調控液滴之內外黏度比即可使其呈現從氣泡、液滴到固體之不同性質，可以涵蓋的粒子類型範圍極廣。對於某些真實物質而言，例如微乳液、氣泡、水溶液中的油滴、微脂體等，液滴是更貼切的模型描述。適用的物種類型將於 1-3 小節進行更詳盡的介紹。

doi:10.6342/NTU202102907

1-3 以液滴模型模擬之物理系統介紹

本章節介紹可以被視為液滴模型的真實物質種類，包括微乳液（Microemulsion）、奈米乳液（Nanoemulsion）、微脂體（Liposome）與胞外體（Exosome）等。以下會就其物理特性和應用一一做介紹。

1-3-1 微乳液（Microemulsion）

根據 Danielsson 和 Lindman 在 1981 年 [7] 對於微乳液的定義為 “a system of water, oil and amphiphile which is a single optically isotropic and thermodynamically stable liquid solution” ，往後學者大多採取此定義。另外，微乳液是由極性相（水相）、非極性相（油相）和界面活性劑等至少三成分混和而成之系統，依據油相和水相的成分比例，型態基本可分為水滴分散於連續油相中的油包水相（w/o）、油滴分散於連續水相中的水包油相（o/w）和雙連續微乳液（bicontinuous microemulsion）等三類，如圖 1-3-1 所示。值得一提的是，w/o 系統中，液滴大小與其生物可利用性沒有明確的相關性 [8]。微乳液在油相和水相間存在明確邊界，且邊界上為界面活性劑。界面活性劑的角色為降低表面張力並改變熵，根據自由能的定義 $\Delta G_f = \gamma \Delta A - T\Delta S$ ，界面活性劑使得自由能為負的，遵守熱力學第二定律進而自發形成微乳液。

乳液（emulsion）是一個動力學穩定但熱力學不穩定的系統，熱力學不穩定會導致相分離，肉眼觀察是混濁的，在製備上需要很大的能量輸入；相對地，微乳液則為熱力學穩定之系統，外觀呈現清澈或透明的狀態，且製備上不需大量能量輸入。微乳液有熱力學穩定性、光學清晰度和易於製備等優點 [9]。然而，若要將微乳液應用在藥物輸送領域，早期經常會遇到

doi:10.6342/NTU202102907

的問題之一為賦形劑（泛指藥物中非活性成分）上選擇的困難，許多研究文獻和實驗中所使用之賦形劑並不被允許使用在食品及藥品中 [10]。此問題目前的替代方案為使用天然賦形劑或非離子型界面活性劑，若不需要添加助界面活性劑 (cosurfactant) 便可以有效地降低相複雜度、消除對鏈狀醇的需求，同時具有低毒性和對 pH 值和電解質的低敏性等特點 [8]。有文獻指出，微乳液是一種新型藥物遞送系統，可以用於治療角膜炎。微乳液提高疏水性藥物在親水性系統中的溶解度，提升如莫西沙星（moxifloxacin）和加替沙星（gatifloxacin）等抗生素之穩定性並促進藥物持續釋放，進而產生更好的眼球滲透率，有效地增加抗微生物活性達到治療角膜炎的效果 [11, 12]。

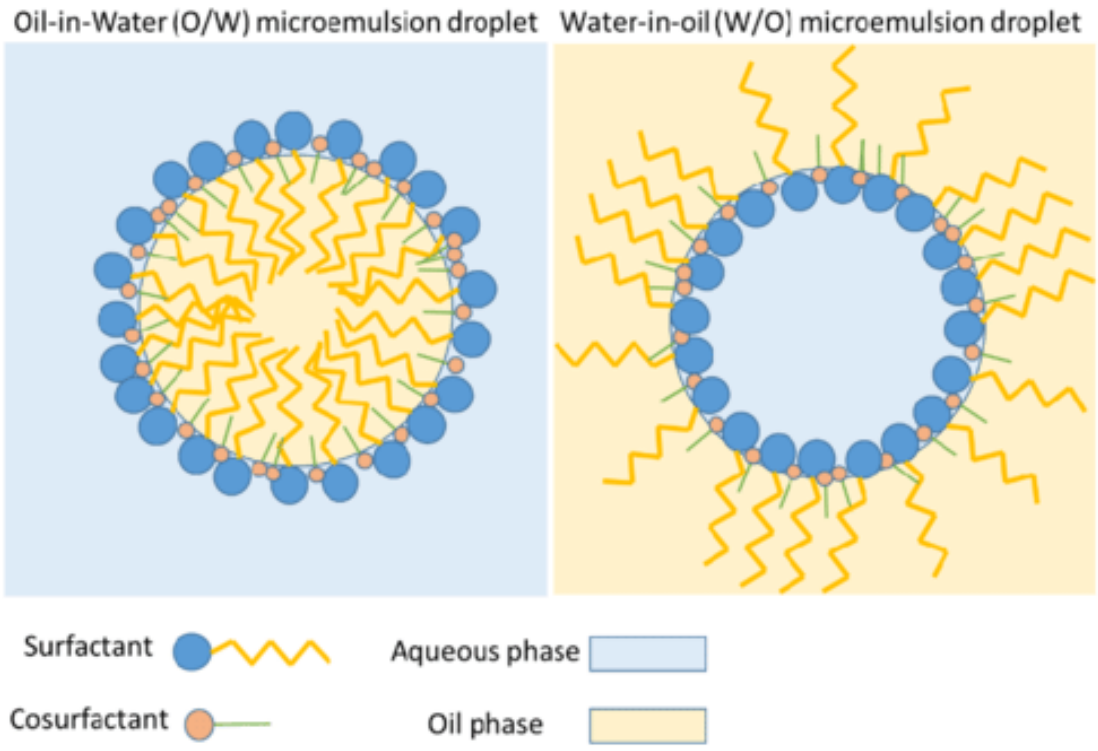


圖 1-3-1 微乳液：（左）水包油；（右）油包水 [13]

另外，當溶液濃度達到 CMC （臨界微胞濃度，critical micelle concentration）之後，若持續增加界面活性劑的量，溶液中的界面活性劑疏水端會互相吸引使分子聚集在一起，形成微胞（micelle）。藉由調整界面活

doi:10.6342/NTU202102907

性劑的加入量可以控制微胞的大小與形狀。微胞的粒徑大小隨著界面活性劑的種類不同而不同，文獻指出，不同界面活性劑所形成 micelle 之半徑，範圍約落在 2~5nm 左右 [14, 15]。

內核不含任何物質稱為 micelle，若 micelle 中含有少量的油，則為 swollen micelle，當油量與界面活性劑的比例達到一定值時，則為 microemulsion。其中 swollen micelle 與 microemulsion 無明顯的區分界線 [16, 17]。

1-3-2 奈米乳液（Nanoemulsion）

相較於微乳液是一個熱力學穩定的系統，奈米乳液處於亞穩態需要較高濃度的界面活性劑和其他輔助界面活性劑的物質，屬於動力學穩定的系統，穩定性易受溫度和 pH 值等環境參數影響，在溶解高熔點物質的能力上也受到限制。如果有足夠的時間，奈米乳液終將分解。分解速度取決於奈米乳液與分離相間的能量障蔽大小，與液滴間的交互作用。一般來說，能量障蔽需大於 20 kT 以形成具有長期穩定性的奈米乳液 [18]。

雖然奈米乳液為熱力學不穩定系統，但其具有較大比表面積，從而增加吸收、製備時所需能量少、幫助親油性藥物溶解度並掩蓋藥物的不良味道、改善化學不穩定化合物的穩定性，避免氧化和光降解、容易製備成各種製劑、可能替代微脂體和囊泡和提高藥物的生物可利用性等優點仍然使得奈米乳液被認為是改善非極性化合物溶解度、生物利用性的最有希望的系統之一，在食品工業、美妝產業、藥物輸送、抗癌治療、疫苗接種等領域之應用皆有相當亮眼的表現 [5]。

doi:10.6342/NTU202102907

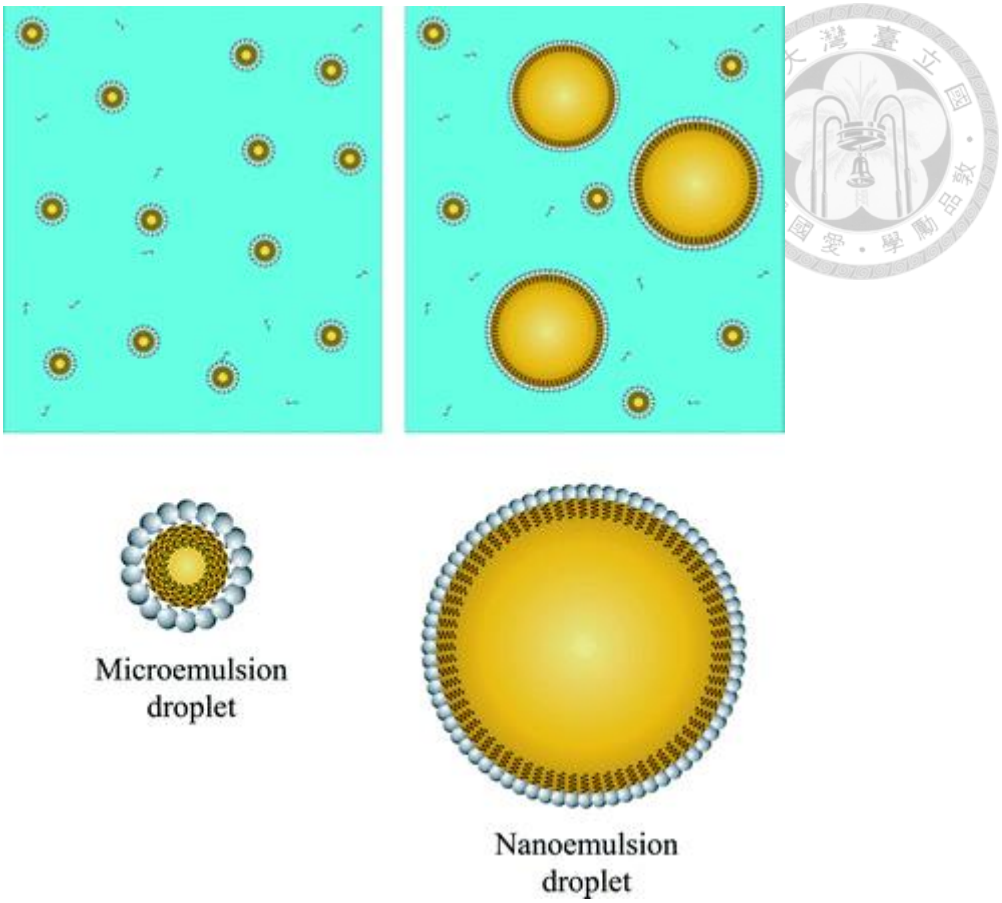


圖 1-3-2 以油、水以及界面活性劑製備而成之微乳液與奈米乳液的示意圖 [18]

1-3-3 微脂體（Liposome）

微脂體，或稱為脂質體和微脂粒，成分與細胞膜相似，皆為磷脂雙分子層，因此，使用微脂體作為藥物輸送的載體具有低生物毒性和高生物相容性 [19]。另外，以微脂體作為載體易可提升經皮滲透率，並可避免肝臟首渡代謝效應（hepatic first pass metabolism）以及避免患者引發不良反應 [20]。選擇不同物理化學性質的脂質，或是在脂質表面以標靶分子或高分子修飾，可以藉此控制藥物釋放的部位和釋放曲線，1999 年 Cortesi 和 Nastruzzi 提出微脂體可以克服生物鹼藥物經常存在上述的問題 [21]。微脂體還有增加藥物穩定性、減少敏感組織對有毒藥物的暴露時間以及易於

doi:10.6342/NTU202102907

製備等多項優點 [22, 23]，是第一個被批准用於臨床目的的藥物遞送系統，應用於醫藥領域時，大小需介於 50nm 至 450 nm 之間。作為藥物輸送載體，可以配製成懸浮液（凝膠），氣霧劑（乳膏）或固體（乾粉）形式 [24]。

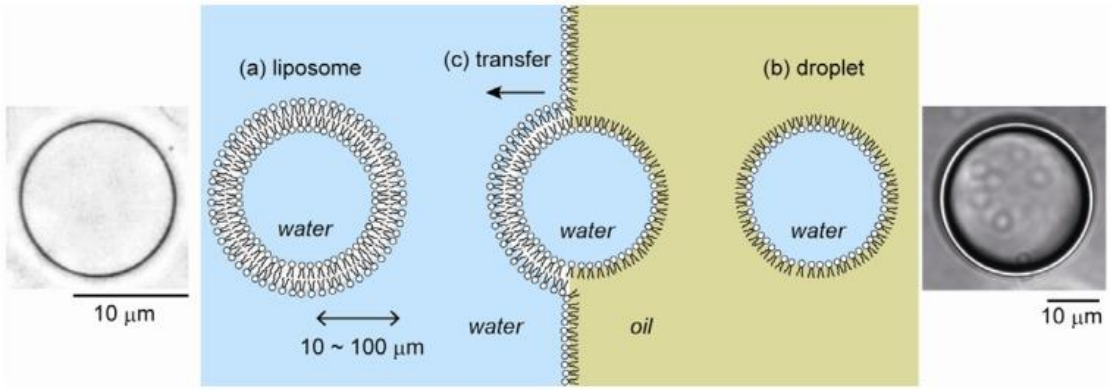


圖 1-3-3 透過將油包水液滴通過油水交界面來製備脂質體 [25]

Kisel 等人於 2001 年亦證實使用微脂體作為口服肽類藥物之載體，可以改善肽類藥物在腸胃道的吸收效果 [26, 27]。另外，因微脂體結構與大小相似於生物體內天然物質，如：蛋白質、細胞，可以像是隱身的載體，順利通過單核吞噬細胞系統（Mononuclear phagocyte system，MPS，舊稱為網狀內皮系統（Reticuloendothelial system，RES），是一種高等動物的免疫系統），抵達目標部位並累積於此 [28]。綜合以上，微脂體在藥物輸送是頗具潛力的載體選擇，目前已有多項以微脂體為載體的藥物上市，如 Doxil 和 Caelyx [29, 30]。

doi:10.6342/NTU202102907

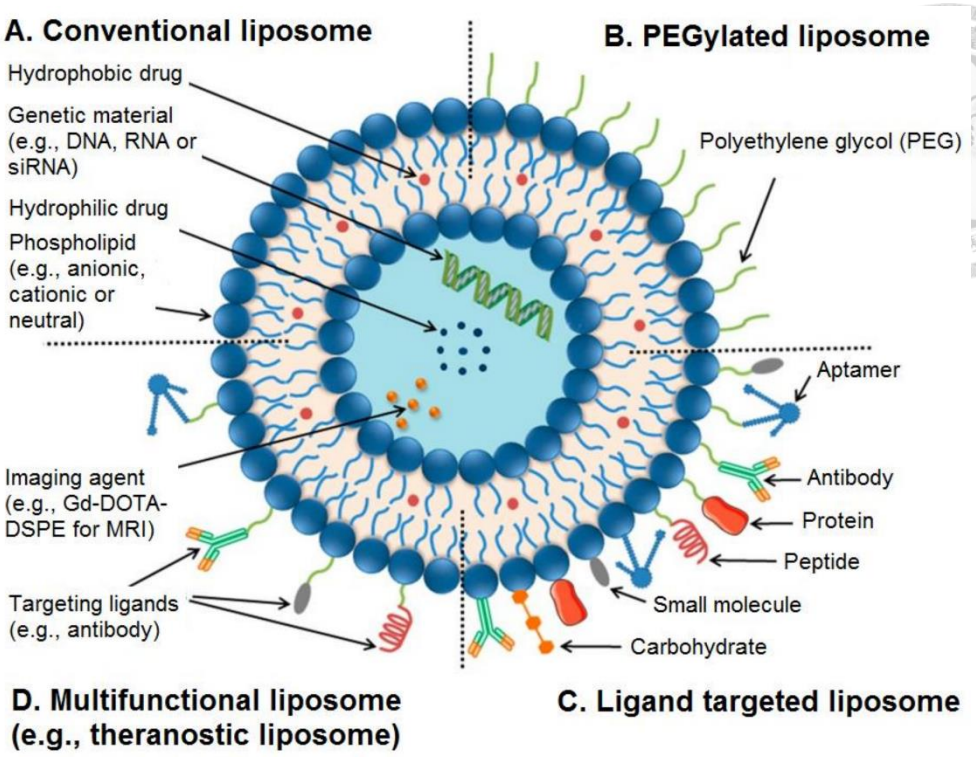


圖 1-3-4 在微脂體膜上加上各種物質修飾 [31]

微乳液第一次被運用在藥物輸送的研究發表於 1974 年，現今每年約有 20 篇關於微乳液應用在藥物輸送的論文發表；微脂體第一次被運用在藥物輸送的研究發表於 1972 年，現今每年約有 300 篇關於微乳液應用在藥物輸送的論文發表 [8]。兩者差了一個數量級的年度發表量，根據前述微乳液和微脂體間的差異性，可以歸因為微脂體的各項性質更適合被運用生物體，除了先天化學成分就與天然細胞膜相似，均為磷酸脂質，具有高生物相容性、生物可降解性以及低生物毒性。此外，因細胞組成 70% 為水分，相對於微乳液來說，微脂體是更理想的介質。

doi:10.6342/NTU202102907

1-3-4 胞外體（Exosome）

胞外體，存在於真核生物中，最早是 1967 年 Wolf 在血漿中觀察到的，當時被稱為血小板塵埃（platelet-dust） [32]，而今胞外體又稱胞外囊泡（extracellular vesicle），平均粒徑約為 30-120 奈米，許多細胞都具有釋放胞外體的能力，包含網狀細胞、B 細胞、T 細胞、樹突細胞、腫瘤細胞等。胞外體已被證實參與調節細胞間的訊號傳遞 [33]，並和一些生物分子的釋放有關 [34]。

胞外體外覆細胞膜，裡面則包含醣類、脂質、蛋白質、核酸和其他代謝產物等物質。從胞外體中將上述物質分離出來進行分析，偵測速度遠比症狀出現、光學檢查、或切片檢查來得即時，因此作為不同疾病有用的生物標記。因其之天然性與穩定性，胞外體也被作為藥物載體應用。目前在神經生物學、再生醫學和癌症研究等領域都被高度關注 [35, 36]。

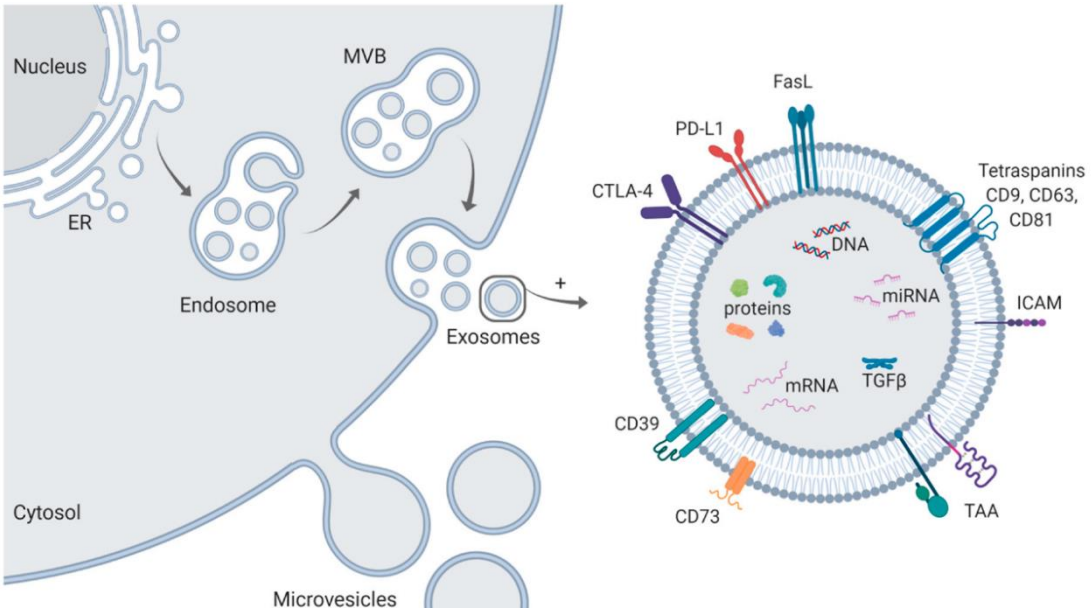


圖 1-3-5 胞外體與其產生機制 [37]

doi:10.6342/NTU202102907

1-4 如何使膠體粒子表面帶電

懸浮溶液中的膠體粒子，通常會因下列幾種機制產生表面電荷 [17]：

(1) 離子吸附（Ion Absorption）

溶液中的離子吸附於膠體粒子表面，使其帶正電或負電。吸附模式包含 Langmuir 等溫吸附、Freundlich 等溫吸附、BET (Brunauer-Emmett-Teller) 等溫吸附和 Dubinin-Radushkevich 等溫吸附等等不同種類的模型 [38]。

(2) 游離作用（Ionization）

膠體粒子本身之官能基（functional group）在溶液中產生游離作用，使得膠體表面帶電 [39]。以蛋白質來舉例，一般來說官能基經常為羧基（carboxyl group）或胺基（amino group），蛋白質在水溶液之中會解離形成 COO^- 或 $NH3^+$ 等離子。

(3) 離子分解（Dissociation）

離子化合物置於溶液中會解離產生兩帶異性電性的離子，可使物質表面獲得電荷。以碘化銀（AgI）為例，Ag^+ 和 I^- 為碘化銀膠體的電位決定離子（potential-determining ions），Ag^+ 和 I^- 的濃度會影響膠體表面的電性和帶電量。由於 I^- 與碘化銀膠體粒子之親合勢較高，因此碘化銀膠體粒子通常表面帶負電。

doi:10.6342/NTU202102907

(4) 晶格缺陷（Crystal Lattice Defect）

黏土礦物（clay mineral）是含水的層狀鋁矽酸鹽，常見於土壤中，是農業與製造業中的重要成分。黏土礦物成分中 Al^{3+} 和 Si^{4+} 的晶格缺陷正好可以被價數較低的同晶形晶體（isomorphous crystals）置換，如 Ca^{2+} 或 Mg^{2+}。置換過後的黏土顆粒會吸附其他離子以達到電中性。

1-5 介電液滴與導電液滴之性質

介電常數，又稱電容率，指物質在電場中貯存靜電能、保持電荷的相對能力，以 ε 表示，公式為 $\varepsilon = \varepsilon_r \times \varepsilon_0$，其中 ε_r 為相對介電常數，ε_0 為真空絕對介電常數（$\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}\ \mathrm{F/m}$） [40]。液滴依據其導電之特性可以區分為導電液滴（conducting droplet）和介電液滴（dielectric droplet）兩種模型：

一般介電液滴在水溶液中之電動力學計算上所使用的邊界條件為：$\left[\frac{\partial \delta\phi}{\partial r}\right]_{r=a} = 0$ ，在施加外加濃度場前後，介電液滴表面的電荷密度不會改變，如矽油（silicone oil）、礦物油（mineral oil）、市面上常見之食用油、石蠟、聚苯乙烯、橡膠、木頭和玻璃等均屬於介電質，詳細物質之相對介電常數請見附錄 A [41]；相對地，導電液滴表面電荷可自由移動，因此電荷可以重新分布至表面，無切向電場，如汞（Hg），在電動力學上所使用的條件為：$[\delta\phi]_{r=a} = 0$ [42, 43]。

2008 年 Kumari 等人的研究中提出與導電液滴相比，介電液滴需要更高的致動電壓來引發傳動。測得的介電液滴速度也明顯低於因介電濕潤引起的致動中導電液滴的速度。在本文獻中亦提到，許多會直接接觸液體的電子元件都不能使用導電液滴，此時便只能選擇使用介電液滴。

doi:10.6342/NTU202102907

T. Ichikawa 等人在 2006 年的文獻中 [44] 提出真實液滴應介於定表面電荷密度（fixed surface charge）和定表面電位（fixed surface potential）之間，如圖 1-5-2 所示。

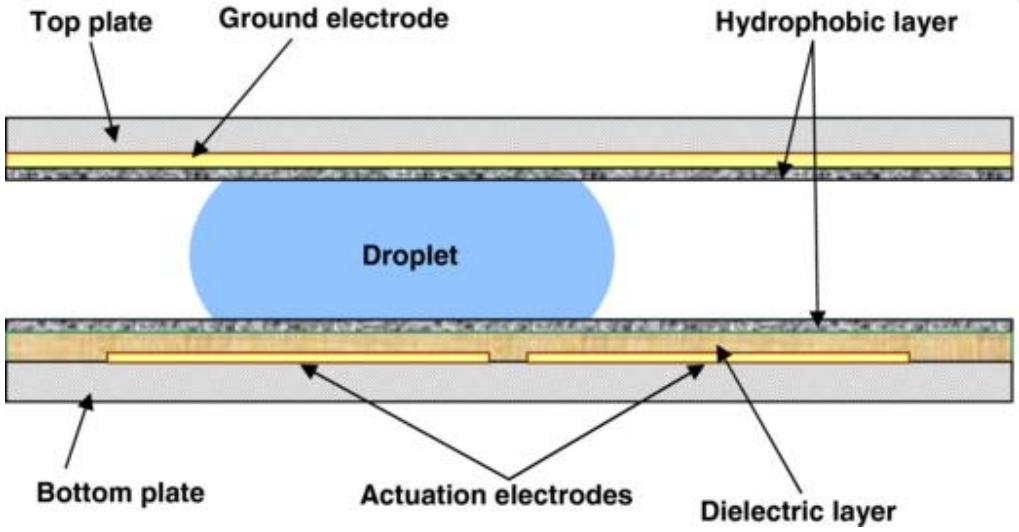


圖 1-5-1 介電液滴之電制動裝置示意圖 [45]

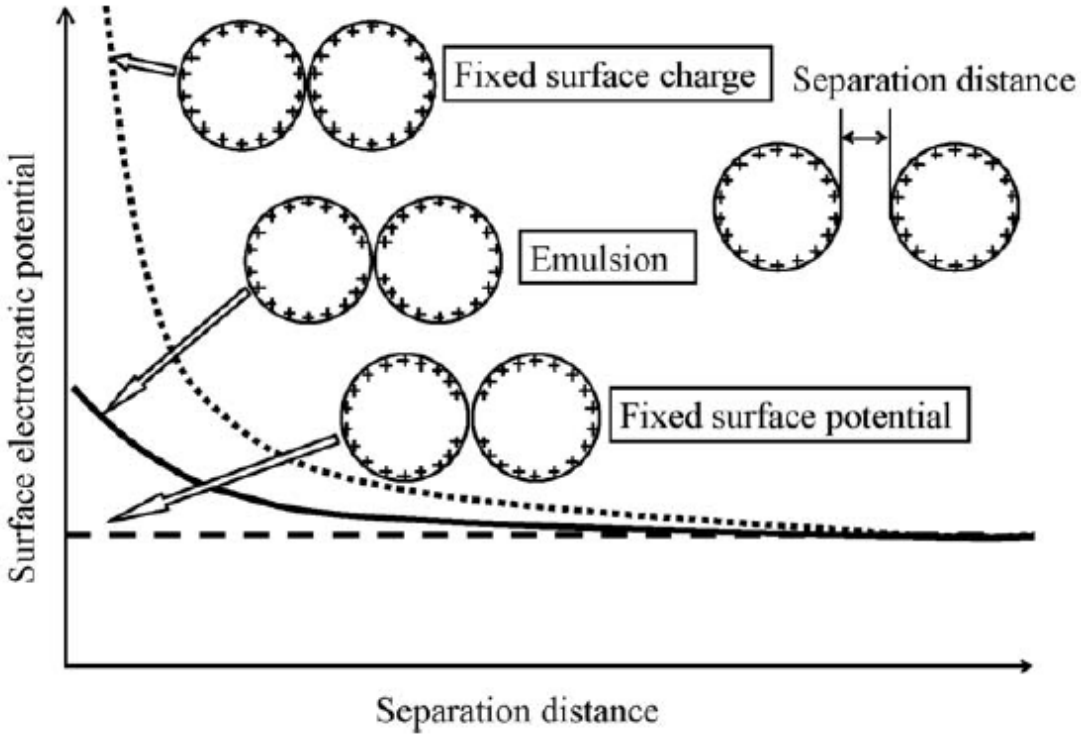


圖 1-5-2 液滴表面條件 [44]

doi:10.6342/NTU202102907

1-6 液滴的變形

在液滴傳輸過程中，可能發生變形（deformation）。針對此問題 Taylor 等人 [46] 在考慮慣性力的影響下，得到液滴變形量和韋伯數 (Weber number，*We*) 一次方成正比，與雷諾數 (Reynolds number，*Re*) 二次方成正比，其中 $We = \frac{\rho_f U^2 a}{\sigma}$ 代表慣性力與液滴表面張力之比值，$Re = \frac{\rho U a}{\eta}$ 代表慣性力與黏滯力之比值。

另一方面，考量外加電場對液滴變形之影響，Eow 等人 [47] 做了一系列直流電場下水滴於油相中變形與崩解的實驗，發現當靜電韋伯數 (electrostatic Weber number，We_e) 大於 0.49 即會不穩定而崩解，相對的遠小於此值則可忽略變形，其中 $We_e = \frac{\varepsilon_m E^2 a}{\sigma}$ 代表電力與液滴表面張力之比值。

根據本研究所取參數值計算，*We*、*Re* 以及 We_e 三者的值皆遠小於 1。因此，可假設在傳輸過程中液滴不會發生變形。在多篇文獻中也都有使用「液滴保持球形」的假設 [48, 49]。

doi:10.6342/NTU202102907

1-7 電泳概論（Electrophoresis）

1-7-1　電泳理論與理論文獻回顧

電雙層 (Electric Double Layer) 與屏蔽效應 (Shielding or Screening Effect)

電解質懸浮溶液中的膠體粒子（粒徑介於 1 nm 至 1 μm）通常為帶電粒子，可能是透過粒子表面官能基解離或是物理吸附的方式帶電，在 1-5 小節中更詳細地說明使液滴帶電的機制。帶電粒子在懸浮溶液中會藉由庫倫靜電力（Coulomb force）吸引帶異性電荷的反離子（counterion），同時排斥帶同性電荷的同離子（coion）。反離子在膠體粒子表面附近聚集，粒子靜止不動且離子達成平衡時呈同心圓分布，此作用層稱為電雙層 [17, 50]。最早由 Helmholtz 提出，他假設帶電粒子表面會吸附一層均勻的反離子。此模型的優勢為計算簡單，在數學求解上僅需解一線性方程式即可描述電雙層系統之行為特徵。然而，此假設與真實情況不完全符合，真實情況離子會進行隨機擴散。於是後來 Gouy 和 Chapman 考慮離子分布後提出擴散電雙層（diffusion double layer）來修正 Helmholtz 的模型，此模型同時考慮了庫侖靜電力和離子擴散。Stern 在 1924 年 [51] 進一步結合兩者提出新的電雙層模型理論，本研究即採用 Stern 的電雙層模型。

如圖 1-7-1 所示，在帶電膠體粒子表面會先緊密吸附一層約一個離子水合半徑厚的反離子，這層被稱為 Stern 層。在 Stern 層外面會再吸附更多的離子，本層離子呈波茲曼分布（Boltzmann distribution），稱為擴散層（diffusion layer）。在 Stern 層和擴散層之間存在一剪應力平面 （shear plane），此平面上的電位被稱為界達電位（Zeta Potential，ζ）。

doi:10.6342/NTU202102907

由於帶電粒子被反離子所包圍，巨觀來看，粒子被視為電中性，此現象被稱為屏蔽效應。粒子周圍的離子分布形成之電雙層對於粒子之電動力學現象有著舉足輕重的地位，往後章節會就此做進一步討論。

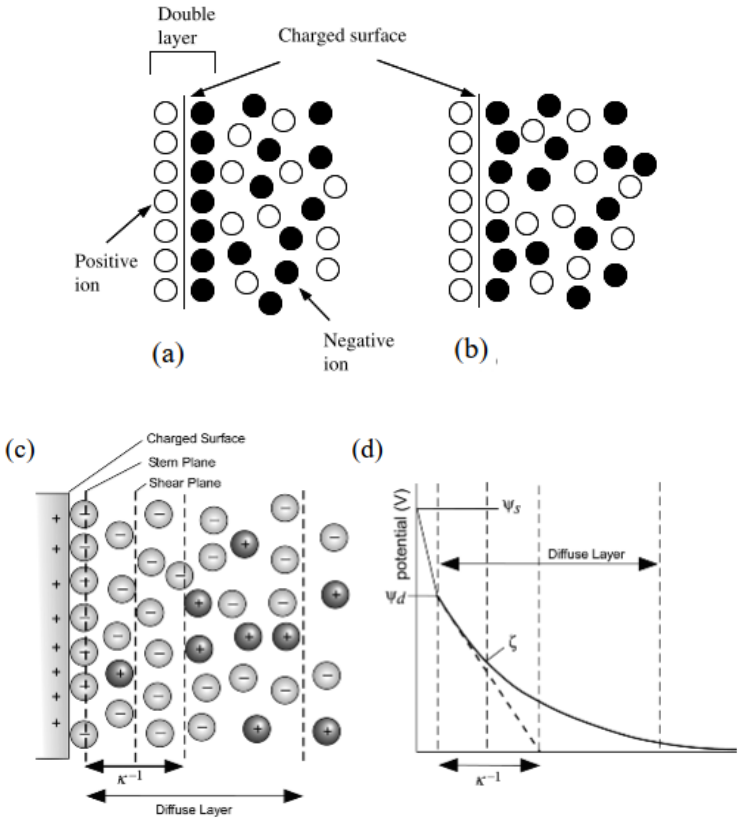


圖 1-7-1 電雙層模型示意圖 [52]

(a) Helmholtz 模型 (b) Gouy-Chapman 模型

(c) Stern 模型 (d) Stern 模型電位分布圖

doi:10.6342/NTU202102907

電雙層極化效應 (Double Layer Polarization)

在電動力學研究中，常將 Debye length ，κ^{-1} ，視為電雙層厚度之特徵值 [53]。並以 κa 作為電雙層厚度的無因次數值，κa 越大，電雙層越薄；κa 越小，電雙層越厚。電雙層極化效應是指，當粒子在懸浮溶液之中受到外加驅動力進行泳動時，因為庫倫靜電力的關係，電雙層中離子不對稱分佈，產生一個反向的誘發電場，拖慢粒子之泳動度。通常在 κa 介於 1 到 10 之間，或者是說，當電雙層厚度與粒子半徑相當的情況，極化效應會特別地明顯。電雙層很薄時，電雙層的變形不明顯；電雙層很厚時，粒子表面的離子分布太稀疏，電雙層不對稱變形並不明顯影響粒子泳動度。綜上所述，本研究訂定 κa = 1 為極化效應最為顯著的代表參數。

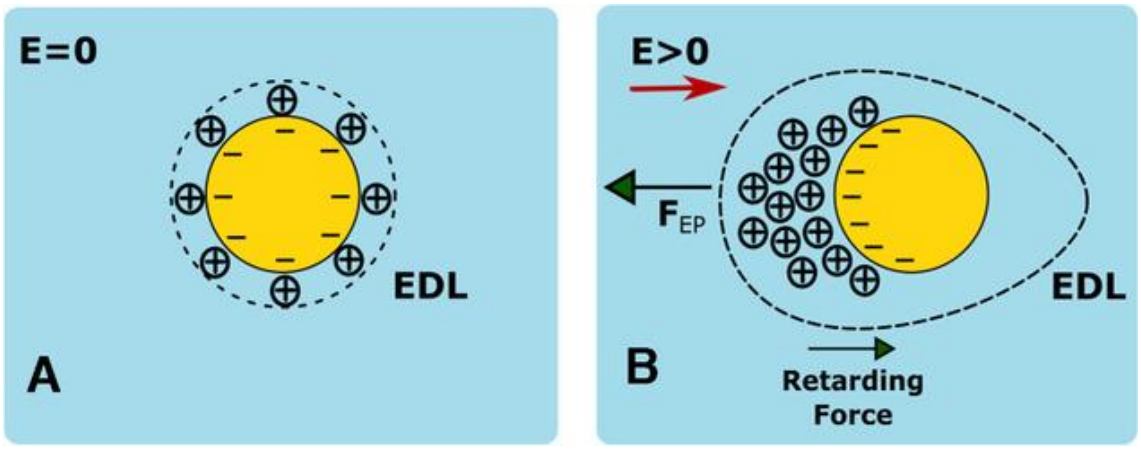


圖 1-7-2 電雙層極化效應示意圖

(A) 施加外加電場之前；(B) 施加外加電場之後 [54]

doi:10.6342/NTU202102907

電泳理論

膠體粒子受到外加場驅動而移動的行為稱為泳動現象，隨著外加場的不同又分別有其對應之泳動名稱，例如：外力為電場時稱為電泳（Electrophoresis） [55-57]（若為交流電場則特別稱為介電泳，Dielectrophoresis [58]），外力為濃度場時稱為擴散泳（Diffusiophoresis） [59-61]，外力為溫度場時稱為熱泳（Thermophoresis） [62-64]，外力為磁場時稱為磁泳（Magnetophoresis） [65-67]。泳動常用於分離純化技術，如微流體操作、純水淨化、採油、藥物輸送、蛋白質和 DNA 的分離等 [53]，往後會再針對應用做更詳細的介紹。

最早關於電泳的理論在 1917 年由 Smoluchowski 提出 [68]，在弱外加電場、薄電雙層的條件下，預測帶電膠體粒子的電泳動度為：$\mu = \frac{\zeta\varepsilon}{\eta}$，其中 ε 和 η 分別為溶液之介電常數（permittivity）和黏度（viscosity），μ 為電泳動度（mobility），定義為單位電場強度下粒子泳動的速度。

1924 年，Hückel [69] 提出在低表面電位、低離子濃度（亦即厚電雙層）和弱外加電場的條件下，硬球的電泳動度為：$\mu = \frac{2\zeta\varepsilon}{3\eta}$。

Henry 在 1931 年的文獻中 [70] 結合了上述兩者的理論，進一步提出在弱外加電場和低表面電位條件下，任意電雙層厚度之硬球電泳動度公式為：

$$\mu = \frac{2\zeta\varepsilon}{3\eta} f(\kappa a)，$$

當 $\kappa a \ll 1$ 時，$f(\kappa a) = 1$ (Smoluchowski)；

當 $\kappa a \gg 1$ 時，$f(\kappa a) = \frac{3}{2}$ (Hückel)。

doi:10.6342/NTU202102907

站在 Henry 的研究基礎上，現代理論學者提出了更多不同條件下適用之電泳理論。近年來，Baygents 和 Saville [71] 以數值方法對弱外加電場下液滴之電泳行為做了相關的理論研究，其結果可分為非傳導（液滴內部無電解質）與可傳導（液滴內部有電解質）液滴之電泳行為。研究發現，當液滴表面電位增加，電泳動度也會隨之增加而產生一極大值；而當電雙層厚度增加，電泳動度會隨之遞減而產生一極小值。另外也發現在弱電解質溶液中，電雙層厚度會受到解離常數影響。Ohshima 亦針對帶電水銀液滴之電動力學現象進行了一系列的探討，並發現當液滴內外黏度比趨近於無窮大時，其電泳現象可視為剛性球體 [42, 72]。

O'Brien 和 White [73] 在 1978 年提出了一套有效的數值方法，用來處理單一膠體粒子在弱外加電場下的電動力學問題。學者表示當外加電場強度相對小於粒子本身帶電所造成的電場時，可將外加電場對電位、離子濃度以及流場的影響做線性化處理。他們也同時考量了極化效應對於膠體粒子電泳的影響，故其計算結果適用於任意表面電位以及任意電雙層厚度。值得一提的是，他們在處理數值計算時，預先將整個問題拆解成兩個子問題：

(1) 無外加電場作用下，流體相對於粒子以一固定速度移動。

(2) 在外加電場作用下，流體相對於粒子保持不動。

分別計算這兩個子問題狀態的受力狀況，再利用線性組合的方法計算穩態時原題目的解。如此一來就可以避免不必要的重複迭代，能夠快速地得到電泳動度。Lee 等人 [74-77] 也根據 O'brien 和 White [73] 的計算方式，分別探討任意表面電位下的液滴電泳行為，並深入探討圓柱孔洞、氣液交界面、邊界條件固體邊界等對液滴泳動行為造成之邊界效應。

doi:10.6342/NTU202102907

1-7-2 電泳應用

1930 年 Tiselius [78] 首先提出以電泳來分離血漿中蛋白質的方法，這項研究成果讓他獲得了 1948 年的諾貝爾化學獎。電泳的應用非常廣泛，以下僅就其中幾種應用作介紹：

凝膠電泳（Gel Electrophoresis）

分離程序通常會使用以聚丙烯醯胺（acrylamide，$H_2C=CH-CO-NH_2$）或洋菜膠（agarose）為基底的凝膠電泳來進行，並加入不同濃度之 SDS 來提升分離的效率。常應用於分離蛋白質或 DNA ，物質所帶的電荷量、分子大小和分子形狀皆會影響其在凝膠電泳中的泳動速度，根據這些特性來分離不同的蛋白質或 DNA。一般而言，較小的分子可以在凝膠的孔隙中穿梭地較快。在 Westermeier 於 2006 年發佈的著作中 [79] 有詳盡的介紹電泳應用於蛋白質與 DNA 分離的理論和實例。

doi:10.6342/NTU202102907

毛細管電泳（Capillary Electrophoresis, CE）

毛細管電泳是一種分離技術，最早在 1981 年 Jorgenson 和 Lukacs 以 75 μm 內徑的毛細管在高電場之下進行一系列的胺基酸分離實驗，進而打開毛細管電泳的應用之路 [80, 81]。透過內徑極細（10-200μm）的毛細管，使不同分子大小的物質都能被有效率地分離。從 1990 年以來，毛細管電泳技術逐年受到越來越多的關注，是一項非常適用於生技製藥樣品之分析的技術，透過毛細管電泳讓使用者可以快速且精確地得到分子之物理及化學特性。在 Grossman 和 Colburn 於 2012 年發佈的著作中 [82] 有詳盡的介紹毛細管電泳的理論和實例。

2018 年的 Grace 等人的文獻中 [83] 提出利用毛細管電泳分離具有相同單醣序列同分異構物之碳水化合物的技術，有效地分離 α 連結或是 β 連結的多醣。多糖常作為生物標誌物（Biomarker），此發展對於生物治療的應用是有價值的，並且可作為診斷上皮性卵巢癌的一種方法。2021 年 Tingting 等人 [84] 使用毛細管電泳技術來檢測金黃色葡萄球菌的數量，比起傳統的檢測方式更快速、有效率、靈敏度更高，而且所需的樣品更少（圖 1-7-3）。

毛細管電泳亦可應用於塗布技術。2017 年 Poulsen 等人 [85] 提出了聚乙二醇（PEG）的新型毛細管塗布技術，結果顯示預塗毛細管的穩定性在乾燥條件下至少可達 5 個月。為了控制 CE 中的電滲透流（EOF），毛細管表面需進行改質，方法包括共價塗層、動態塗層和物理吸附塗層。2015 年 Fu 等人 [86] 研究透過吸附不同分子量的聚多巴胺（PDA）和聚乙烯亞胺（PEI）來調節毛細管 EOF 的大小和方向。

doi:10.6342/NTU202102907

2016 年 Moreno-Gordaliza 等人 [87] 使用來自嗜酸乳桿菌表層蛋白 A（slp A）作為毛細管塗層，如圖 1-7-4 所示，此塗層非常穩定且能夠承受高 pH 值條件，可以對血清脂蛋白進行高度可重複（100 多次而不會損失分離性能）的等速電泳分離。

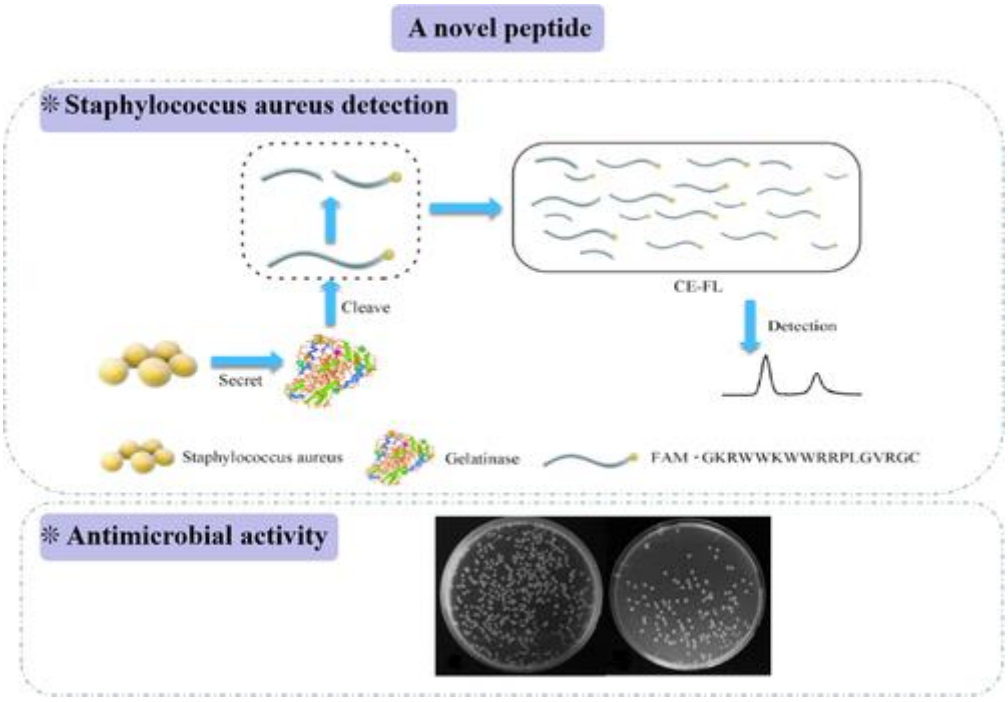


圖 1-7-3 毛細管電泳用於檢測金黃色葡萄球菌的示意圖 [84]

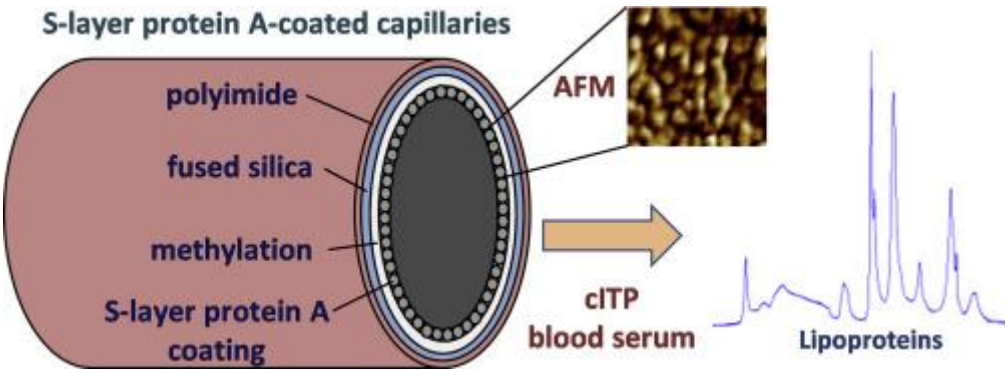


圖 1-7-4 具嗜酸乳桿菌表層蛋白 A 塗布的毛細管 [87]

doi:10.6342/NTU202102907

電泳沉積（Electrophoretic Deposition, EPD）

電泳沉積是指在外加電場的作用下，膠體粒子向與帶電符號相反的電極移動，粒子與電極反應，中和而析出沉積物，進而沉積在物質表面的現象（圖 1-7-5）[88]。

2019 年 Zhang 等人 [89] 透過水熱合成法（hydrothermal synthesis）製備具有晶鬚狀、片狀和棒狀等獨特形態的羥磷灰石（HAp）粒子。觀察 Hap 在電泳沉積時，塗層具有鳥巢、磚砌、波浪紋等多種結構，對基材的附著力強。透過調控溶液 pH 值以及 zeta potential 得到不同結果，在生物製藥方面為嶄新的技術。

2021 年 Guan 等人 [90] 透過電泳沉積的方式在二氧化鈦（TiO_2）塗層表面沉積氧化石墨烯（GO），裝置如圖 1-7-6 所示。由於形成的 GO 具有羥基和更大的表面積，以及 TiO_2 和 GO 之間的電荷轉移效應，讓 TiO_2 /GO 複合塗層的光催化性和穩定性都有所增加。時至今日，電泳沉積仍然是一項重要的技術。

doi:10.6342/NTU202102907

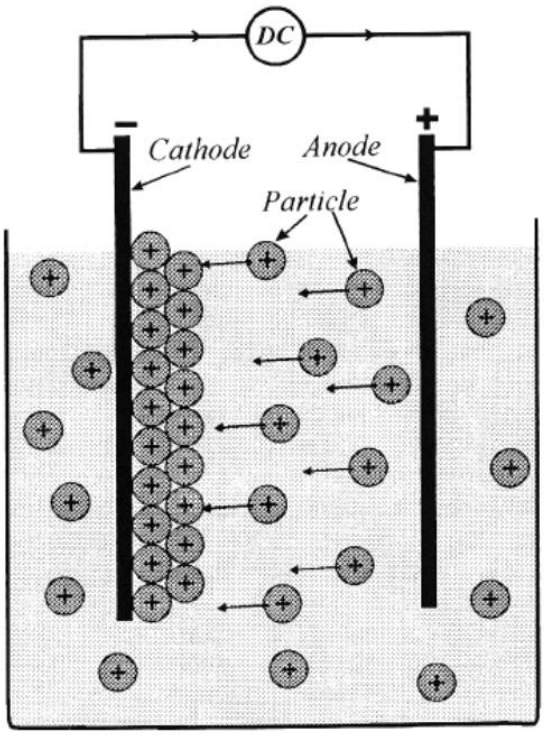


圖 1-7-5 電泳沉積機制 [88]

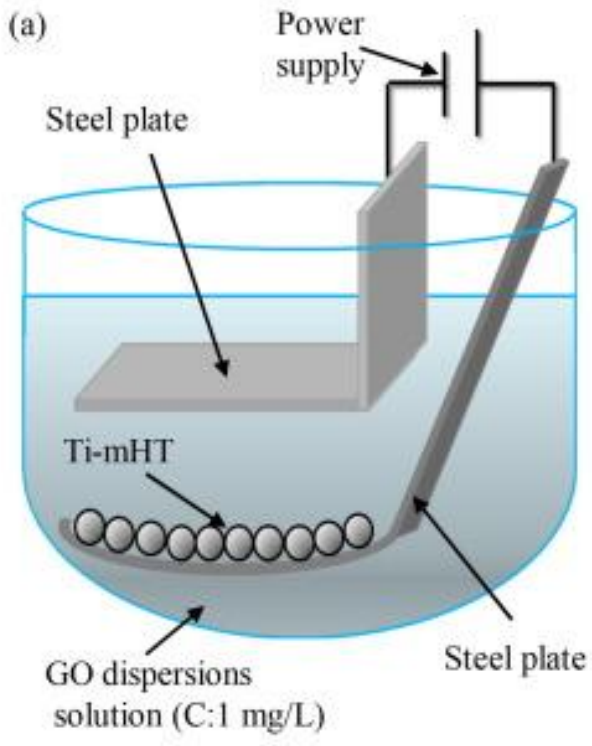


圖 1-7-6 電泳沉積裝置示意圖 [90]

doi:10.6342/NTU202102907

1-8 擴散泳概論（Diffusiophoresis）

1-8-1 擴散泳理論與理論文獻回顧

電泳會產生焦耳熱效應且需要施加外加電場，在某些應用上必須避免，例如對溫度敏感的人體細胞，只要上升 3-4°C 就足以對細胞造成危害，此時便可以採用擴散泳的手法來替代傳統電泳 [91]。

電解質溶液中的擴散泳驅動力主要來源是電解質的濃度梯度 [92] ，帶電粒子周圍產生之局部電場會驅使粒子朝向高濃度或低濃度區域泳動，擴散泳的主要機制有電泳效應（electrophoresis component）與化學泳效應（chemiphoresis component）。

不同的離子在電解質溶液中擁有各自特定的擴散係數，定義 $\beta \equiv \frac{D_1-D_2}{D_1+D_2}$ 為陰陽離子擴散速度差異的無因次群，其中 D_1 和 D_2 分別代表陰陽離子的擴散係數，例如 KCl、NaCl 和 HCl 的 β 分別為 −0.02、−0.208 和 0.643。與傳統電泳機制相似的電泳效應是指當離子擴散係數不同時，透過庫侖靜電力的作用產生一擴散電位（diffusion potential），地位形同電泳中的外加電場。擴散電位加速較慢的離子，同時減速較快的離子，以維持溶液中的電中性。在電泳效應中，β 的正負號決定膠體粒子會趨向高濃度或是低濃度區域泳動。

帶電粒子在電解質溶液中會形成對稱之電雙層結構，施加一外加濃度場會使電雙層內離子重新分布，變成不對稱的結構（deformation），如圖 1-8-1 所示。不對稱的離子分布在粒子周圍產生局部電場驅使粒子泳動，此現象被稱為化學泳效應或電雙層極化效應 [93]。不論離子擴散速度是否相

doi:10.6342/NTU202102907

同，只要有濃度梯度就會存在化學泳效應。如若離子的擴散速度相近時，此驅動力會成為擴散泳中的唯一驅動機制。化學泳效應總是致使膠體粒子朝向高濃度的方向泳動。

擴散泳最早由 Derjaguin 等人提出 [94]，因濃度梯度引起，包含電泳效應和化學泳效應。隨後， Dukhin 等人 [95] 將 Derjaguin 等人的相關理論擴展至電解質溶液中的擴散泳現象，並且發現，其與電泳現象有許多相似之處，因此他們認為擴散泳亦屬於電動力學現象的範疇。

1984 年 Prieve 等人 [96] 和 2009 年 Khair 等人 [97] 都提到擴散泳的作用機制，電滲流（EOF）的方向取決於電場；而化學滲透流（COF）的方向始終是從高濃度到低濃度的區域，兩個力的相互作用決定了粒子相對於流體的速度，亦即 v_p-v_f = -u_d。而粒子擴散泳動度主要受表面電位(ζ)、電解質陰陽離子擴散係數（β）和流體本身的特性（如溫度、黏度等）所影響。在 1996 年 Keh 等人 [98] 的文獻中也提到相似的概念。

然而，過去學者多專注於硬球之擴散泳現象，另一方面，過去液滴之電動力學現象的研究成果也多為電泳。2018 年 Yang 等人 [99] 提出液滴擴散泳之模型，模型假設液滴中無溶質、液滴大小範圍內的濃度差遠小於背景濃度（$\alpha = Ga/c_\infty(0) \ll 1$）、電雙層厚度要比液滴半徑小得多（$\lambda = (a\kappa)^{-1} \ll 1$）。本研究則欲突破表面電位和電雙層厚度的限制，提出在任意表面電位和電雙層厚度下，探討介電液滴之擴散泳現象。

doi:10.6342/NTU202102907

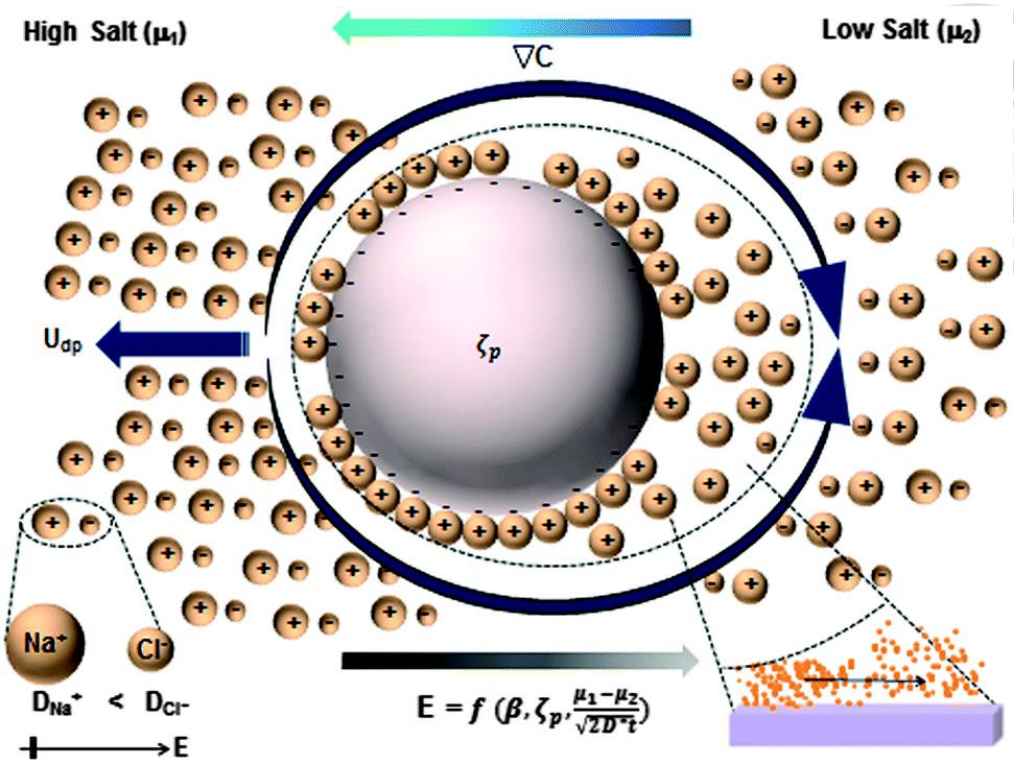


圖 1-8-1 擴散泳機制示意圖，包含電泳效應和化學泳效應 [92]

doi:10.6342/NTU202102907

1-8-2 擴散泳應用

具化學趨向性之粒子

化學趨向性（chemotaxis），是指細胞在環境中依據某些化學物質而趨向的運動，可以視為生物體內擴散泳的一種，人體中的囊泡（vesicle）便是其中一個例子，形如液滴，在生物體內物質的運輸扮演著至關重要的角色，亦可作物藥物輸送的載體 [100]。2019 年發表的研究中，Somasundar 等人在微脂體的表面加上酵素（enzyme），實驗設計了 enzyme-catalysis-induced positive chemotaxis 、 solute-phospholipid-based negative chemotaxis 和 ATPase-bound liposome undergo tunable chemotaxis 三種趨向性的微脂體，微脂體受到外部濃度場的驅動，進行趨向運動，此機制可以幫助藥物輸送的效能。本文獻亦強調了擴散泳以濃度梯度作為驅動力在生物體之中的重要性 [101]。

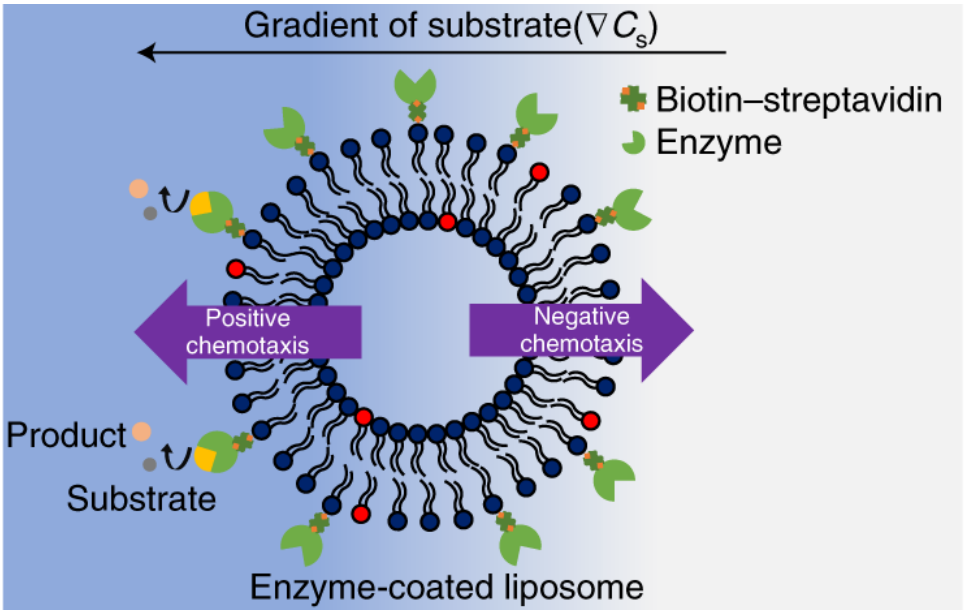


圖 1-8-2 具化學趨向性的表面修飾微脂體 [101]

doi:10.6342/NTU202102907

自推進粒子（self-propelled colloids）

仰賴人體循環系統到作用位置的藥物輸送是被動的，近年來有越來越多的研究團隊致力於發展標靶治療，由藥物載體「主動」運輸至特定的生物標的，自推進奈米/微米粒子即為方法之一。自推進粒子可用於藥物輸送系統，作為電動機（motor）可以自驅動；而作為幫浦（pump）是被驅動至藥物作用目標位置（biomarker），生物幫浦結構通常是 DNA 和核酸。不同的自推進粒子有不同的燃料與驅動力，例如 2010 年 Hogg 等人設計以血漿中的氧氣和葡萄糖作為燃料使微型機器人運動 [102]。自推進粒子經常被設計成不對稱的結構，例如奈米/微米棒（nano/microrod）、Janus 粒子（Janus particle）和微米管（microtube） [103]。

第一種如圖 1-8-3 所示之 Pt-Au 兩截式金屬奈米棒，鉑的一端被過氧化氫氧化產生 H^+ 和 e^-，電子傳至金的一端還原溶液中的水合氫離子，藉此在金屬棒兩端產生水合氫離子濃度梯度，在電雙層周圍形成偶極場，驅使奈米棒自推進 [104]。

第二種的 Janus 粒子，因其兩側具有不同的化學性質，最初以雙面羅馬 Janus 天門神的名字命名，具有可控的表面活性和自組裝性，從而形成自驅動的擴散泳機制 [105]。2013 年 Kaewsaneha 等人在回顧文獻中舉例多種以皮克林乳液（pickering emulsion）製備之 Janus 粒子 [106]，以及 Bechinger 等人 [107, 108] 所使用的球形二氧化矽 Janus 粒子，和 Erbe 研究團隊、Ebbens 研究團隊、Sanchez 研究團隊等 [109-111] 所使用的催化球形聚苯乙烯 Janus 電動機。

第三種的奈米管就像是一架微型的催化性噴射機，如圖 1-8-5 所示，微米管結構為催化層（Pt）、磁性層（Fe）和金屬黏合層（Ti/Au）所組成。

doi:10.6342/NTU202102907

由管內產生之氣泡來進行推動並同時控制方向朝微米管之軸向前進，速度可達每秒 2 毫米 [112]。

2017 年 Katuri 等人在 2017 年的文獻中還列舉了幾種不同類型的自驅動粒子，包括管狀氣泡式推進機（Tubular Bubble Propelled Microjets）、球型泳動機（Spherical Phoretic Microswimmers）、奈米電動機（Swimming at the Nanoscale）和生物混合微電機（Biohybrid Micromotors） [113]。由以上例子可見，自推進粒子正被蓬勃發展中，具有高度應用價值，在材料科學，生命科學，生物醫學等領域中均有廣泛的應用。

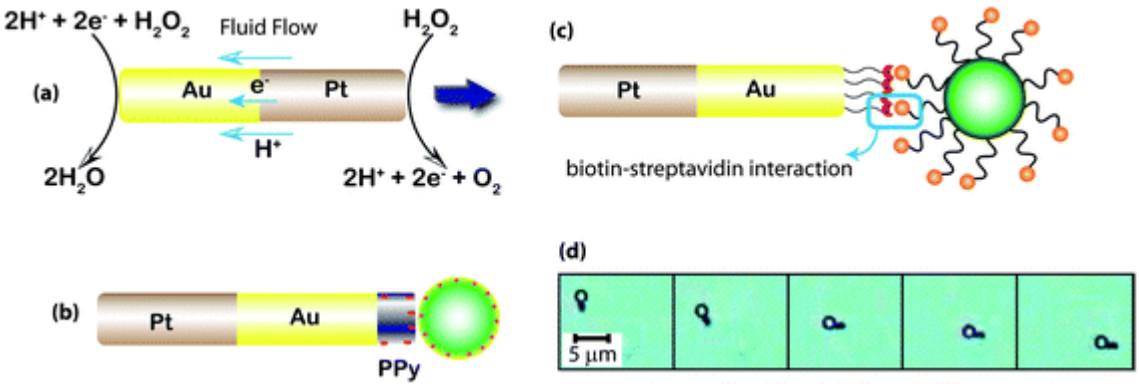


圖 1-8-3 過氧化氫的催化分解驅動的 Pt－Au 奈米棒之運動示意圖 [103]

doi:10.6342/NTU202102907

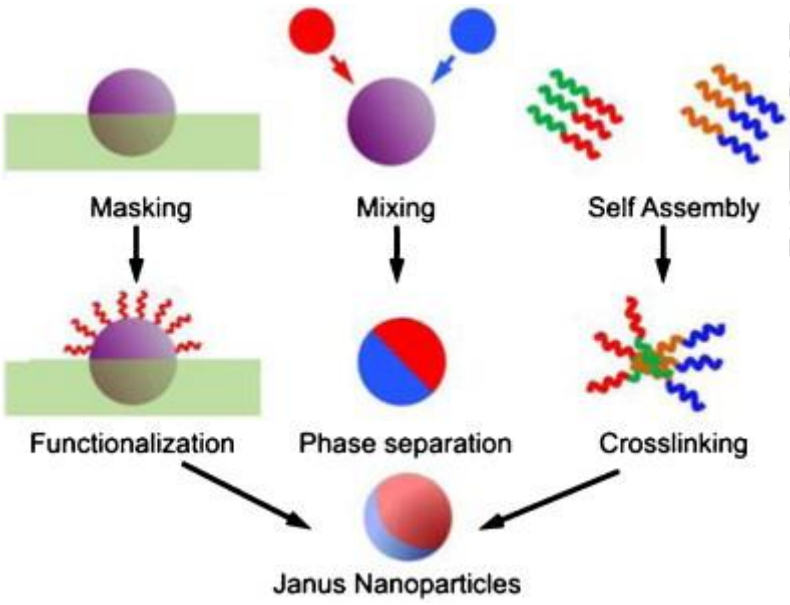


圖 1-8-4 製備 Janus 粒子的三種策略：遮蔽、相分離和自組裝 [106, 114]

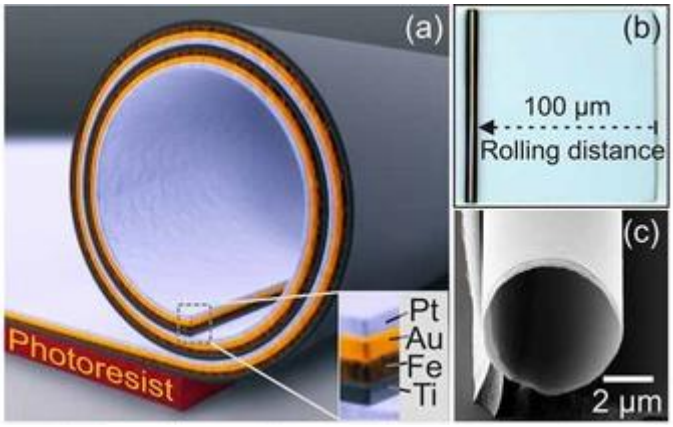


圖 1-8-5 Pt / Au / Fe / Ti 多層膜組成之捲曲微米管 [112]

doi:10.6342/NTU202102907

水淨化

Prieve 等人在 2019 年發表的論文中 [115] 探討離子液體中的擴散泳現象，其中有提到的應用包括提高原油採收率 (EOR)、衝擊電透析法脫鹽（shock electrodialysis）[116, 117]、壓力延遲滲透技術發電（PRO）。

衝擊電透析法（shock electrodialysis）可以藉由去離子、過濾、分離、消毒（approximately 99% of Escherichia coli bacteria）等程序來淨化水。一般的逆滲透（RO）或電滲透法（ED）容易在膜形成結垢，為了防止結垢，就需要有一些前置步驟，將會形成垢的淤泥先過濾掉或是改變水的 pH 值。並且在進行完 RO 或 ED 之後再到下游步驟進行消毒。然而這樣上、中、下游的過程需要耗費大量的能量（約 4 kWh / m 3），其中將近 1/3 是花在上游以及下游。若是能將各步驟整合在一起便能節省不少的能源，帶來更高的經濟效益。於是乎，及各種功能於一身的新技術 shock ED 就順勢誕生了。

在另一篇 2017 年的文獻 [118] 中還提到，透過改變施加到導電膜表面的電位，可以將膜的選擇性從陰離子轉變為陽離子。

doi:10.6342/NTU202102907

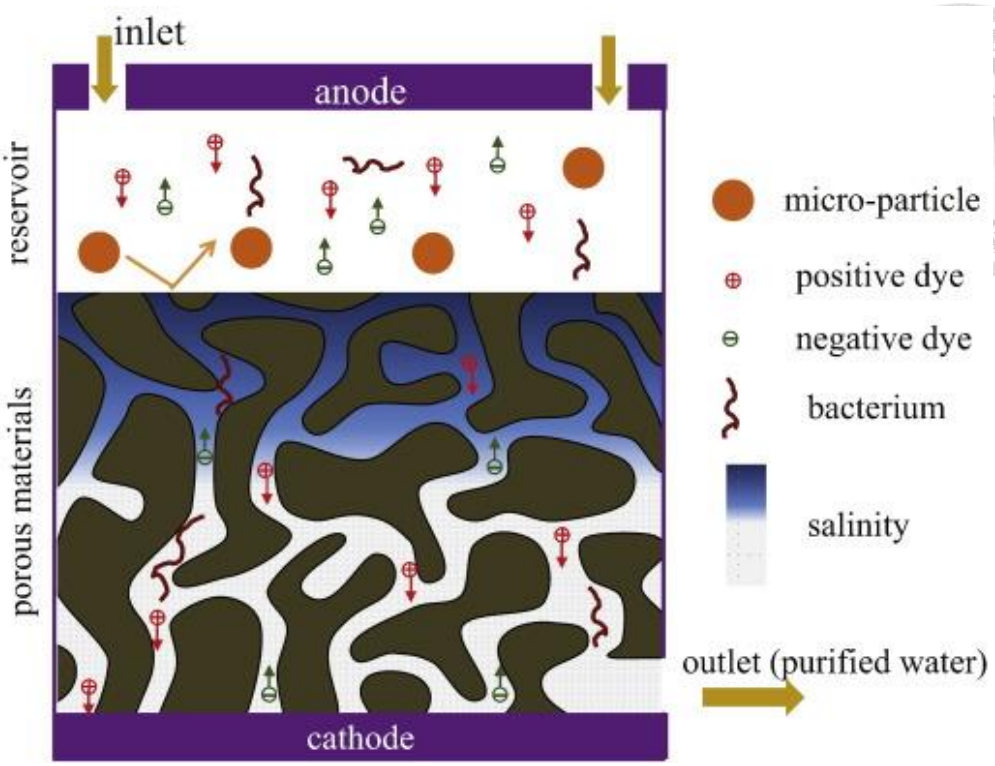
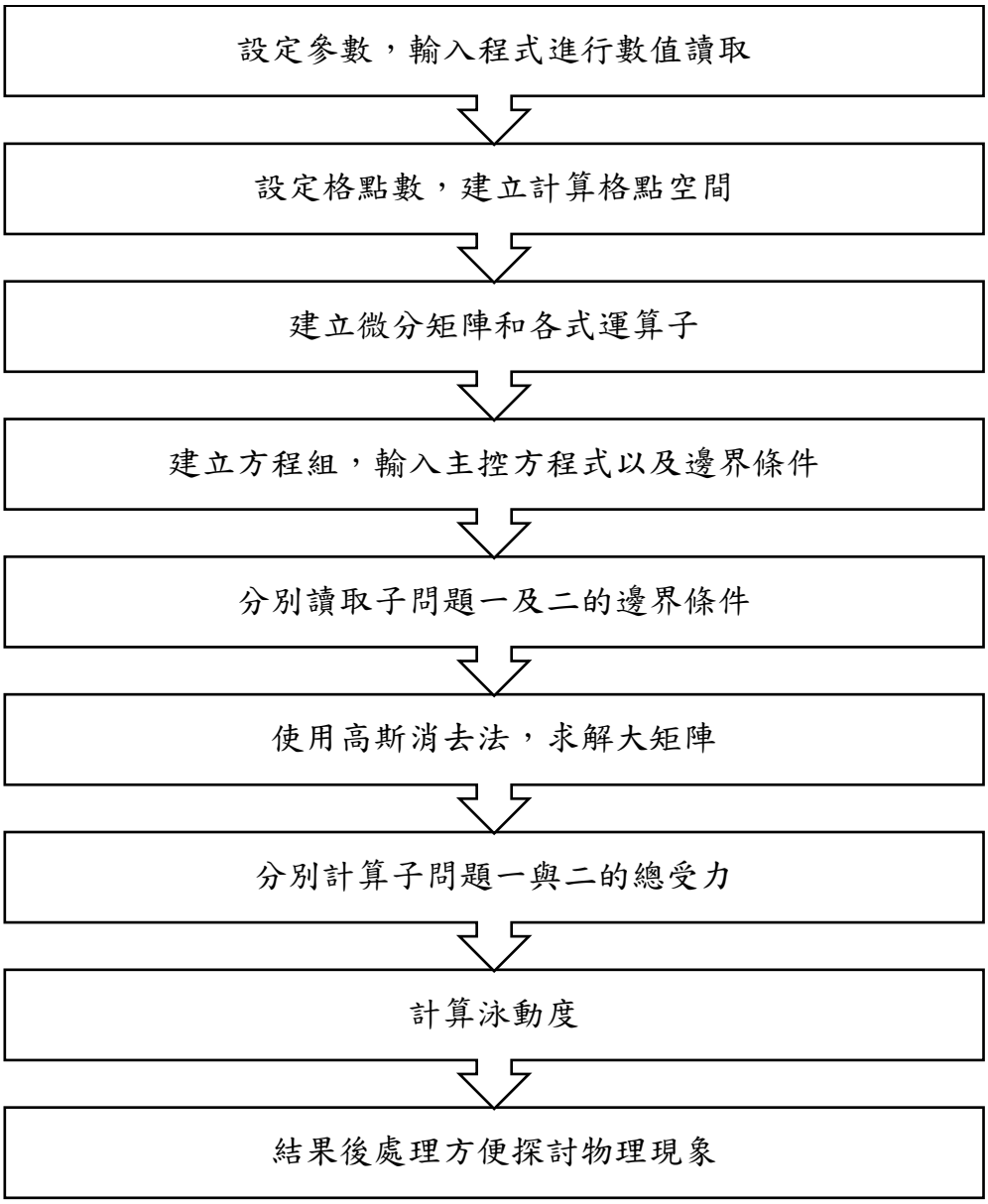


圖 1-8-6 衝擊電透析法應用於水淨化之示意圖

doi:10.6342/NTU202102907

第二章 數值方法

2-1 計算流程



doi:10.6342/NTU202102907

2-2 假性光譜法（正交配位法）

膠體粒子電動力學之主控方程式一般為非線性之聯立偏微分方程組，必須採用數值計算。而在數值方法的選擇上，本研究採用假性光譜法（pseudo-spectral method）中的一種：正交配位法（orthogonal collocation method）來做處理。正交配位法可在較少的計算格點數下，獲得較高的準確度。惟分析問題時需採用正交座標系統，故較不適合複雜的幾何形狀。然而有些形狀在經過空間映射（mapping）後仍可產生矩形的計算區域，故正交配位法仍有其優勢存在。在本研究中採用之座標系統為球座標，為正交座標系統之一種，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長處。以下將說明正交配位法的基本原理以及實際應用。

正交配位法是加權殘值法（method of weighted residuals, MWR）的一種。使用 MWR 的關鍵在於使用嘗試函數和試驗函數（trial function and test function），或稱為加權函數（weighting function）。以嘗試函數作為一未知待解函數的有限級數展開式之基本函數。而試驗函數則是藉著殘值（residual）特定概念下的最小化來確定有限級展開式是否接近微分方程式。在配位法中試驗函數為平移 delta 函數（shift delta function） $\delta(x-x_j)$ 至某些特別的配置點（collocation points） x_j 上，且必須滿足其殘值為零。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

$$u_N(x)=\sum_{k=0}^{N} a_k \phi_k(x), \qquad (2\text{-}2\text{-}1)$$

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（2-2-1）對於假性光譜法在 N+1 個配置點上必須

doi:10.6342/NTU202102907

滿足殘值為零。所謂的配置點即是一般所稱的計算格點，它的位置有特定的決定方式，故本論文以配置點稱之。而式（2-2-1）可進一步寫成

$$u\left(x_j\right)=\sum_{k=0}^{N}a_k\phi_k\left(x_j\right) \qquad (2\text{-}2\text{-}1)$$

其中 x_j 為選取之配置點，u（x_j）則為配置點上的函數值。在此計算區間取 N +1 個配置點，由式（2-2-1）和式（2-2-2）可得

$$u_N\left(x\right)=\sum_{j=0}^{N}u\left(x_j\right)q_j\left(x\right) \qquad (2\text{-}2\text{-}2)$$

其中 q_j（x）為對應於配置點的內插多項式（interpolation polynomial），它與選取的配置點的位置及所採用的嘗試函數直接相關。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 Lobbato points：

$$x_j=\cos(\frac{j}{N}\pi),\quad j=0\sim N \qquad (2\text{-}2\text{-}3)$$

此外，本論文以 Chebyshev 多項式作為 N 次試驗函數 [119]，即

$$T_N\left(x\right)=\cos\left(N\cos^{-1}\left(x\right)\right) \qquad (2\text{-}2\text{-}4)$$

故此法亦稱為 Chebyshev-Gauss-Lobatto 法 [119]，而對應於配置點的

doi:10.6342/NTU202102907

內插多項式可寫為

$$q_j(x)=\frac{\left(1-x^2\right)T_N^{'}(x)(-1)^{j+1}}{c_j N\left(x-x_j\right)} \tag{2-2-5}$$

$$c_j=\begin{cases}2, & j=0, N\\ 1, & 1\le j\le N-1\end{cases} \tag{2-2-6}$$

令 $P_{N+1}=(x-x_j)T_N'$，則式（2-2-6）可重寫為

$$\frac{P_{N+1}(x)}{P_{N+1}^{'}\left(x_j\right)}=\left(x-x_j\right)q_j(x) \tag{2-2-7}$$

其中頭標，代表 $\frac{d}{dx}$。

若想得到 $u_N(x)$ 的 m 次導函數，只需要對內插多項式，式(2-2-3)，作 m 次微分即可：

$$\frac{d^m u_N(x)}{dx^m}=\sum_{j=0}^{N}u\left(x_j\right)\frac{d^m q_j(x)}{dx^m} \tag{2-2-8}$$

而在配置點 $x=x_j$ 上的微分值，則透過式（2-2-2）可寫成：

doi:10.6342/NTU202102907

$$\frac{d^m u_N\left(x_j\right)}{dx^m}=\sum_{k=0}^{N} u\left(x_k\right)\frac{d^m q_k\left(x_j\right)}{dx^m}=\sum_{k=0}^{N} u\left(x_k\right)\cdot\left(D_N^{(m)}\right)_{jk} \qquad (2\text{-}2\text{-}9)$$

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(2-2-3)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

$$\frac{d^m}{dx^m}=\left(D_N^{(m)}\right)_{jk}=q_k^{(m)}\left(x_j\right) \qquad (2\text{-}2\text{-}10)$$

根據式（2-2-3）可先獲得一次微分矩陣$(D_N{}^{(1)})_{jk}$

$$(D_N^{(1)})_{ij}=\begin{cases}\dfrac{c_j}{c_k}\dfrac{(-1)^{j+k}}{x_j-x_k}, & j\neq k,\\ \dfrac{-x_j}{2\left(1-x_j^2\right)}, & 1\le j=k\le N\text{-}1,\\ \dfrac{2N^2+1}{6}, & j=k=0,\\ -\dfrac{2N^2+1}{6}, & j=k=N,\end{cases} \qquad (2\text{-}2\text{-}11)$$

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！

經由上面推導雖可得到一維微分矩陣的表示式，但若系統之幾何形狀不具良好對稱性，無法簡化為一維系統，故須從一維微分矩陣的計算推廣至二

doi:10.6342/NTU202102907

維微分矩陣計算。一個二維邊界值問題，可利用分離變數法將二維的變數以 Chebyshev 多項式的雙向有限級數展開（double truncated series expansion）：

$$\Psi = \Psi_{NM}(x,y) = \sum_{n=0}^{N}\sum_{m=0}^{M} a_{nm} T_n(x) T_m(y) \qquad (2\text{-}2\text{-}12)$$

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

$$x_i = \cos(\frac{i}{N}\pi),\ i = 0,...,N \qquad (2\text{-}2\text{-}13)$$

$$y_j = \cos(\frac{j}{M}\pi),\ j = 0,...,M \qquad (2\text{-}2\text{-}14)$$

將式（2-2-7）與式（2-2-15）代回式（2-2-6）可得

$$\Psi = \Psi_{NM}(x_i,y_j) = \sum_{n=0}^{N}\sum_{m=0}^{M} a_{nm} T_n(x_i) T_m(y_j) \qquad (2\text{-}2\text{-}15)$$

上述方法即將一個二維變數以 x 方向以及 y 方向試驗函乘積的組合來近似，故光譜法的二維型式可寫成：

doi:10.6342/NTU202102907

$$f_{NM}(x,y)=\sum_{i=0}^{N}\sum_{j=0}^{M}f_{NM}(x_i,y_j)q_i(x)q_j(y) \tag{2-2-16}$$

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

$$q_i(x)=\frac{(1-x^2)T_N^{'}(x)(-1)^{i+1}}{c_iN^2(x-x_i)},\ i=0,...,N \tag{2-2-17}$$

$$q_j(y)=\frac{(1-y^2)T_M^{'}(y)(-1)^{j+1}}{c_jM^2(y-y_j)},\ \ j=0,...,M \tag{2-2-18}$$

當要做偏微分時，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：

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial^{(p+r)}f_{NM}(x,y)}{\partial x^p\partial y^r}\right)_{x=x_k,y=y_l}&=\sum_{i=0}^{N}\sum_{j=0}^{M}f_{NM}(x_i,y_j)\frac{\partial^p q_i(x_k)}{\partial x^p}\frac{\partial^r q_j(y_l)}{\partial y^r}\\&=\sum_{i=0}^{N}\sum_{j=0}^{M}\left(P_{NM}^{(p+r)}\right)_{klij}f_{NM}(x_i,y_j)\end{aligned} \tag{2-2-19}$$

同樣地，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來運算。

doi:10.6342/NTU202102907

2-3 空間映射

延續 2-2 節，由於 Chebyshev 多項式所得微分矩陣計算空間為 $-1 \le x \le 1$，然而一般真實物理系統並非皆在此區間。有鑑於此，本研究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。以下將就本研究中使用到的球座標的空間映射法做一簡單的描述。

有關無窮大系統，本研究採用球座標求解。由於待解邊界條件與主控方程式所具有的特性，得以將物理系統一維化，因此僅需考慮 r 方向的微分矩陣。現考慮系統計算空間的位置函數為 x，物理空間的位置函數為 r，其轉換式為

$$r = \frac{b-a}{2}(x+1) + a \qquad (2\text{-}3\text{-}1)$$

其中 a、b 分別為膠體粒子半徑與虛擬外邊界的長度。由式（2-3-1）即可推導出微分運算子的轉換關係：

$$\frac{\partial}{\partial r} = \frac{\partial x}{\partial r}\frac{\partial}{\partial x} = \frac{2}{b-a}\frac{\partial}{\partial x} \qquad (2\text{-}3\text{-}2)$$

$$\frac{\partial^m}{\partial r^m} = \left(\frac{2}{b-a}\right)^m \frac{\partial^m}{\partial x^m} \qquad (2\text{-}3\text{-}3)$$

其中計算空間的運算子 $\frac{\partial}{\partial x}$ 已在式（2-2-4）中處理完畢，因此僅需將式（2-2-4）之計算空間之微分運算子乘上轉換係數，即可代表物理空間的微分運算子。

doi:10.6342/NTU202102907

2-4 多區聯解之補綴式假性光譜法

（patched pseudo-spectral method）

由於本研究之問題遭遇所計算的數學區間在物理上的性質不同，亦即在膠體粒子與電解質溶液電荷分布與流動性皆不同，會造成對應的主控方程式不一樣。如此必須將原系統拆解成不同計算區間進行聯立求解，即所謂的領域分解（domain decomposition） [120]。以下以二階微分方程式為例，考慮一變數為 u（r）之 Helmholtz 方程式（考慮內外兩區）：

$$\begin{cases} \nabla^2 u^{\mathrm{I}} + f\left(u^{\mathrm{I}}\right) = 0, & 0 \le r < a, \\ \nabla^2 u^{\mathrm{II}} + g\left(u^{\mathrm{II}}\right) = 0, & a \le r < b, \end{cases} \tag{2-4-1}$$

其中 ∇^2 為拉普拉斯運算子，$f(u)$、$g(u)$ 為不同區域之主控方程式。以假性光譜法展開式（2-4-1）可得：

$$\begin{cases} \left(L + F\right)_{ij} u_j^{\mathrm{I}} = 0, & 0 \le r < a, \\ \left(L + G\right)_{ij} u_j^{\mathrm{II}} = 0, & a \le r < b, \end{cases} \tag{2-4-2}$$

其中上標 I、II 分別代表內外兩不同區域；L、F 和 G 分別代表 ∇^2 以及函數 f、g 對應之線性代數矩陣，u_j 為 $r = r_j$ 配位點上之值。如此可將式（2-4-2）寫成矩陣型態：

doi:10.6342/NTU202102907

$$\begin{bmatrix} L_{1,1}+F_{1,1} & \cdots & L_{1,M}+F_{1,M} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{M,1}+F_{M,1} & \cdots & L_{M,M}+F_{M,M} \\ \boxed{} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_1^{\mathrm{I}} \\ \vdots \\ \vdots \\ u_{M+1}^{\mathrm{I}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{bmatrix} \begin{matrix} \\ \\ \\ \\ \Rightarrow r=a \end{matrix} \quad \Rightarrow r=0 \qquad (2\text{-}4\text{-}3)$$

$$\begin{bmatrix} \boxed{} \\ L_{2,1}+F_{2,1} & \cdots & L_{2,N+1}+F_{2,N+1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{N+1,1}+F_{N+1,1} & \cdots & L_{N+1,N+1}+F_{N+1,N+1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_1^{\mathrm{II}} \\ \vdots \\ \vdots \\ u_{N+1}^{\mathrm{II}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{bmatrix} \begin{matrix} \Rightarrow r=a \\ \\ \\ \\ \Rightarrow r=b \end{matrix} \qquad (2\text{-}4\text{-}4)$$

其中 M、N 分別為內區及外區所提供的階數。此兩區為二次微分矩陣，故必須存在四個邊界條件才能求解，因此除了 $r=b$ 以及 $r=0$ 兩個位置，表示界面 $r=a$ 亦必須提供兩條件。令外區的最後一點等同於內區第一點，可得函數連續條件式（2-4-5）作為第一個條件：

$$u_{M+1}^{\mathrm{I}} = u_1^{\mathrm{II}}. \qquad (2\text{-}4\text{-}5)$$

此外，一般函數在界面上具有通量連續的特性，故大多具有一次微分值連續的特性，因此給予函數一次微分連續式（2-4-6）：

$$\frac{du^{\mathrm{I}}}{dr} = \frac{du^{\mathrm{II}}}{dr} \qquad (2\text{-}4\text{-}6)$$

利用式（2-4-5）、（2-4-6）可將內區（M+1）×（M+1）矩陣和外區（N+1）×（N+1）矩陣合併為（M+N+1）×（M+N+1）大矩陣，如此重新整理如下圖：

doi:10.6342/NTU202102907

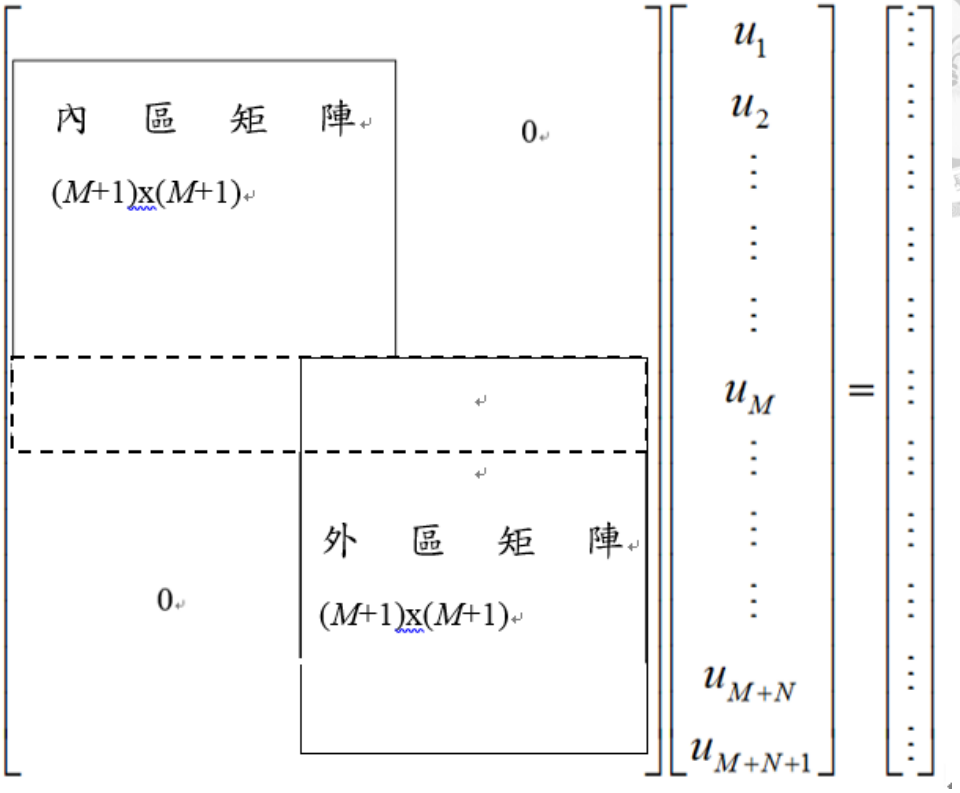


圖 2-4-1 兩區聯解矩陣示意圖

其中內外區共用一點，虛線處即為內外區重疊處，如此置放可確保函數在交界面值連續。此外為了滿足交界面通量連續之物理條件，將虛線中微分矩陣以下式邊界條件代入：

$$\frac{du_M^{\mathrm{I}}}{dr} - \frac{du_0^{\mathrm{II}}}{dr} = 0 \qquad (2\text{-}4\text{-}7)$$

如此可滿足兩區各自疊代時發生值浮動之問題。

doi:10.6342/NTU202102907

2-5 牛頓-拉福森（Newton-Raphson）疊代法

在本研究中需求解非線性 Poisson-Boltzmann 方程式以獲得平衡態電位。而為了更有效率求解此問題，本研究採用牛頓-拉福森（Newton-Raphson）疊代法進行運算。此法來自於勘根問題 $f(u)=0$，藉由函數切線作為疊代機制，收斂速度快而有效，為最著名的數值方法之一。

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

$$x_{r+1}=x_r-\frac{F(x_r)}{\left(\frac{dF}{dx}\right)_{x_r}} \tag{2-5-1}$$

因此對一條 $f(u)=0$ 的方程式而言，$u^{(k+1)}$ 與 $u^{(k)}$ 的關係式為

$$u^{(k+1)}=u^{(k)}-\left(\frac{f(u)}{df/du}\right)_{u=u^{(k)}} \tag{2-5-2}$$

而對於 N 個網格點，則會有 N 條代數方程式：

$$f_j(\mathbf{u})=f_j(u_1,u_2,\cdots u_N)=0 \tag{2-5-3}$$

doi:10.6342/NTU202102907

其中 $j = 1 \sim n$。

對於每一條 f_j（**u**） $= 0$，*Newton-Raphson* 疊代法可以寫成：

$$u_j^{(k+1)} = u_j^{(k)} - \left(\frac{f\left(u_j\right)}{\partial f / \partial u_j} \right)_{u=u_j^{(k)}} \qquad (2\text{-}5\text{-}4)$$

可轉換成矩陣型式：

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial u_1} & \frac{\partial f_1}{\partial u_2} & \cdots & \frac{\partial f_1}{\partial u_N} \\ \frac{\partial f_2}{\partial u_1} & \frac{\partial f_2}{\partial u_2} & \cdots & \frac{\partial f_2}{\partial u_N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_N}{\partial u_1} & \frac{\partial f_N}{\partial u_2} & \cdots & \frac{\partial f_N}{\partial u_N} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_1^{(k+1)} - u_1^{(k)} \\ u_2^{(k+1)} - u_2^{(k)} \\ \vdots \\ u_N^{(k+1)} - u_N^{(k)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -f_1 \\ -f_2 \\ \vdots \\ -f_n \end{bmatrix} \qquad (2\text{-}5\text{-}5)$$

設

$$\underline{\underline{\mathbf{A}}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial u_1} & \frac{\partial f_1}{\partial u_2} & \cdots & \frac{\partial f_1}{\partial u_N} \\ \frac{\partial f_2}{\partial u_1} & \frac{\partial f_2}{\partial u_2} & \cdots & \frac{\partial f_2}{\partial u_N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_N}{\partial u_1} & \frac{\partial f_N}{\partial u_2} & \cdots & \frac{\partial f_N}{\partial u_N} \end{bmatrix}, \quad \underline{\mathbf{B}} = \underline{\underline{\mathbf{A}}} \cdot \underline{\mathbf{u}}^{(k)} - \underline{\mathbf{f}}^{(k)} \qquad (2\text{-}5\text{-}6)$$

doi:10.6342/NTU202102907

則式（2-5-5）可寫成 $\underline{\underline{\mathbf{A}}}\cdot\underline{\mathbf{u}}^{(k+1)}=\underline{\underline{\mathbf{A}}}\cdot\underline{\mathbf{u}}^{(k)}-\underline{\mathbf{f}}^{(k)}=\underline{\mathbf{B}}$，如此可直接透過高斯消去法（Gauss elimination method）求解 $\underline{\mathbf{u}}^{(k+1)}$。實務上，我們也有可能會選擇先用高斯消去法求解：$\underline{\underline{\mathbf{A}}}\cdot\underline{\delta\mathbf{u}}^{(k)}=\underline{\mathbf{f}}^{(k)}$，再計算 $\underline{\mathbf{u}}^{(k+1)}=\underline{\mathbf{u}}^{(k)}+\delta\underline{\mathbf{u}}^{(k)}$，得解。以上都只要能給予足夠好的初猜值，便能以相當快的速度勘出根值。值得一提的是，為了方便求解，實務操作上常利用原問題之線性化方程的結果當成非線性方程的初猜值，於本研究而言即為先求解 Debye-Hückel 方程式後，將其結果當成 Poisson-Boltzmann 方程式的初猜值，如此可避免不良初猜值導致收斂不易的可能性。

doi:10.6342/NTU202102907

2-6 擾動態多變數聯解

擾動態待解變數包含 $\delta\phi$、g_j、ψ，一般常以連續迭代法處理跨越各主控方程式的變數。譬如解擾動電位方程式時，必須有 g_j 的猜值，此猜值以最近一次的迭代結果代入。同樣地，解離子守恆式時必須有 $\delta\phi$ 與 ψ 的猜值、解流場方程式時必須有 g_j 的猜值，反覆進行此程序後便可得到最後的收斂解。但連續迭代法收斂速度較慢，故在此本研究採用多式聯解的方式取代之，基本原理如下。

假設 $f(\delta\phi, g_1, g_2)$、$h(\delta\phi, g_1, \psi)$、$p(\delta\phi, g_2, \psi)$、$s(g_1, g_2, \psi)$ 分別是 $\delta\phi$、g_1、g_2、ψ 的主控方程式，將 $\delta\phi$、g_1、g_2、ψ 均視為變數，則主控方程式可表示為：

$$f_j(\underline{\delta\phi}, \underline{g_1}, \underline{g_2}, \underline{\psi}) = 0, \tag{2-6-1}$$

$$h_j(\underline{\delta\phi}, \underline{g_1}, \underline{g_2}, \underline{\psi}) = 0, \tag{2-6-2}$$

$$p_j(\underline{\delta\phi}, \underline{g_1}, \underline{g_2}, \underline{\psi}) = 0, \tag{2-6-3}$$

$$s_j(\underline{\delta\phi}, \underline{g_1}, \underline{g_2}, \underline{\psi}) = 0, \tag{2-6-4}$$

其中 j 為網格數。

因上述四式皆為線性方程式，其 Jacobian 矩陣與變數無關，因此不需迭代，僅需一次計算便可得到結果，且可避免連續迭代解會振盪的可能性。

doi:10.6342/NTU202102907

惟其變數增加為原來的四倍，聯解所需的網格數矩陣會較迭代求解矩陣增加十六倍，但對於現今的電腦，此問題不大。

因此係數（微分）矩陣及待解變數向量變為下列之大矩陣型式：

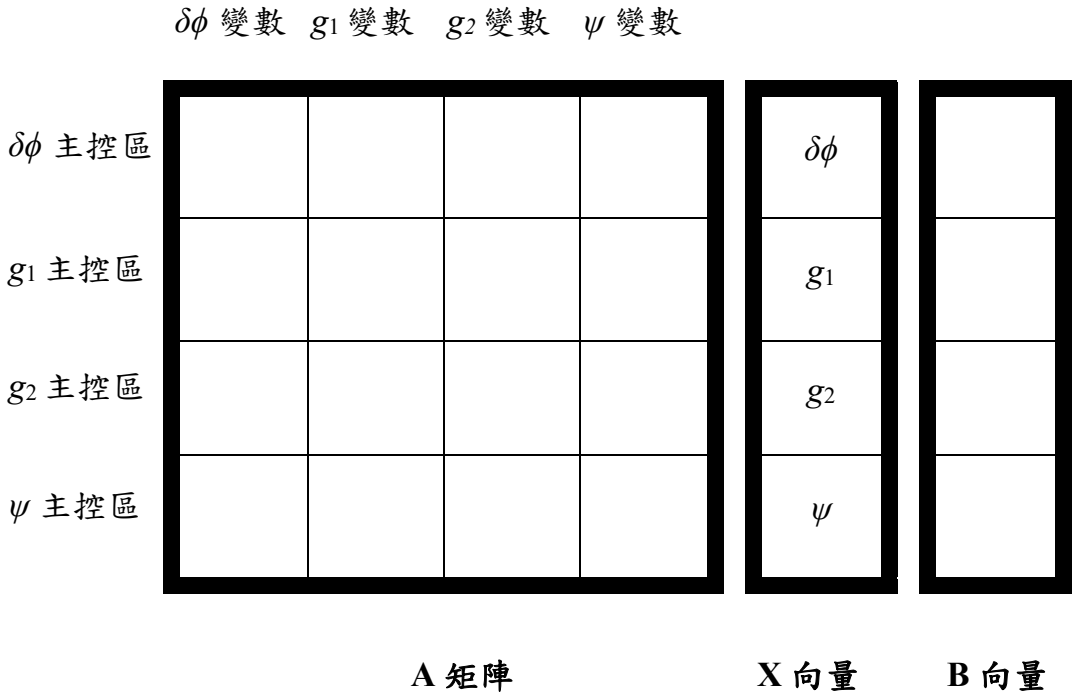


圖 2-6-1 擾動態多變數聯解矩陣示意圖

doi:10.6342/NTU202102907

2-7 數值積分

本研究採用的是以 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 [119]，但實際應用高斯積分並無法得到相當準確值。因此本研究中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

$$\int_{-1}^{1} f(x)dx = \int_{-1}^{1}\left[\sum_{k=0}^{N} a_k T_k(x)dx\right] = \sum_{k=0}^{N}\left(a_k \int_{-1}^{1} T_k(x)dx\right) \qquad (2\text{-}7\text{-}1)$$

其中 T_k（x）為 k 次 Chebyshev 多項式，其定義同式（2-2-5）。

若一函數以 Chebyshev 多項式展開則其係數可以表示成如下式：

$$a_k = \frac{1}{\gamma_k}\sum_{j=0}^{N} f(x_j)\, p_k(x_j)\,\omega_j \,. \qquad (2\text{-}7\text{-}2)$$

對於 Chebyshev-Gauss-Lobatto 法而言

$$\gamma_k = \begin{cases} \pi, & k = 0, N \\ \dfrac{\pi}{2}, & 1 \le k \le N-1 \end{cases} \qquad (2\text{-}7\text{-}3)$$

$$\omega_j = \begin{cases} \dfrac{\pi}{2N}, & j = 0, N \\ \dfrac{\pi}{N}, & 1 \le j \le N-1 \end{cases} \qquad (2\text{-}7\text{-}4)$$

doi:10.6342/NTU202102907

$$p_k\left(x_j\right)=\cos\left(\frac{\pi jk}{N}\right) \tag{2-7-5}$$

而 Chebyshev 多項式可以寫成

$$T_k\left(x\right)=\frac{1}{2\left(k+1\right)}T'_{k+1}\left(x\right)-\frac{1}{2\left(k-1\right)}T'_{k-1}\left(x\right) \tag{2-7-6}$$

故式（2-7-1）中的積分可以改寫成

$$\int_{-1}^{1}T_k\left(x\right)dx=\left[\frac{1}{2\left(k+1\right)}T_{k+1}\left(x\right)-\frac{1}{2\left(k-1\right)}T_{k-1}\left(x\right)\right]\Bigg|_{-1}^{1} \tag{2-7-7}$$

再將式（2-2-5）代入式（2-7-7）則得

$$\int_{-1}^{1}T_k\left(x\right)dx=\frac{1-\cos\left(\left(k+1\right)\pi\right)}{2\left(k+1\right)}-\frac{1-\cos\left(\left(k-1\right)\pi\right)}{2\left(k-1\right)} \tag{2-7-8}$$

值得注意的是，由於物理系統並非對 x 積分，因此必須做出適當的空間映射轉換。如針對液滴內部積分時，轉換式可以寫為：

$$\int_0^a f\left(r\right)dr=\frac{dr}{dx}\sum_{k=0}^{N}\left(a_k\int_{-1}^{1}T_k\left(x\right)dx\right) \tag{2-7-9}$$

上式搭配式（2-7-2）和式（2-7-8）則可獲得積分之值。

doi:10.6342/NTU202102907

第三章 結果與討論-介電液滴之電泳現象探討

3-1 系統描述

本章探討介電液滴於懸浮溶液中之電泳現象，藉由理論數值分析的方式來模擬此系統，適用於任意表面電位、電雙層厚度與內外黏度比，希望可將研究結果應用於實務上之電泳實驗操作。首先 3-1 節會先論述系統。接著，3-2 節進行理論分析，帶出本研究所使用之電動力學方程組、邊界條件和處理手法。3-3 節討論介電液滴帶電量的選取值。最後 3-4 至 3-9 節進行結果與討論。圖 3-1-1 為系統圖， a 為液滴半徑。粒子沿電場 (E) 方向以 U 的速度前進，粒子的電泳動度為 $\mu = \frac{U}{E}$。

本研究對此系統的基本假設為：

(1) 液滴內部不帶電，表面均勻帶電，且在運動時維持一固定表面電位，即通稱為界達電位 (zeta potential)。

(2) 液滴在泳動過程中維持球形，且液滴外膜的厚度可忽略。

(3) 流體為不可壓縮的牛頓流體，流體的黏度、密度和離子的擴散係數皆為定值，且與純流體之值相同。

(4) 流體處於緩流狀態 (creeping flow)，因而系統為擬穩態(quasi-steady state)。

(5) 弱外加電場，電場的強度遠低於粒子本身攜帶電荷在粒子附近電雙層內所建立的特徵電場 (intrinsic electric field)。系統狀態可線性拆解為未施加電場時的平衡態加上施加電場後所產生的擾動態。

doi:10.6342/NTU202102907

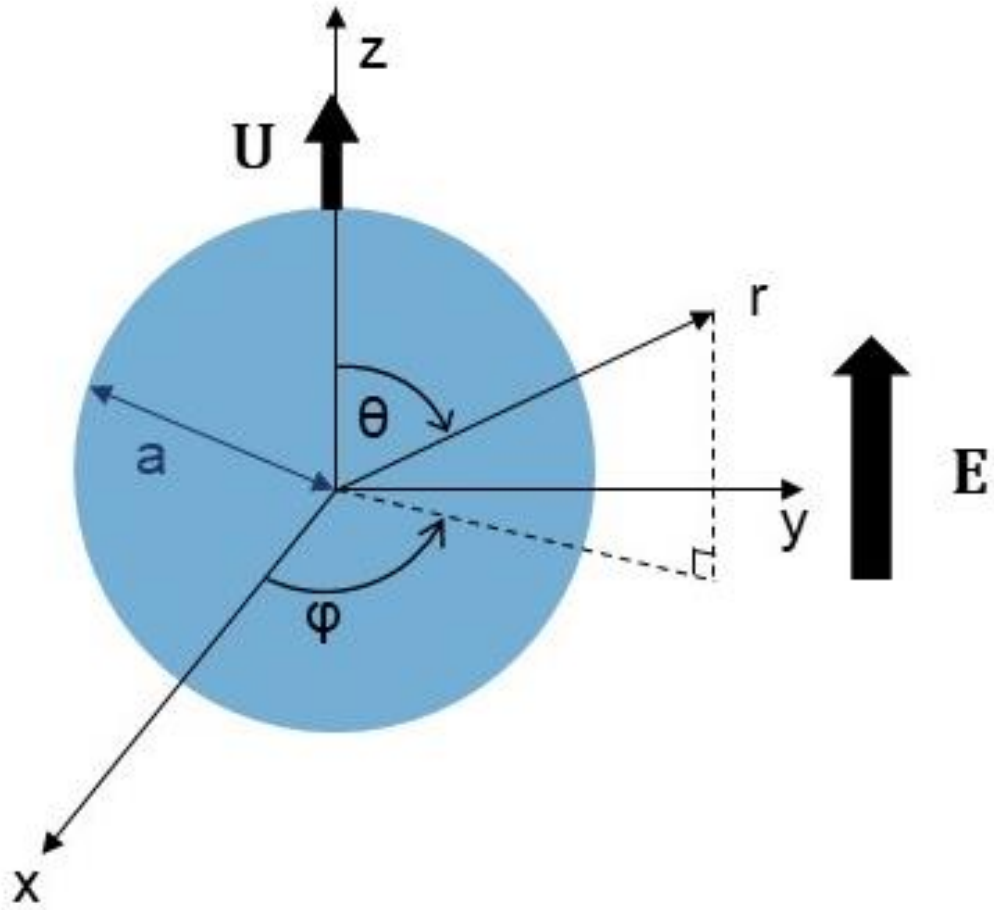


圖 3-1-1 介電液滴電泳現象之系統示意圖

doi:10.6342/NTU202102907

3-2 理論分析

3-2-1 電動力學方程組

帶電膠體粒子於電解質溶液中運動同時受到電位、離子濃度以及流場的影響。電動力學方程組（Standard Electrokinetic Equations）同時考量了此三個物理量，並計算彼此之間相互的影響。電動力學方程組包含：電位方程式、離子守恆式以及動量方程式。內部的電場和流場使用解析解，並把結果結合到邊界條件一併帶入電動力學方程組之中求解泳動度

電位方程式

假設電解質溶液的介電係數，ε_m 為常數，藉由高斯散度定律可得著名的泊松（Poisson）方程式：

$$\nabla^2\phi = -\frac{\rho}{\varepsilon_m} \tag{3-2-1}$$

其中，∇ 為對應座標下之微分運算子、ϕ 為電位（electric potential）以及 ρ 為空間電荷密度（space charge density），公式如下：

$$\rho = \sum_{j=1}^{N} z_j e n_j \tag{3-2-2}$$

其中，n_j 和 z_j 分別為物質 j 之濃度（數量）和價數，e 為基本電荷，N 為電解質溶液總離子種類之數量，在二元溶液中為 2。

doi:10.6342/NTU202102907

離子守恆式

離子濃度的變化可以藉由離子守恆式詮釋。本研究系統中並不會發生任何化學反應，且在擬穩態離子分佈不隨時間變化，離子守恆式可以表示為：

$$\nabla \cdot \mathbf{f_j} = 0 \tag{3-2-3}$$

離子通量也就是離子濃度的變化來自於外加濃度梯度誘發出的擴散現象、電位差造成的離子移動，以及整體流體流動拖曳離子。假設離子在電解質溶液中擴散係數 D_j，於定溫下視為常數。則通量可進一步由保留對流項之完整能斯特-普朗克（Nernst-Planck）方程式表示成：

$$\mathbf{f_j} = -D_j\left(\nabla n_j + \frac{z_j e}{k_B T} n_j \nabla \phi\right) + n_j \mathbf{v} \tag{3-2-4}$$

其中， $\mathbf{f_j}$ 第 j 種物質之莫耳通量，$\mathbf{v}$ 為流體相對於粒子移動速度的流速，k_B 為波茲曼常數（Boltzmann constant），以及 T 為絕對溫度。上式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。

流場方程式

本研究採用移動座標來詮釋流場的影響，也就是將座標中心定在粒子中心，即粒子不動而流體動的方式，以簡化計算。系統中討論的粒子粒徑極小，因而雷諾數（Re）極小，系統可以假設擬穩態且為緩流（creeping flow）來描述流體。流體的連續方程式與動量方程式分別為：

doi:10.6342/NTU202102907

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = \mathbf{0} \tag{3-2-5}$$

$$\eta_m \nabla^2 \mathbf{v} - \nabla P - \rho \nabla \phi = 0 \tag{3-2-6}$$

$$\eta_D \nabla^2 \mathbf{v_I} - \nabla P_I = 0 \tag{3-2-7}$$

其中，足標 m、D、I 分別表示溶液、液滴以及內部。P 為壓力，σ_H 為介電液滴之內外黏度比，定義為 $\frac{\eta_D}{\eta_m}$，η_D 為液滴黏度，以及 η_m 為溶液黏度。式（3-2-6）為一般的 Stokes 方程式加上 $-\rho\nabla\phi$ ，用以表示介電液滴外部電解質溶液之離子造成的電力項。式（3-2-7）為一般的 Stokes 方程式，用來描述介電液滴內部的情況。

為了方便計算，這邊引入流線函數 ψ，來避免連續方程式迭代及簡化未知數之數量的問題，流線函數定義為：

$$\mathbf{v} = \frac{1}{r \sin\theta} \mathbf{i_\varphi} \times \nabla\psi = -\frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial\psi}{\partial\theta} \mathbf{i_r} + \frac{1}{r \sin\theta} \frac{\partial\psi}{\partial r} \mathbf{i_\theta} \tag{3-2-8}$$

其中，$\mathbf{i_r}$、$\mathbf{i_\theta}$ 和 $\mathbf{i_\varphi}$ 分別為 r、θ 和 φ 方向之單位向量。引入流線函數來處理旋轉體的流體力學問題是很常見的方法，其優點是它為純量式、不必直接解壓力場，減少待解方程式數目；缺點是原先的二次微分式會變為四次微分式，必須給定更多邊界條件才能求解。

doi:10.6342/NTU202102907

3-2-2 平衡態與擾動態

有了電動力學方程組後，便可以進行求解。然而，各變數之間嚴重耦合且方程組中存在許多非線性變數，非常難以處理。因此在求解電動力學方程組時，多數學者常藉由擾動法（perturbation method）將參數對外加場展開來簡化問題。

在弱外加場的條件之下，根據 O'Brien 和 White [73] 的方法可以將電位和離子濃度展開成：

$$\phi = \phi_e + \delta\phi \tag{3-2-9}$$

$$n_j = n_{je} + \delta n_j \tag{3-2-10}$$

其中，足標 e 表示代表沒有外加濃度場時候的平衡態下參數的數值，在參數前加上 δ 則為施加外加場後與原平衡態之差值，亦即擾動態。

為了方便計算，進一步引入參數 g_j 取代 δn_j，定義式如下：

$$n_j = n_{j0} \exp[-\frac{z_j e}{k_B T}(\phi_e + \delta\phi + g_j)] \tag{3-2-11}$$

g_j 之物理意義乃指因離子雲擾動而產生的偏離對稱波茲曼對稱分布（$\phi = \phi_e + \delta\phi$）預測以外之額外電位變化，所以可視為不對稱的離子雲極化效應代表項。

根據擾動法，我們可以將 3-2-1 章節的電動力學方程組，改寫為：

doi:10.6342/NTU202102907

$$\nabla^2\phi_e = -\sum_{j=1}^{2}\frac{z_j e n_{j0}}{\varepsilon_m}\exp\left(-\frac{z_j e\phi_e}{k_B T}\right) \quad (3\text{-}2\text{-}12)$$

$$\nabla^2\phi_{e_I} = 0 \quad (3\text{-}2\text{-}13)$$

$$\nabla^2\delta\phi = \sum_{j=1}^{2}\frac{(z_j e)^2}{\varepsilon_m k_B T} n_{je}\left(\delta\phi + g_j\right) \quad (3\text{-}2\text{-}14)$$

$$\nabla^2\delta\phi_I = 0 \quad (3\text{-}2\text{-}15)$$

$$\nabla^2 g_j - \frac{z_j e}{k_B T}\nabla\phi_e\cdot\nabla g_j - \frac{1}{D_j}\nabla\phi_e\cdot\mathbf{v} = 0 \quad (3\text{-}2\text{-}16)$$

$$E^4\psi = \frac{\sin\theta}{\eta_m}\left(\sum_{j=1}^{2}\frac{(z_j e)^2}{k_B T} n_{je}\frac{d\phi_e}{dr}\frac{\partial g_j}{\partial\theta}\right) \quad (3\text{-}2\text{-}17)$$

$$E^4\psi_I = 0 \quad (3\text{-}2\text{-}18)$$

其中，定義運算子 $E^4\psi = E^2(E^2\psi)$ 和 $E^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}\right) + \frac{\sin\theta}{r^2}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\right)$。

doi:10.6342/NTU202102907

3-2-3 邊界條件

液滴表面（r = a）

假設介電液滴具有離子不可穿透性、定表面電位（如式 3-2-19 所示）、液滴表面為可滑移的、液滴之介電常數小於電解質溶液，以及所有變數在液滴界面內外皆為連續。我們可以得到在液滴表面的邊界條件為：

$$\phi_e = \zeta \tag{3-2-19}$$

$$\left.\frac{d\delta\phi}{dr}\right|_{r=a} = 0 \tag{3-2-20}$$

$$\frac{dg_1}{dr} = 0 \tag{3-2-21}$$

$$\frac{dg_2}{dr} = 0 \tag{3-2-22}$$

$$\left.\frac{\partial\psi}{\partial r}\right|_{r=a^+} = \left.\frac{\partial\psi_I}{\partial r}\right|_{r=a^-} \tag{3-2-23}$$

$$(\tau^{N}_{r\theta} + \tau^{M}_{r\theta})|_{r=a^+} = (\tau^{N}_{r\theta I} + \tau^{M}_{r\theta I})|_{r=a^-} \tag{3-2-24}$$

式（3-2-24）採用 Rybczynski-Hadamard 條件，表示液滴所受之剪應力。$\tau^{N}_{r\theta}$ 表示流體阻力項；$\tau^{M}_{r\theta}$ 表示 Maxwell 電力項，定義為：$\boldsymbol{\tau}^{\mathbf{M}} = \varepsilon\left[\nabla\phi\nabla\phi - \frac{1}{2}(\nabla\phi\cdot\nabla\phi)\mathbf{I}\right]$。其中，**I** 表示單位張量。

另外，液滴之內部流場以解析解取代之，表示為：

$$\left[\frac{d^2\psi}{dr^2} - (3\sigma_H + 2)\frac{d\psi}{dr} + \left(-\frac{d\phi_e}{dr}\right)\delta\phi\right]_{r=a^+} = 0 \tag{3-2-25}$$

doi:10.6342/NTU202102907

無窮遠處（$r \to \infty$）

在無窮遠處，恆定的外加電場 E 被施加到系統之中。假設電解質溶液以速度 U 向下移動（相對於介電液滴），以介電液滴中心為座標原點，可以得到以下邊界條件。

設定無窮遠處為平衡電位的參考零點；且當介電液滴靜止時，在沒有施加外加電場之前， 在無窮遠處沒有外加電場：

$$\phi_e = 0 \tag{3-2-26}$$

$$\frac{d\phi_e}{dr} = 0 \tag{3-2-27}$$

無窮遠處不受粒子影響，因此擾動電位等同於外加電場；且離子濃度等同於巨觀離子濃度（bulk），亦即擾動濃度為零：

$$\delta\phi = -E\ r\ \cos\theta \tag{3-2-28}$$

$$\delta\phi + g_j = 0 \tag{3-2-29}$$

無窮遠處流體本因處於靜止狀態，但本研究藉由移動座標觀點描述流體狀態，因此於無窮遠處會出現一流體相對於粒子之速度，在此以流線函數表示之：

$$\psi = \frac{1}{2} U\ r^2 \sin^2\theta \tag{3-2-30}$$

計算上，無窮遠處的處理手法為取一個與介電液滴足夠遠的距離，$r = r_0^*$

doi:10.6342/NTU202102907

來描述，式 (3-2-28) 至 (3-2-30) 可以改寫為：

$$\frac{\partial \delta\phi}{\partial r} + 2\frac{\delta\phi}{r} + 3E\cos\theta = 0 \quad (3\text{-}2\text{-}31)$$

$$\frac{\partial g_j}{\partial r} + 2\frac{g_j}{r} - 3E\cos\theta = 0 \quad (3\text{-}2\text{-}32)$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial \psi}{\partial r} - \frac{\psi}{r^2} = \frac{3}{2}U\sin^2\theta \quad (3\text{-}2\text{-}33)$$

$$\frac{\partial^3 \psi}{\partial r^3} - \frac{3}{r^2}\frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{3}{r^3}\psi = -\frac{3}{2}\frac{U}{r}\sin^2\theta \quad (3\text{-}2\text{-}34)$$

doi:10.6342/NTU202102907

3-2-4 無因次化特徵值

在電解質溶液中，本研究透過下列特徵值進行無因次化：

特徵長度：介電液滴的半徑 a

特徵電位：熱電位 $\phi_0 = \frac{k_B T}{z_1 e}$ ，在 25°C 下且 $z_l = 1$ 時，為 25.69 mV

特徵濃度：陽離子 bulk 濃度 n_{10}

特徵速度：$v_0 = \frac{\varepsilon_m}{\eta_m a}(\frac{k_B T}{z_1 e})^2$.

根據上述特徵值，系統各參數的無因次化為：

徑向位置：$r^* \equiv \frac{r}{a}$

離子濃度：$n_j^* \equiv \frac{n_j}{n_{10}}$

外加電場：$E^* \equiv \frac{E}{\phi_0/a}$

流線函數：$\psi^* \equiv \frac{\psi}{v_0 a^2}$

介電液滴內外黏度比：$\sigma_H \equiv \frac{\eta_D}{\eta_m}$

平衡電位：$\phi_e^* \equiv \frac{\phi_e}{\phi_0}$

擾動電位：$\delta\phi^* \equiv \frac{\delta\phi}{\phi_0}$

離子濃度擾動位能：$g_j^* \equiv \frac{g_j}{\phi_0}$

表面電位：$\phi_r \equiv \frac{\zeta}{\phi_0}$

Péclet number：$Pe_j = \frac{v_0 a}{D_j}$

速度：$v^* \equiv \frac{v}{v_0}$

doi:10.6342/NTU202102907

電雙層厚度：$\kappa^{-1} \equiv \sqrt{\frac{\varepsilon_m k_B T}{\sum_{j=1}^{2} n_{j0}(ez_j)^2}}$

3-2-5 一維化

由於在球座標之單一系統中，平衡電位具有球對稱的特性，故得到 $\phi_e^* = \phi_e^*(r^*)$。另外，透過觀察擾動變數的關係式，可以進一步將 $\delta\phi$、g_j 和 ψ 一維化假設為：

$$\delta\phi^*(r^*,\theta) = \Phi^*(r^*)\cos\theta \tag{3-2-35}$$

$$g_j^*(r^*,\theta) = G_j^*(r^*)\cos\theta \tag{3-2-36}$$

$$\psi^*(r^*,\theta) = \Psi^*(r^*)\sin^2\theta, \text{ and } \psi_I^*(r^*,\theta) = \Psi_I^*(r^*)\sin^2\theta \tag{3-2-37}$$

doi:10.6342/NTU202102907

3-2-6 無因次之一維化主控方程式及邊界條件

根據 3-2-4 章節無因次化和 3-2-5 章節一維化的方法，我們可以將主控方程式與邊界條件改寫為：

主控方程式

$$L^{*2}\phi_e^* = -\frac{(\kappa a)^2}{1+\alpha}[\exp(-\phi_e^*) - \exp(\alpha\phi_e^*)] \quad (3\text{-}2\text{-}38)$$

$$L^{*2}\Phi^* = \frac{(\kappa a)^2}{(1+\alpha)}[(\Phi^* + G_1^*)\exp(-\phi_e^*) + \alpha\,(\Phi^* + G_2^*)\exp(\alpha\phi_e^*)] \quad (3\text{-}2\text{-}39)$$

$$\nabla^{*2}\Phi_I{}^* = 0 \quad (3\text{-}2\text{-}40)$$

$$\nabla^{*2}G_1^* - \frac{d\phi_e^*}{dr^*}\frac{\partial G_1^*}{\partial r^*} + \frac{2Pe_1}{r^{*2}}\frac{d\phi_e^*}{dr^*}\Psi^* = 0 \quad (3\text{-}2\text{-}41)$$

$$\nabla^{*2}G_2^* + \alpha\frac{d\phi_e^*}{dr^*}\frac{\partial G_2^*}{\partial r^*} + \frac{2Pe_2}{r^{*2}}\frac{d\phi_e^*}{dr^*}\Psi^* = 0 \quad (3\text{-}2\text{-}42)$$

$$D^{*4}\Psi^* + \frac{(\kappa a)^2}{1+\alpha}[\exp(-\phi_e^*)G_1^* + \alpha\exp(\alpha\phi_e^*)G_2^*] = 0 \quad (3\text{-}2\text{-}43)$$

$$D^{*4}\Psi_I^* = 0 \quad (3\text{-}2\text{-}44)$$

定義運算子 $L^{*2} = \frac{d^2}{dr^{*2}} + \frac{2}{r^*}\frac{d}{dr^*} - \frac{2}{r^{*2}}$ 和 $D^{*4} = D^{*2}D^{*2} = (\frac{d^2}{dr^{*2}} - \frac{2}{r^{*2}})(\frac{d^2}{dr^{*2}} - \frac{2}{r^{*2}})$。

液滴表面（$r^* = 1$）

$$\phi_e^* = \phi_r \quad (3\text{-}2\text{-}45)$$

$$\left.\frac{d\Phi^*}{dr^*}\right|_{r^*=1^+} = 0 \quad (3\text{-}2\text{-}46)$$

doi:10.6342/NTU202102907

$$\frac{dG_1^*}{dr^*} = 0 \tag{3-2-47}$$

$$\frac{dG_2^*}{dr^*} = 0 \tag{3-2-48}$$

$$\left.\frac{\partial \Psi^*}{\partial r^*}\right|_{r^*=1^+} = \left.\frac{\partial \Psi_I^*}{\partial r^*}\right|_{r^*=1^-} \tag{3-2-49}$$

$$(\tau^{*N}_{r\theta} + \tau^{*M}_{r\theta})|_{r^*=1^+} = (\tau^{*N}_{r\theta I} + \tau^{*M}_{r\theta I})|_{r^*=1^-} \tag{3-2-50}$$

無窮遠處（$r^* \to \infty$）

$$\phi_e^* = 0 \tag{3-2-51}$$

$$\frac{d\phi_e^*}{dr^*} = 0 \tag{3-2-52}$$

$$\Phi^* = -E^* r^* \tag{3-2-53}$$

$$\Phi^* + G_j^* = 0 \tag{3-2-54}$$

$$\Psi^* = \frac{1}{2} U^* r^{*2} \tag{3-2-55}$$

doi:10.6342/NTU202102907

3-2-7 粒子受力與泳動度之計算

介電液滴的受力為 $\mathbf{F} = -\oint\!\!\oint_S \mathbf{\Pi} \cdot d\mathbf{S}$，其中總應力張量 $\mathbf{\Pi} \equiv -\boldsymbol{\tau}^{\mathbf{N}} + P\mathbf{I} - \boldsymbol{\tau}^{\mathbf{M}}$，$\mathbf{I}$ 為單位張量，$\boldsymbol{\tau}^{\mathbf{N}}$ 和 $\boldsymbol{\tau}^{\mathbf{M}}$ 分別表示流體阻力張量和 Maxwell 電力張量，$\mathbf{S}$ 代表介電液滴表面積。因為介電液滴處於擬穩帶，故總受力為零。

介電液滴於 z 方向（泳動方向）受力來源有二：一是介電液滴的固定電位在外加電場施加下產生之電驅動力（electric force，F_E）；二則是因流體流經介電液滴所造成之流體阻力（hydrodynamic force，F_D）。

$$F_E^* = \frac{4}{3}\pi\left[r^{*2}\frac{d\phi_e^*}{dr^*}\left(\frac{d\Phi^*}{dr^*} + \frac{2}{r^*}\Phi^*\right)\right]_{r^*=1} \tag{3-2-56}$$

$$F_D^* = \frac{4}{3}\pi\left[r^{*4}\frac{d}{dr^*}\left(\frac{D^{*2}\Psi^*}{r^{*2}}\right) + r^{*2}\rho_e^*\Phi^*\right]_{r^*=1} \tag{3-2-57}$$

根據 O'Brien 和 White 的方法 [73]，在使用擾動法線性化電動力學方程式時，同時暗示粒子受力無須考慮速度與外加場的高次項影響，也就是

$$\sum F_Z = F_E + F_D = c_1 U + c_2 B = 0 \tag{3-2-56}$$

其中 B 為外加場，電泳為電場 E，擴散泳即為濃度場。

我們可以進一步透過子問題法，將系統拆為兩個子問題：

I. 沒有外加濃度場，粒子以單位速度運動（$U^* = 1, E^* = 0$）

→ 可得 F_{ZI}^*

doi:10.6342/NTU202102907

II. 有外加濃度場，粒子固定不動（$U^* = 0, E^* = 1$）

→ 可得 F_{ZII}^*

在電泳中，我們定義泳動度為單位電場下的速度，經過移項整理後可以得到：

$$\mu^* = \frac{U^*}{E^*} = -\frac{C_2}{C_1} = -\frac{F_{ZII}^*}{F_{ZI}^*} \tag{3-2-57}$$

如此一來，不需繁複迭代即可求得泳動度。但值得注意的是，子問題法僅適用於泳動度和外加場強度無關，即弱外加場假設適用時，且子問題中所算出的變數需藉由線性疊加後方為真實物理系統的解，舉例而言：

$$\delta\phi^* = \delta\phi_I^* U^* + \delta\phi_{II}^* E^* = (\delta\phi_I^* \mu^* + \delta\phi_{II}^*) E^* \tag{3-2-58}$$

其中 $\delta\phi_I^*$ 、$\delta\phi_{II}^*$ 分別為子問題Ⅰ、Ⅱ所計算出的擾動電位。單獨子問題的解與原本之物理系統是毫無關聯的。

doi:10.6342/NTU202102907

3-3 表面帶電量選擇

介電液滴之表面電荷密度與表面電位之間，基於二維高斯定理可以進行轉換，轉換公式如下：

$$\sigma^* = -\frac{d\phi_e^*}{dr^*}$$

註：液滴之帶電條件是指泳動行為前之原始條件，故在此處 $\phi_e^* = \phi_r$。

由於最早在 1917 年由 Smoluchowski 提出的弱外加電場、薄電雙層條件下之硬球電泳動度解析解中所使用的膠體粒子帶電條件為表面電位 [68]。因此，歷久以來，傳統的電泳理論經常以表面電位的方式來描述液滴的帶電條件。為了和其他學者們的電泳理論結果作比較，第三章電泳行為中介電液滴的帶電量均以定表面電位的條件進行討論；第四章擴散泳行為中介電液滴的帶電量均以定表面電荷密度的條件進行討論，以另一種角度來觀察介電液滴的泳動行為。採用定表面電荷密度的條件下，在不同的 κa 時數據點仍可視為同一顆粒子的表現行為 [121]。且因為擴散泳的驅動力為電雙層極化效應，定表面電荷密度的條件可以使我們討論擴散泳中物理參數的影響更為精確。

本研究帶電量選取值為 $\phi_r = 1, 2, 3, 4, 5$ 及其在 $\kappa a = 1$ 時相對應之 σ^*，意即帶電量由低（$\phi_r = 1, 2$）至高（$\phi_r = 3$）再至極高（$\phi_r = 4, 5$）的情況，對應數值如表 3-3-1 所示。

ϕ_r	1	2	3	4	5
σ^*	2.03	4.25	6.94	10.53	15.79

表 3-3-1 表面電位與表面電荷密度之數值轉換表（$\kappa a = 1$）

doi:10.6342/NTU202102907

3-4 程式比對

在進入結果與討論之前，我們要先進行程式比對，確認程式的可信度。圖 3-4-1 為經典的 Henry 作圖，以 κa 為橫軸，泳動度為縱軸作圖。設定液滴表面電位值 $\phi_r = 0.1$，不同的內外黏度比之下，比對 Booth 於 1951 年所做的液滴電泳在低電位限制下之解析解 [122]。如圖 3-4-1 所示，我們可以看到液滴內外黏度比，σ_H，從 0.01 至 100 之比對結果均相當吻合。

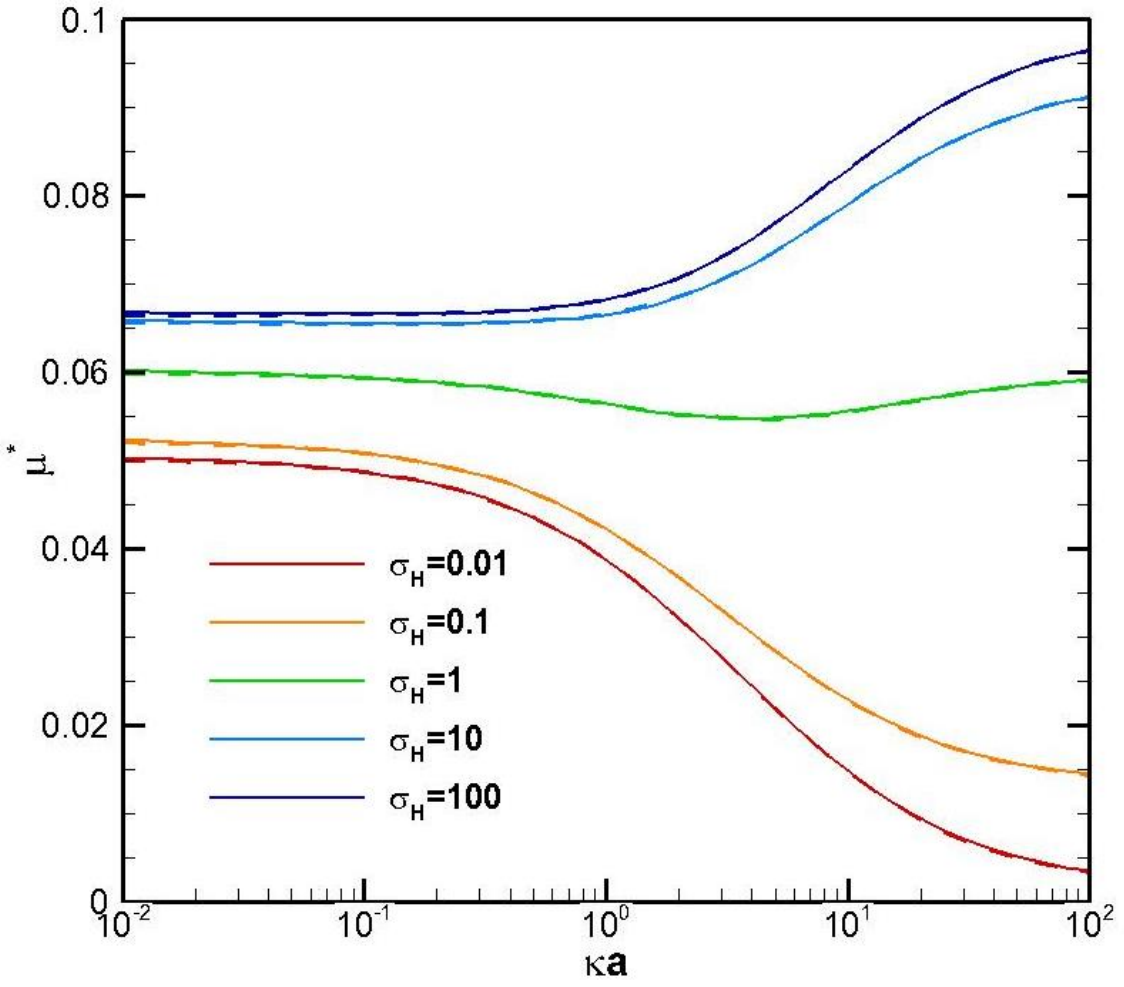


圖 3-4-1 比對 Booth [122] 之液滴電泳低電位解析解。虛線為 Booth 的結果，實線為我們的結果

doi:10.6342/NTU202102907

比對 Yariv 等人於 2014 年所做的單一氣泡（液滴之內外黏度比，σ_H，很小時）電泳在薄電雙層限制下之解析解 [41]。薄電雙層，亦即高 κa，我們選取 κa = 10, 100 和 700 進行比對，結果如表 3-4-1。由表 3-4-1 可看出，當 κa 夠大時，誤差均可在 1% 左右。

泳動度	$\phi_r = 1$	$\phi_r = 2$	$\phi_r = 3$
Yariv 解析解	0.115	0.392	0.873
κa = 10			
數值解	0.222	0.419	0.699
誤差	93.24%	6.99%	-19.99%
κa = 100			
數值解	0.131	0.399	0.846
誤差	14.15%	1.73%	-3.05%
κa = 700			
數值解	0.116	0.390	0.861
誤差	1.36%	-0.50%	-1.34%

表 3-4-1 比對 Yariv 等人 [41] 之氣泡泳動度薄電雙層解析解，$\sigma_H = 0$，$Pe_1 = Pe_2 = 0.2$

在圖 3-4-2 中觀察到，在 $\phi_r = 1$ 時，$\sigma_H = 100$ 的液滴可以比對到硬球，且在 κa 很小時會回歸至 Hückel 預測的電泳動度，2/3；在 κa 很大時會回歸至 Smoluchowski 預測的電泳動度，1。以上幾種比對方式都比對得很好，可以確認程式的正確性。由於 Booth 與 Yariv 等人之解析解均有其適用的限制範圍，因此我們接下來會使用數值解的方式，以期以更全面的方式來了解液滴電泳的現象。以下開始探討介電液滴電泳現象中，各物理參數對電泳

doi:10.6342/NTU202102907

動度的影響，以及其特殊的行為表現之說明與解釋。

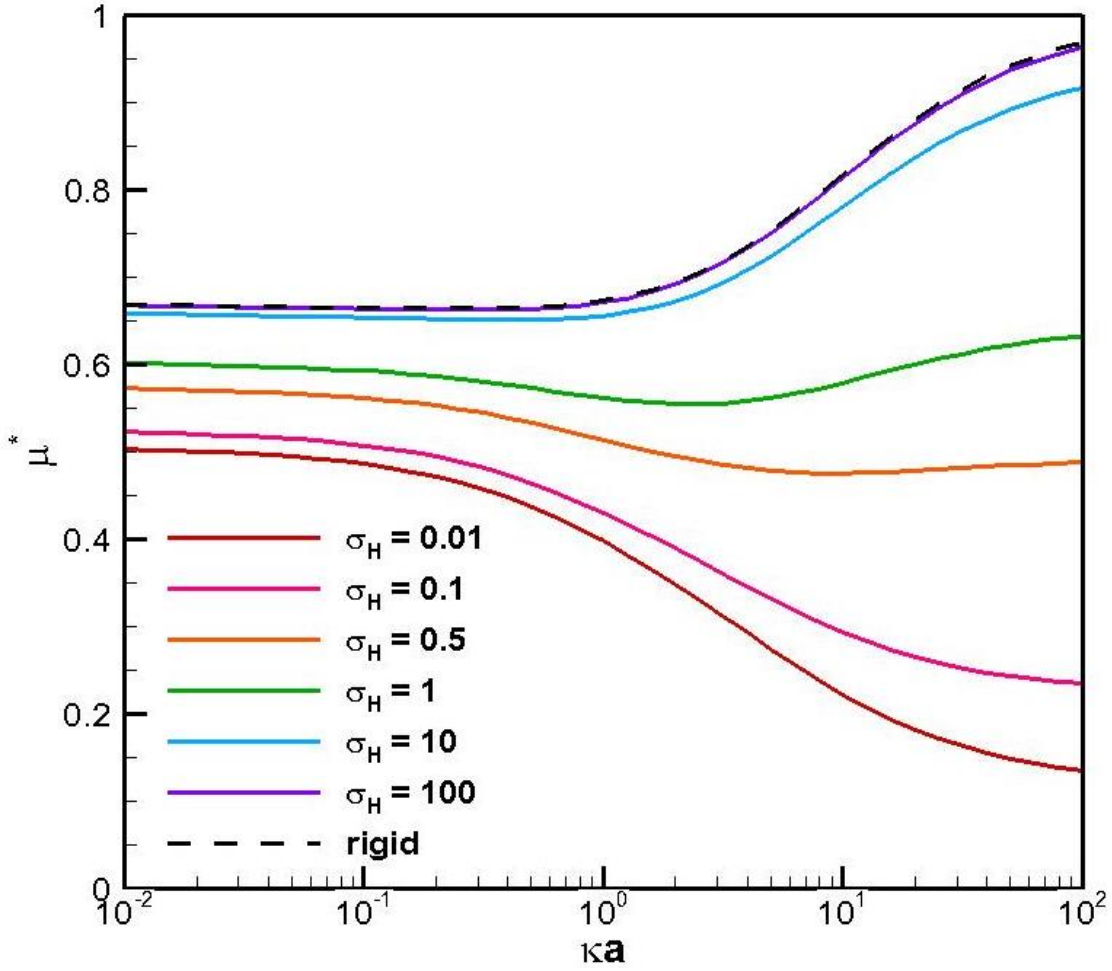


圖 3-4-2 無因次泳動度 (μ^*) 對電雙層厚度 (κa) 作圖，在不同內外黏度比 (σ_H) 之下， $\phi_r = 1$。虛線為硬球結果

doi:10.6342/NTU202102907

3-5 液滴表面附近之渦流與電泳動度之關係：與硬球比較

由圖 3-4-2 可以看出，硬球的泳動度較液滴大，或者是說當液滴的內外黏度比越大，粒子跑得越快。這和我們直覺所想的不同，直覺會覺得黏度越大，造成的流體拖曳阻力會越大，因此泳動度應該會越小才合理。建立在相同電驅動力的前提下，這個推論是正確的。但事實上不同內外黏度比的液滴所受的電驅動力是不一樣的。液滴表面的表面電荷會與電解質中的離子產生靜電交互作用力，導致液滴表面形成額外的電力。透過 Maxwell 應力張量 (stress tensor) 的方式加諸於液滴表面，這樣切線方向的額外電力會使液滴表面在移動時產生渦流 (vortex) ，進而影響液滴的泳動行為。接下來會就液滴表面渦流現象做說明，並解釋其對泳動度的影響機制。

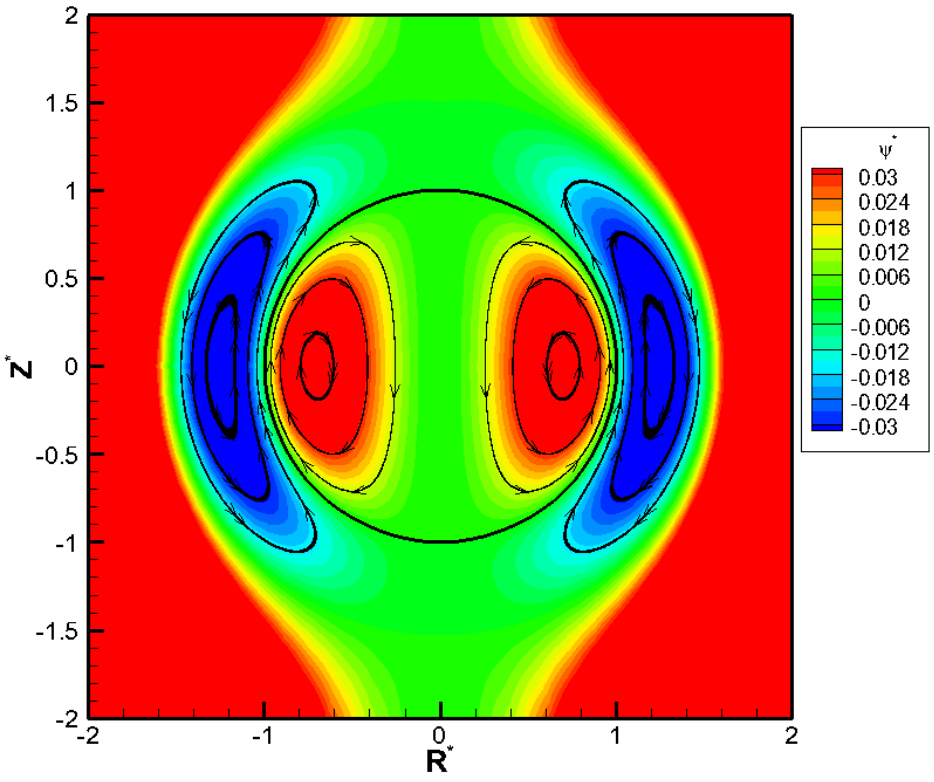
液滴表面的額外電驅動力是切線方向的力，會使液滴在行進過程中像一顆陀螺般自身旋轉，同時因為外加電場產生的電驅動力，沿著電場方向做運動。如圖 3-5-1 (A) 的縱切面流場圖所示，兩個方向的運動結果交互作用下，使得液滴內部形成逆時針方向旋轉的軸對稱三維渦流（圖為剖面圖，實際上渦流是立體的）。另一方面，液滴外表面附近的電解質反離子會隨著外部電滲流 (electroosmosis flow) 沿著液滴表面做反向移動。這兩者的流動方向相反，在液滴表面是無法直接接觸的，也就在此形成了無限大的剪切應力，內部渦流與外部電滲透流之間相應而生一順時針的外部渦流以調節兩者，來平衡旋轉方向。產生外部渦流需要消耗液滴動能，導致液滴泳動度下降，這也就是為什麼液滴會跑得比硬球慢的原因，液滴內外黏度比越小，其轉動慣性越小，越容易被旋轉，因此這個現象就越明顯，造成泳動度越慢。

由上述說明可知，液滴在泳動過程中，會同時有額外的電驅動力與外部電滲流之間作競爭。若是額外的電驅動力主導時，會使得液滴內外表面均產生渦流；反之，若是外部電滲流主導時，則只會在液滴內部產生渦流。可以

doi:10.6342/NTU202102907

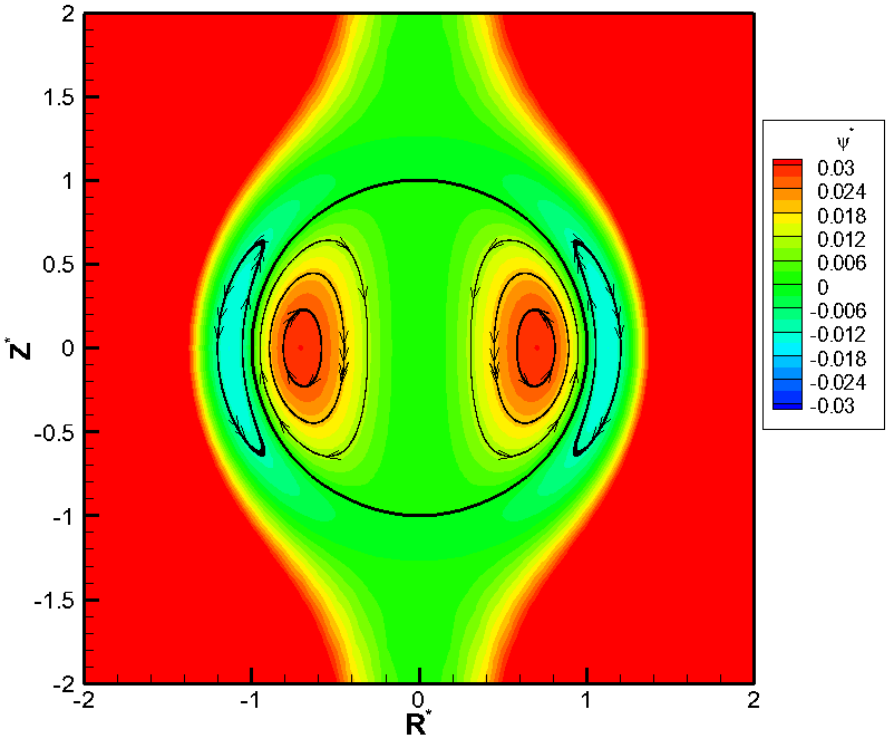
推測，只要液滴有 spinning motion，表面有 Maxwell stress 時就會產生渦流。值得一提的是，渦流是由液滴表面發動的，不是由外面電解質所擠壓，因此這個力不會造成液滴破掉。

圖 3-5-1 (B) 的外部渦流較圖 3-5-1 (A) 的弱，消耗的動能少，液滴泳動度也就較大。圖 3-5-1 (C) 為 $\sigma_H = 100$ 內外黏度比相當高的液滴，亦即為硬球的條件。此時，因為粒子表面不會移動，因此並不會產生渦流，也就不會消耗額外的動能。在 Wuzhang 等人 2015 年的研究當中，也有在實驗觀察中發現液滴表面外部渦流的存在 [123]。

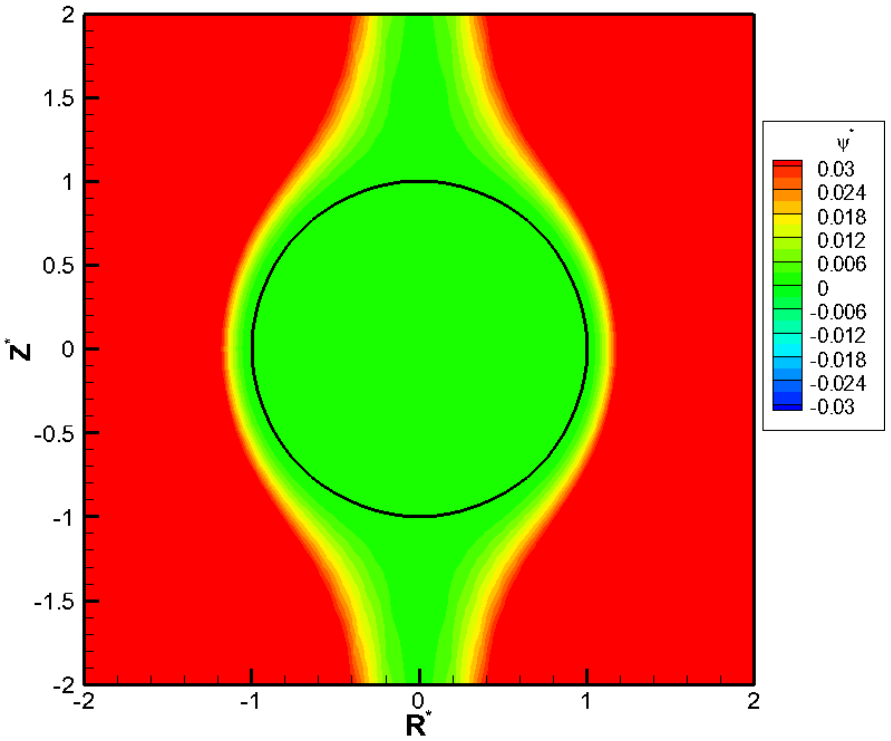


(A)

doi:10.6342/NTU202102907



(B)



(C)

圖 3-5-1 流場圖。粒子表面電位 $\phi_r = 1$ ，電雙層厚度 $\kappa a = 1$，內外黏度比：(A) $\sigma_H = 0.01$；(B) $\sigma_H = 0.5$；(C) $\sigma_H = 100$

doi:10.6342/NTU202102907

3-6 內外黏度比 (σ_H) 對電泳動度之影響

本研究所探討的介電液滴內外黏度比包含 $\sigma_H = 0.01$ 至 $\sigma_H = 100$ 五個數量級。從氣泡（$\sigma_H = 0.01$）至液體液滴至硬球（$\sigma_H = 100$）皆為本研究模擬的涵蓋範圍。隨著介電液滴之內外黏度比逐漸上升，介電液滴的表現會越像硬球。當介電液滴的內外黏度比相同時的結果會介於氣泡與硬球之間。本研究以 $\sigma_H = 0.01, 0.1, 1, 10, 100$ 為代表值，描繪出不同內外黏度比之介電液滴的巨觀輪廓，若對特定粒子之內外黏度比參數有興趣，亦可輸入其值至程式之中做單獨案例的研究。

由圖 3-6-1 可以觀察到，對於內外黏度比較小（$\sigma_H < 1$）的介電液滴來說，液滴的泳動度會隨著 κa 增加而下降；相反地，對於內外黏度比較大（$\sigma_H > 1$）的介電液滴來說，液滴的泳動度會隨著 κa 增加而增加，且 κa 越大影響越顯著。

推測可能的原因為，當電雙層厚度較薄，亦即 κa 較大時，會有更多的反離子凝聚至粒子表面附著，進而導致更強的電滲流來對抗液滴原本的運動。如同 3-5 小節所述，液滴的內外黏度比越小，其慣性越小，因此越容易受外界影響，在現在這個案例來說，是造成減速的結果產生。

doi:10.6342/NTU202102907

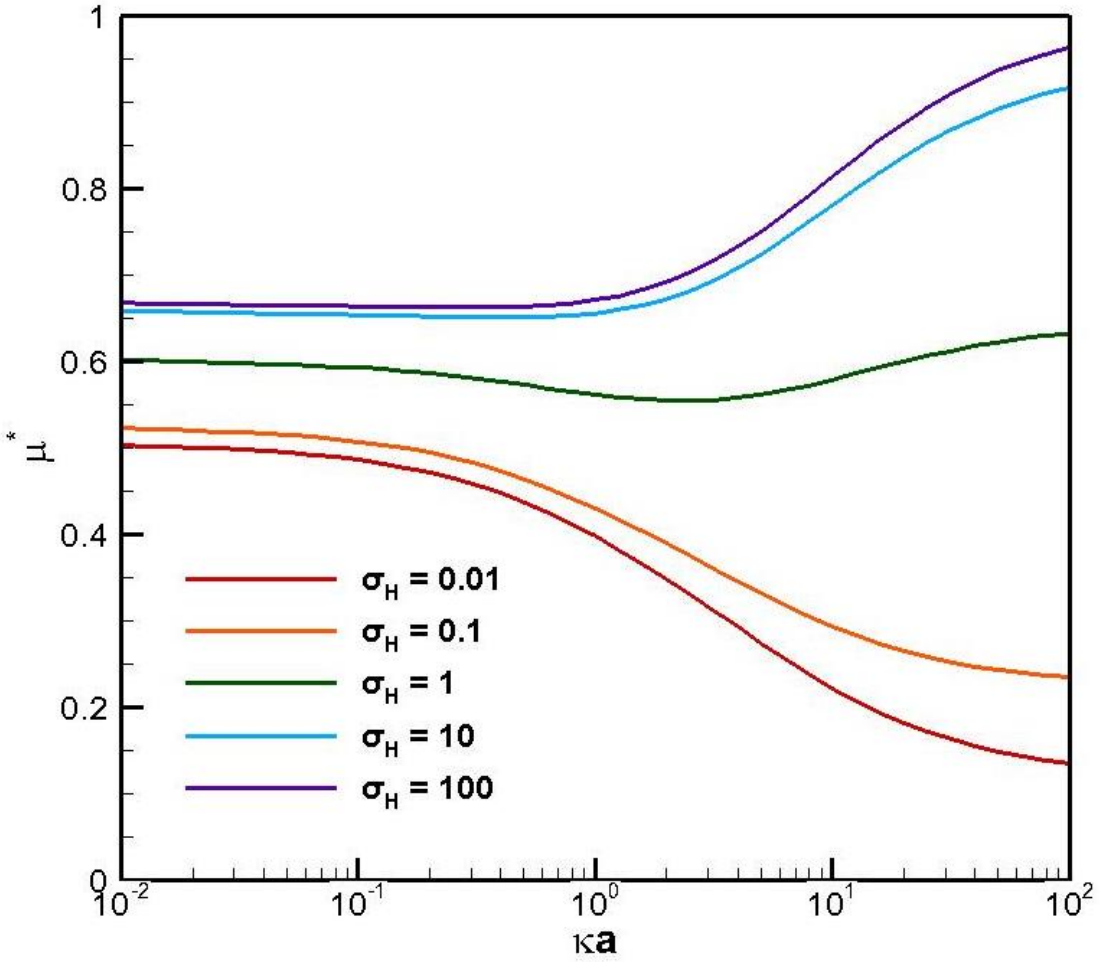


圖 3-6-1 無因次泳動度 (μ^*) 對電雙層厚度 (κa) 作圖，在不同內外黏度比 (σ_H) 之下， $\phi_r = 1$

doi:10.6342/NTU202102907

3-7 表面電位 (ϕ_r) 對電泳動度之影響

3-7 節欲討論表面電位 (ϕ_r) 對電泳動度的影響，我們以 κa 為橫軸，選取 $\phi_r = 1, 2, 3, 4, 5$ 對電泳動度作圖，結果如圖 3-7-1 所示。接著，將 $\kappa a = 1$，不同表面電位之下的電泳動度值製成表 3-7-1。由表格中電泳動度為 $\phi_r = 1$ 時的倍數可以看出來在這個 κa 時，電泳動度大約正比於表面電位。表面電位越高，庫倫靜電力越強，電雙層內部的反離子越多，極化效應越明顯；另一方面，表面電位越高，電驅動力越大，最終之電泳動度是兩者消長的結果。

κa 大起來時，電泳動度不會只是線性正比於 ϕ_r，如同 3-4 節所述，這是因為二維高斯定理，介電液滴的表面電荷密度與表面電位之可以進行轉換，轉換公式如下：

$$\sigma^* = -\frac{d\phi_e^*}{dr^*}$$

註：液滴之帶電條件是指泳動行為前之原始條件，故在此處 $\phi_e^* = \phi_r$。
在電雙層很薄時，若欲維持介電液滴相同的表面電位，事實上其表面電荷值是急遽上升的（視為不同顆帶電條件的介電液滴被放在一起比較）。因此，形成的電驅動力亦大幅提升。

doi:10.6342/NTU202102907

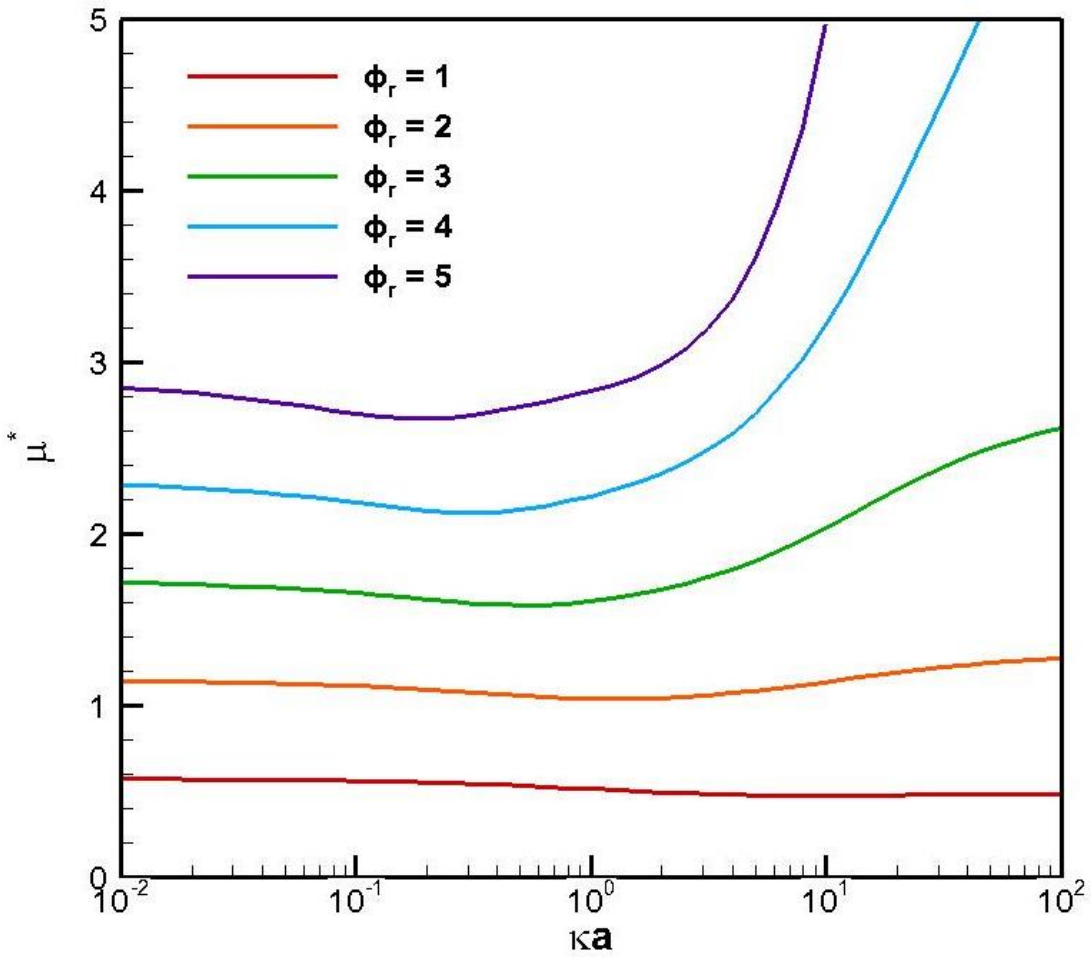


圖 3-7-1 無因次泳動度 (μ^*) 對電雙層厚度 (κa) 作圖，在不同表面電位 (ϕ_r) 之下， $\sigma_H = 0.5$

表面電位 (ϕ_r)	1	2	3	4	5
泳動度	0.514	1.041	1.606	2.219	2.829
為 $\phi_r = 1$ 時的幾倍	1	2.03	3.12	4.32	5.50

表 3-7-1 在 $\kappa a = 1$，不同表面電位之下的電泳動度值

doi:10.6342/NTU202102907

3-8 電雙層厚度 (κa) 對電泳動度之影響

一般來說，我們將 $\phi_r = 3$ 視為帶高電量的膠體粒子，從圖 3-8-1 可以觀察到，粒子泳動度與內外黏度比的關係隨著 κa 由小到大區分成了三個區間，時而液滴較硬球跑得快，時而硬球跑得比液滴快，以下我們會就不同區間的現象一一做說明：

(1) $\kappa a < 4.1$ 或 $\kappa a > 10.7$

在 $\kappa a < 4.1$ 或 $\kappa a > 10.7$ 的區間，都是液滴內外黏度比越大，粒子跑得越快，亦即硬球跑得較液滴快。液滴表面附近產生外部渦流，內部為逆時針渦流，如圖 3-8-2 (A) 所示。

(2) $4.1 < \kappa a < 10.7$

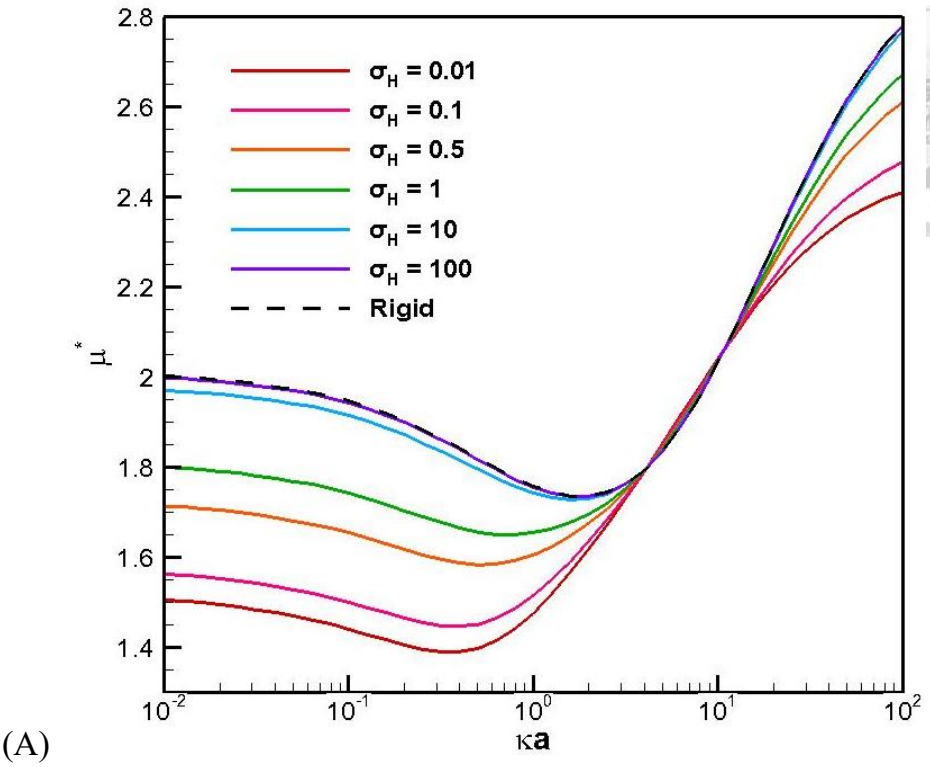
在 $4.1 < \kappa a < 10.7$ 的範圍中，液滴的泳動度會比硬球快。液滴表面附近不會產生外部渦流，內部為順時針渦流，如圖 3-8-2 (B) 所示。

(3) 臨界點，$\kappa a = 4.1$ 和 10.7

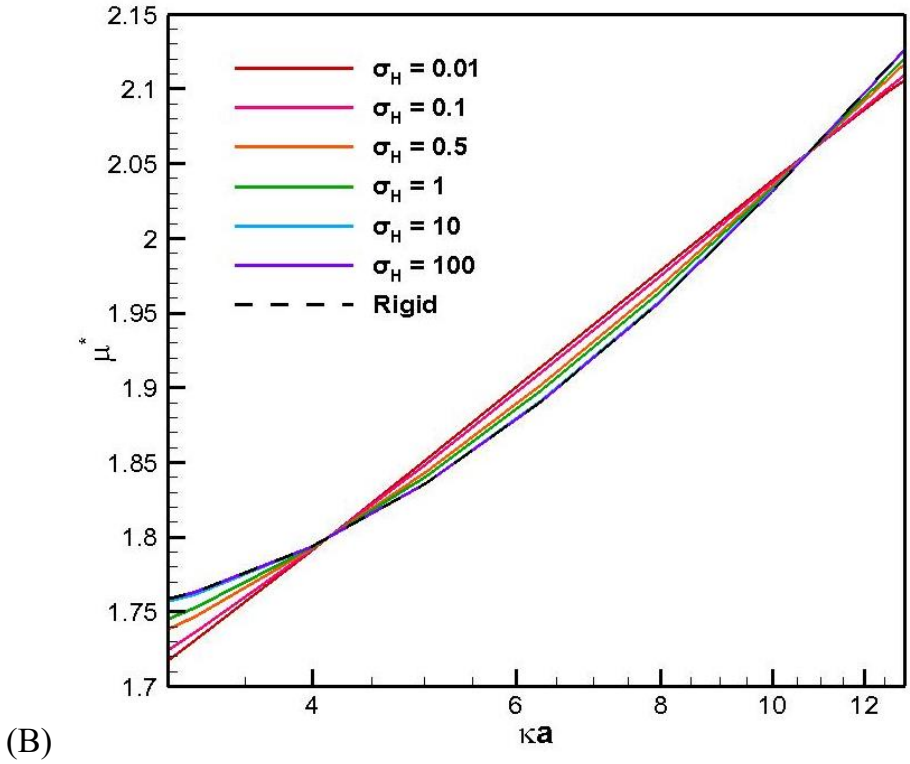
在 $\kappa a = 4.1, 10.7$ 這兩個臨界點，泳動度皆不受內外粘度比所影響，液滴內部液體不會流動，表面也不會滑移，表現得就像硬球一樣，如圖 3-8-2 (C) 所示。

另一方面，內外黏度比大的液滴，或是硬球粒子，在 $\kappa a = 3$ 左右出現了局部極小值，這是因為極化效應在這個區間最為顯著，因而拖慢了粒子的泳動度。

doi:10.6342/NTU202102907



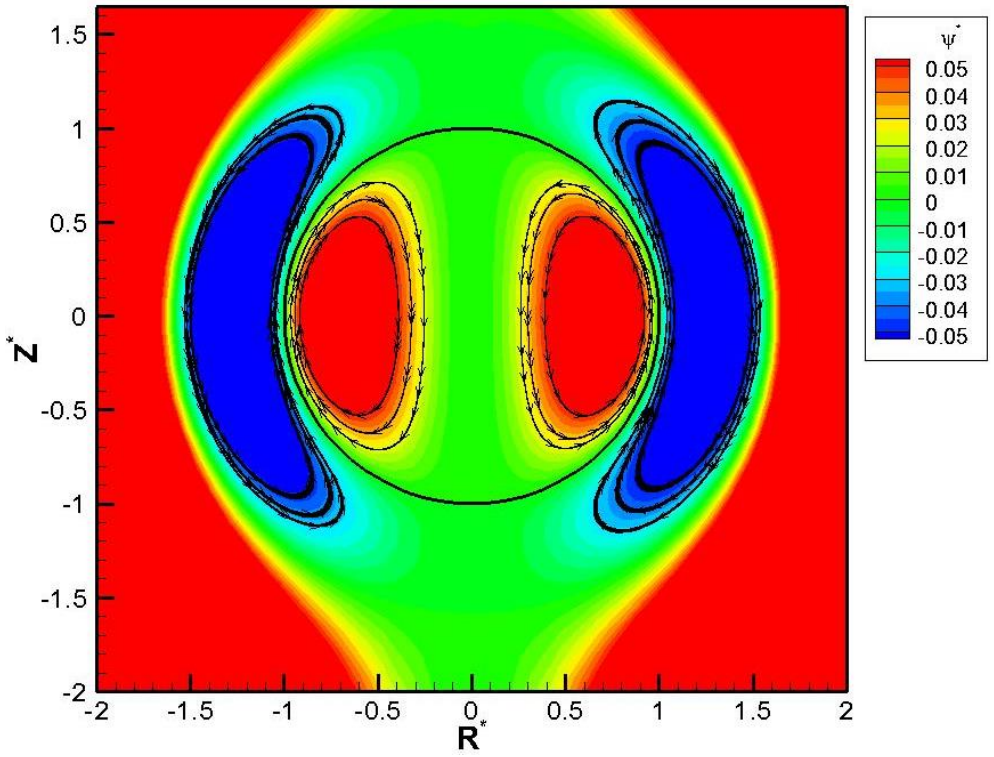
(A)



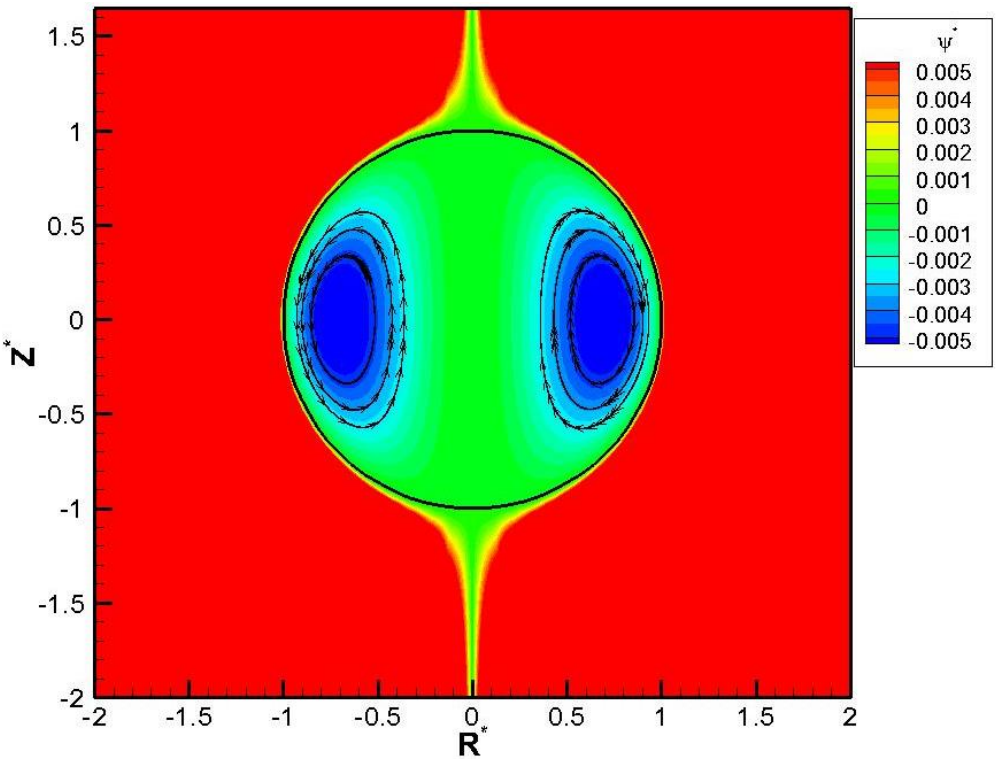
(B)

圖 3-8-1 無因次泳動度 (μ^*) 對電雙層厚度 (κa) 作圖，在不同內外黏度比 (σ_H) 之下， $\phi_r = 3$：(A) 全貌；(B) 放大版

doi:10.6342/NTU202102907

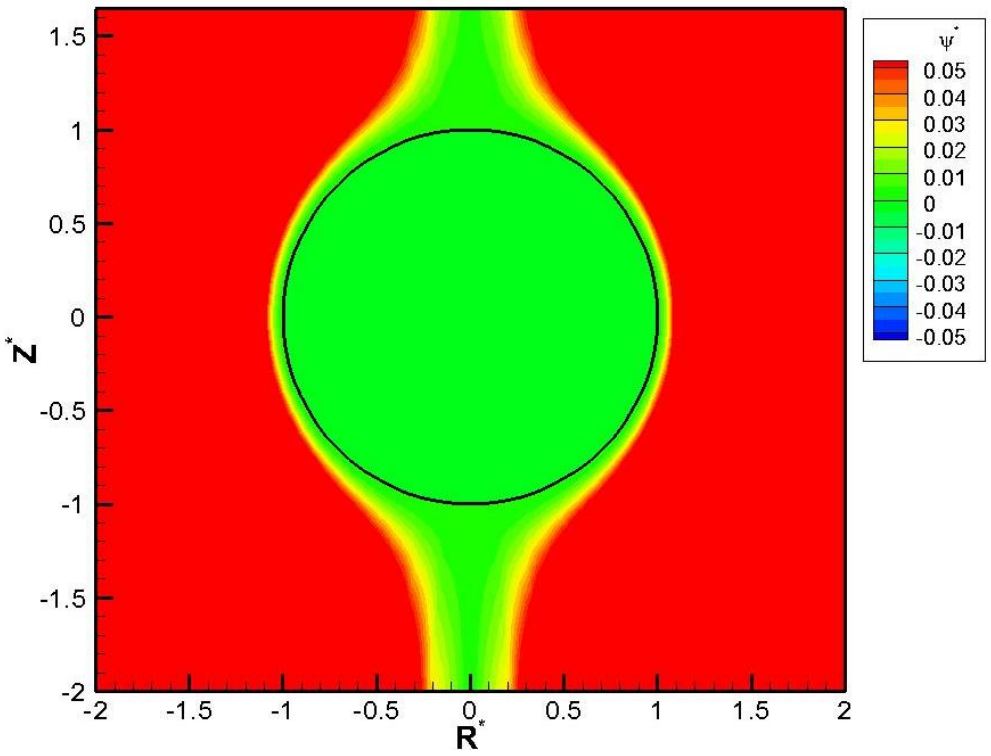


(A)



(B)

doi:10.6342/NTU202102907

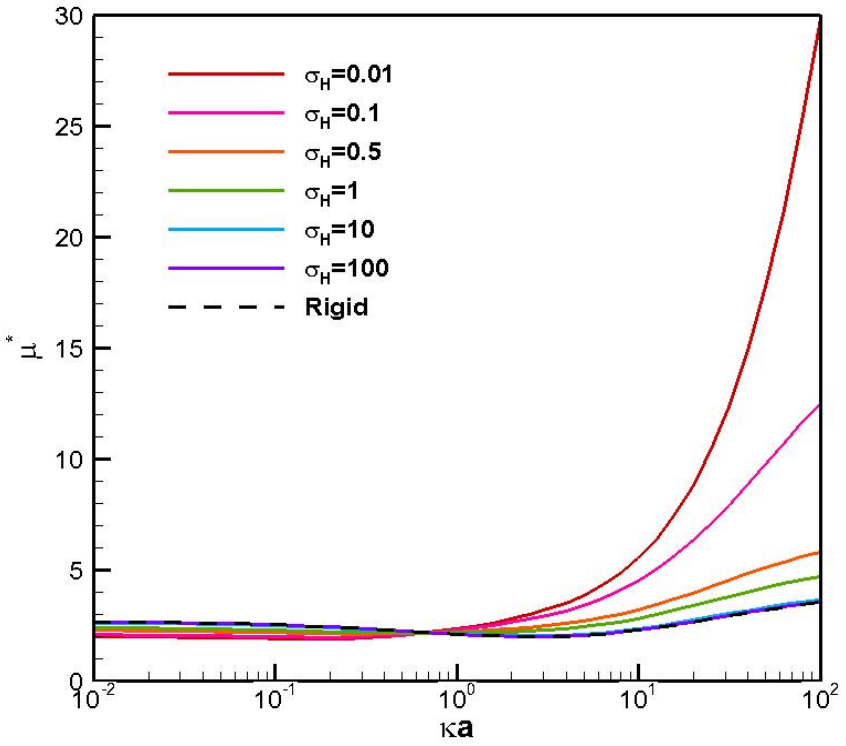


(C)

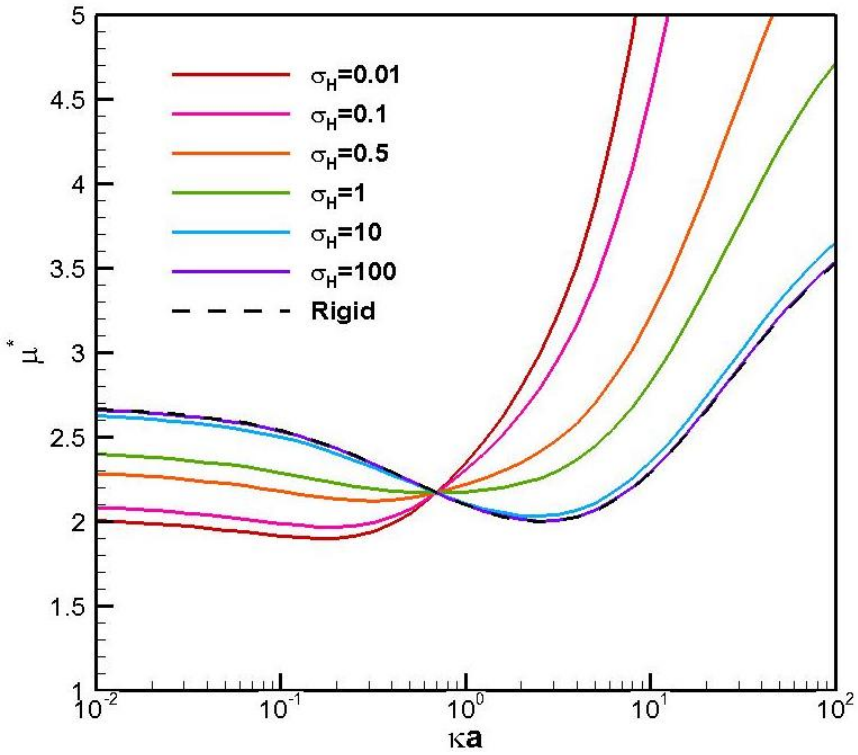
圖 3-8-2 流場圖。粒子表面電位 $\phi_r = 3$ ，內外黏度比 $\sigma_H = 0.01$，電雙層厚度：(A) $\kappa a = 0.1$；(B) $\kappa a = 7.1$；(C) $\kappa a = 4.1$

讓我們將粒子帶電量拉高至 $\phi_r = 4$，由圖 3-8-3 可以看出，不像 $\phi_r = 3$ 時有兩個臨界點，出現兩次趨勢反轉，$\phi_r = 4$ 時只有一個臨界點位於 $\kappa a = 0.7$ 左右。同樣地，在臨界點的條件下，液滴泳動度不受內外黏度比影響，液滴內外皆無渦流，如圖 3-8-4 (A) 所示。在 $\kappa a < 0.7$ 的區間，硬球跑得較液滴快，抑或是說內外黏度比越大，泳動度越大。情形如同前面章節所論述的，此時液滴內部逆時針渦流，並產生一反向之外部渦流作為與電滲流的平衡，如圖 3-8-4 (B) 所示。$\kappa a > 0.7$ 的區間，液滴跑得較硬球快，抑或是說內外黏度比越大，泳動度越小。此時只有液滴內部有順時針渦流，如圖 3-8-4 (C) 所示。

doi:10.6342/NTU202102907



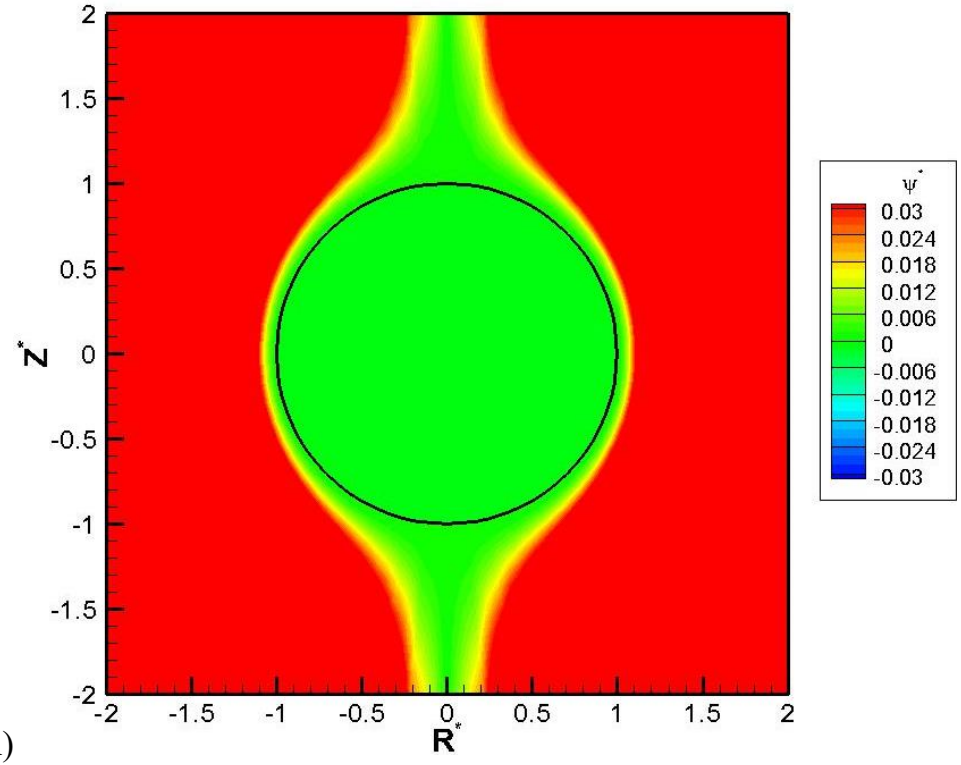
(A)



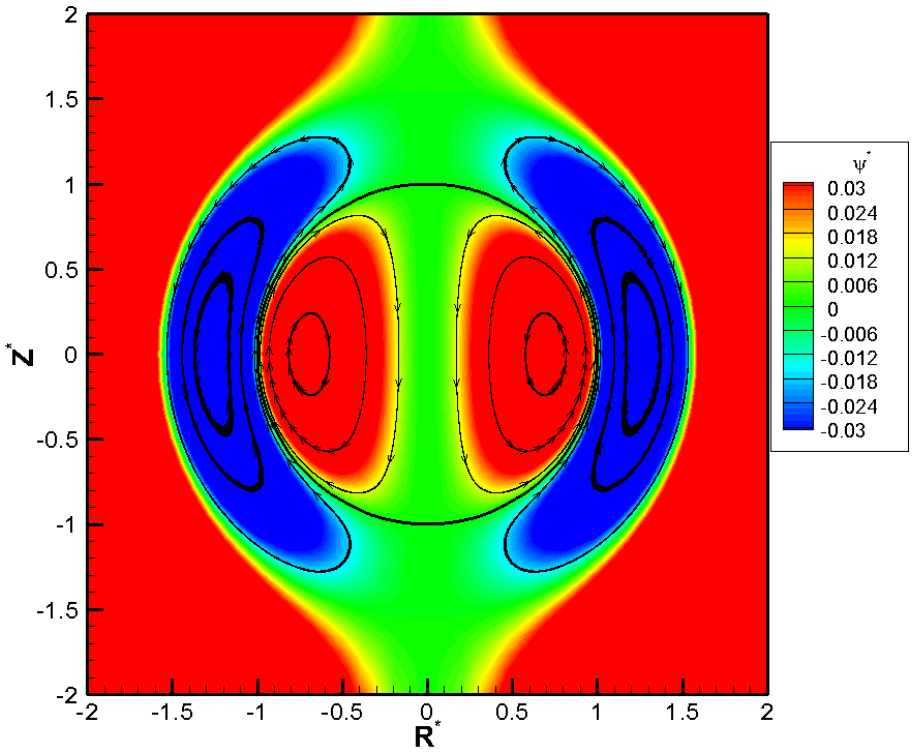
(B)

圖 3-8-3 無因次泳動度 (μ^*) 對電雙層厚度 (κa) 作圖，在不同內外黏度比 (σ_H) 之下， $\phi_r = 4$：(A) 全貌；(B) 放大版

doi:10.6342/NTU202102907

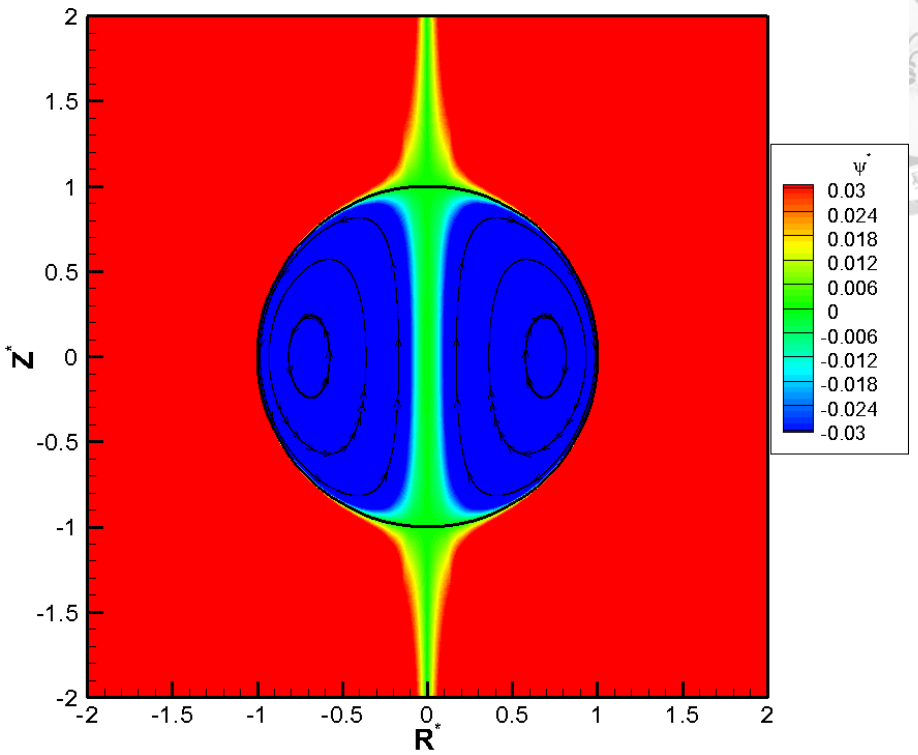


(A)



(B)

doi:10.6342/NTU202102907



(C)

圖 3-8-4 流場圖。粒子表面電位 $\phi_r = 4$ ，內外黏度比 $\sigma_H = 0.01$，電雙層厚度：(A) κa = 0.7；(B) κa = 0.1；(C) κa = 10.0

最後，將粒子帶電量再度提高至 $\phi_r = 5$，如圖 3-8-5 所示，情況和 $\phi_r = 4$ 時相似，都是只有一個臨界點，在臨界點前後，泳動度與內外黏度比的關係趨勢相反，這邊就不再贅述一遍。介電液滴在泳動時，自旋運動和週遭流體的電滲流處於競爭狀態，帶電量不同時，兩力對抗的情況亦不同，造成臨界點數量不一。處於臨界點時，視為過渡期，兩力不相上下。

doi:10.6342/NTU202102907

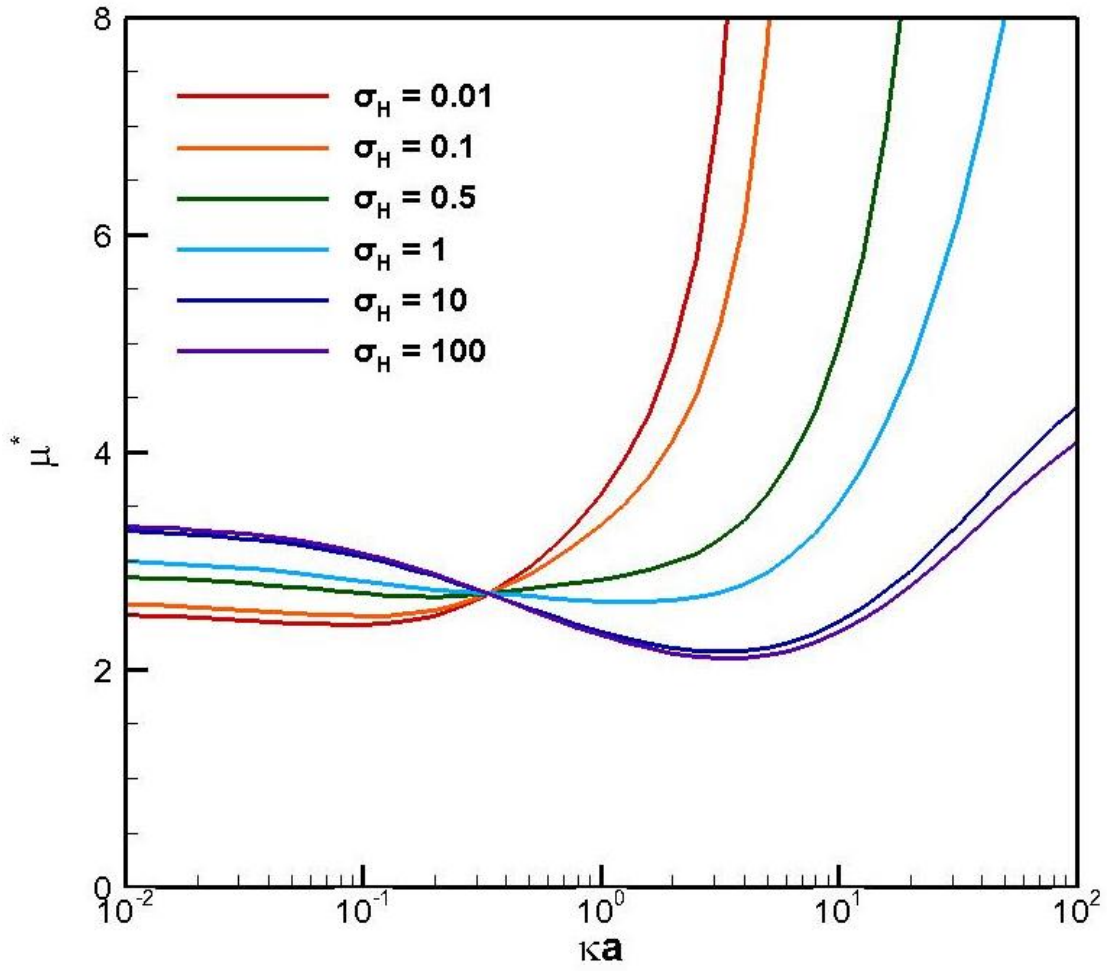


圖 3-8-5 無因次泳動度 (μ^*) 對電雙層厚度 (κa) 作圖，在不同內外黏度比 (σ_H) 之下， $\phi_r = 5$

doi:10.6342/NTU202102907

3-9 結論

(1) 本研究可適用於任意表面電位、電雙層厚度以及內外黏度比之介電液滴電泳。

(2) 當液滴帶低電量 ($\phi_r = 1, 2$) 時，液滴內外黏度比越大，粒子泳動度越大，因此硬球跑得較液滴快速。這種情況是源於液滴額外切線電驅動力與電滲流之交互作用，使液滴產生一外部渦流來平衡兩力。液滴內外黏度比越小，轉動慣性越小，越容易被旋轉，耗費動能，因此泳動度下降。

(3) 當液滴帶高電量 ($\phi_r = 3$) 時，可以觀察到有兩個 κa 的臨界點。在臨界點上，液滴內外都不會有渦流產生，泳動度與內外黏度比無關。通過一次臨界點，液滴內部渦流的轉向會改變一次。

(4) 當液滴帶超高電量 ($\phi_r = 4, 5$) 時，僅存在一個臨界點的 κa。在臨界點之前，液滴內部為逆時針旋轉渦流，並在液滴表面附近存在順時針旋轉之外部渦流，硬球跑得較液滴快；反之，在臨界點之後，液滴內部為順時針旋轉渦流，且沒有外部渦流存在，液滴跑得較硬球快。

doi:10.6342/NTU202102907

第四章 結果與討論-介電液滴之擴散泳現象探討

4-1 系統描述

本章探討介電液滴於懸浮溶液中之擴散泳現象，藉由理論數值分析的方式來模擬此系統，適用於任意表面電荷密度、電雙層厚度與內外黏度比，希望可將研究結果應用於實務上之擴散泳實驗操作。首先 4-1 節會先論述系統。接著， 4-2 節進行理論分析，帶出本研究所使用之電動力學方程組、邊界條件和處理手法。最後 4-3 與 4-4 節進行結果與討論。圖 4-1-1 為系統圖， a 為液滴半徑。粒子沿濃度場 (∇n_∞) 方向以 U 的速度前進，粒子的擴散泳動度為 $\mu = \frac{U}{\nabla n_\infty}$。

本研究對此系統的基本假設為：

(1) 液滴內部不帶電，表面均勻帶電，且在運動時維持一固定表面電荷。

(2) 液滴在泳動過程中維持球形，且液滴外膜的厚度可忽略。

(3) 流體為不可壓縮的牛頓流體，流體的黏度、密度和離子的擴散係數皆為定值，且與純流體之值相同。

(4) 流體處於緩流狀態 (creeping flow)，因而系統為擬穩態(quasi-steady state)。

(5) 弱外加濃度場，濃度場的強度遠低於粒子本身攜帶電荷在粒子附近電雙層內所建立的特徵電場 (intrinsic electric field)。系統狀態可線性拆解為未施加濃度場時的平衡態加上施加濃度場後所產生的擾動態。

doi:10.6342/NTU202102907

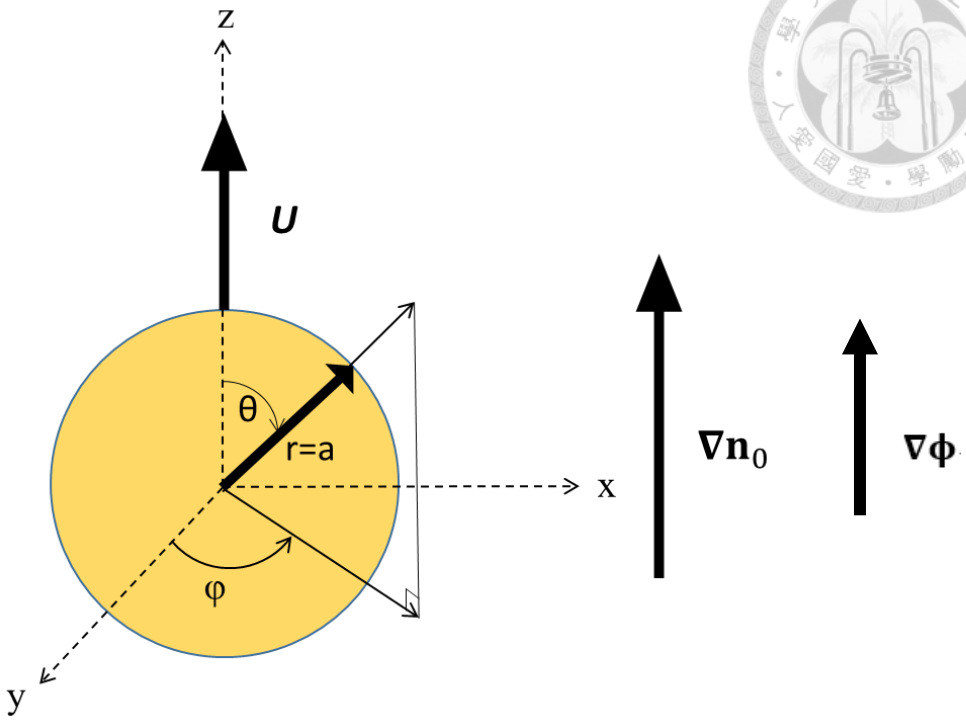


圖 4-1-1 介電液滴擴散泳現象之系統示意圖

doi:10.6342/NTU202102907

4-2 理論分析

4-2-1 電動力學方程組

帶電膠體粒子於電解質溶液中運動同時受到電力、離子濃度以及流場的影響。電動力學方程組（Standard Electrokinetic Equations）同時考量了此三個物理量，並計算彼此之間相互的影響。電動力學方程組包含：電位方程式、離子守恆式以及動量方程式。液滴內部的電場和流場使用解析解，並把結果結合到邊界條件一併帶入電動力學方程組之中求解泳動度

電位方程式

假設電解質溶液的介電係數，ε_m 為常數，藉由高斯散度定律可得著名的泊松（Poisson）方程式：

$$\nabla^2\phi = -\frac{\rho}{\varepsilon_m} \tag{4-2-1}$$

其中，∇ 為對應座標下之微分運算子、ϕ 為電位（electric potential）以及 ρ 為空間電荷密度（space charge density），公式如下：

$$\rho = \sum_{j=1}^{N} z_j e n_j \tag{4-2-2}$$

其中，n_j 和 z_j 分別為物質 j 之濃度（數量）和價數，e 為基本電荷，N 為電解質溶液總離子種類之數量，在二元溶液中為 2。

doi:10.6342/NTU202102907

離子守恆式

離子濃度的變化可以藉由離子守恆式詮釋。本研究系統中並不會發生任何化學反應，且在擬穩態離子分佈不隨時間變化，離子守恆式可以表示為：

$$\nabla \cdot \mathbf{f_j} = 0 \tag{4-2-3}$$

離子通量也就是離子濃度的變化來自於外加濃度梯度誘發出的擴散現象、電位差造成的離子移動，以及整體流體流動拖曳離子。假設離子在電解質溶液中擴散係數 D_j，於定溫下視為常數。則通量可進一步由保留對流項之完整能斯特-普朗克（Nernst-Planck）方程式表示成：

$$\mathbf{f_j} = -D_j\left(\nabla n_j + \frac{z_j e}{k_B T} n_j \nabla \phi\right) + n_j \mathbf{v} \tag{4-2-4}$$

其中， $\mathbf{f_j}$ 第 j 種物質之莫耳通量，$\mathbf{v}$ 為流體相對於粒子移動速度的流速，k_B 為波茲曼常數（Boltzmann constant），以及 T 為絕對溫度。上式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。

doi:10.6342/NTU202102907

流場方程式

本研究採用移動座標來詮釋流場的影響，也就是將座標中心定在粒子中心，即粒子不動而流體動的方式，以簡化計算。系統中討論的粒子粒徑極小，因而雷諾數（Re）極小，系統可以假設擬穩態且為緩流（creeping flow）來描述流體。流體的連續方程式與動量方程式分別為：

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = \mathbf{0} \tag{4-2-5}$$

$$\eta_m \nabla^2 \mathbf{v} - \nabla P - \rho \nabla \phi = 0 \tag{4-2-6}$$

$$\eta_D \nabla^2 \mathbf{v_I} - \nabla P_I = 0 \tag{4-2-7}$$

其中，足標 m、D、I 分別表示溶液、液滴以及內部。P 為壓力，σ_H 為介電液滴之內外黏度比，定義為 $\frac{\eta_D}{\eta_m}$，η_D 為液滴黏度，以及 η_m 為溶液黏度。式（4-2-6）為一般的 Stokes 方程式加上 $-\rho\nabla\phi$ ，用以表示介電液滴外部電解質溶液之離子造成的電力項。式（4-2-7）為一般的 Stokes 方程式，用來描述介電液滴內部的情況。

為了方便計算，這邊引入流線函數 ψ，來避免連續方程式迭代及簡化未知數之數量的問題，流線函數定義為：

$$\mathbf{v} = \frac{1}{r \sin\theta} \mathbf{i_\varphi} \times \nabla\psi = -\frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial\psi}{\partial\theta} \mathbf{i_r} + \frac{1}{r \sin\theta} \frac{\partial\psi}{\partial r} \mathbf{i_\theta} \tag{4-2-8}$$

其中，$\mathbf{i_r}$、$\mathbf{i_\theta}$ 和 $\mathbf{i_\varphi}$ 分別為 r、θ 和 φ 方向之單位向量。引入流線函數來處理旋轉體的流體力學問題是很常見的方法，其優點是它為純量式、不必直接解壓力場，減少待解方程式數目；缺點是原先的二次微分式會變為四次微分式，必須給定更多邊界條件才能求解。

doi:10.6342/NTU202102907

4-2-2 平衡態與擾動態

有了電動力學方程組後，便可以進行求解。然而，各變數之間嚴重耦合且方程組中存在許多非線性變數，非常難以處理。因此在求解電動力學方程組時，多數學者常藉由擾動法（perturbation method）將參數對外加場展開來簡化問題。

在弱外加場的條件之下，根據 O'Brien 和 White [73] 的方法可以將電位和離子濃度展開成：

$$\phi = \phi_e + \delta\phi \tag{4-2-9}$$

$$n_j = n_{je} + \delta n_j \tag{4-2-10}$$

其中，足標 e 表示代表沒有外加濃度場時候的平衡態下參數的數值，在參數前加上 δ 則為施加外加場後與原平衡態之差值，亦即擾動態。

為了方便計算，進一步引入參數 g_j 取代 δn_j，定義式如下：

$$n_j = n_{j0}\exp[-\frac{z_j e}{k_B T}(\phi_e + \delta\phi + g_j)] \tag{4-2-11}$$

g_j 之物理意義乃指因離子雲擾動而產生的偏離對稱波茲曼對稱分布（$\phi = \phi_e + \delta\phi$）預測以外之額外電位變化，所以可視為不對稱的離子雲極化效應代表項。

根據擾動法，我們可以將 4-2-1 章節的電動力學方程組，改寫為：

doi:10.6342/NTU202102907

$$\nabla^2\phi_e = -\sum_{j=1}^{2}\frac{z_j e n_{j0}}{\varepsilon_m}\exp\left(-\frac{z_j e\phi_e}{k_B T}\right) \quad (4\text{-}2\text{-}12)$$

$$\nabla^2\phi_{e_I} = 0 \quad (4\text{-}2\text{-}13)$$

$$\nabla^2\delta\phi = \sum_{j=1}^{2}\frac{(z_j e)^2}{\varepsilon_m k_B T} n_{je}\left(\delta\phi + g_j\right) \quad (4\text{-}2\text{-}14)$$

$$\nabla^2\delta\phi_I = 0 \quad (4\text{-}2\text{-}15)$$

$$\nabla^2 g_j - \frac{z_j e}{k_B T}\boldsymbol{\nabla}\phi_e\cdot\boldsymbol{\nabla}g_j - \frac{1}{D_j}\boldsymbol{\nabla}\phi_e\cdot\mathbf{v} = 0 \quad (4\text{-}2\text{-}16)$$

$$E^4\psi = \frac{\sin\theta}{\eta_m}\left(\sum_{j=1}^{2}\frac{(z_j e)^2}{k_B T} n_{je}\frac{d\phi_e}{dr}\frac{\partial g_j}{\partial\theta}\right) \quad (4\text{-}2\text{-}17)$$

$$E^4\psi_I = 0 \quad (4\text{-}2\text{-}18)$$

其中，定義運算子 $E^4\psi = E^2(E^2\psi)$ 和 $E^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}\right) + \frac{\sin\theta}{r^2}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\right)$。

doi:10.6342/NTU202102907

4-2-3 邊界條件

液滴表面（r = a）

假設介電液滴具有離子不可穿透性、定表面電位（如式 4-2-19 所示）、液滴表面為可滑移的、液滴之介電常數小於電解質溶液，以及所有變數在液滴界面內外皆為連續。我們可以得到在液滴表面的邊界條件為：

$$\frac{d\phi_e}{dr} = -\sigma \tag{4-2-19}$$

$$\left.\frac{d\delta\phi}{dr}\right|_{r=a} = 0 \tag{4-2-20}$$

$$\frac{dg_1}{dr} = 0 \tag{4-2-21}$$

$$\frac{dg_2}{dr} = 0 \tag{4-2-22}$$

$$\left.\frac{\partial\psi}{\partial r}\right|_{r=a^+} = \left.\frac{\partial\psi_I}{\partial r}\right|_{r=a^-} \tag{4-2-23}$$

$$(\tau^{N}_{r\theta} + \tau^{M}_{r\theta})|_{r=a^+} = (\tau^{N}_{r\theta I} + \tau^{M}_{r\theta I})|_{r=a^-} \tag{4-2-24}$$

式（4-2-24）採用 Rybczynski-Hadamard 條件，表示液滴所受之剪應力。$\tau^{N}_{r\theta}$ 表示流體阻力項；$\tau^{M}_{r\theta}$ 表示 Maxwell 電力項，定義為：$\boldsymbol{\tau}^{\mathbf{M}} = \varepsilon\left[\nabla\phi\nabla\phi - \frac{1}{2}(\nabla\phi\cdot\nabla\phi)\mathbf{I}\right]$。其中，$\mathbf{I}$ 表示單位張量。

另外，液滴之內部流場以解析解取代之，表示為：

$$\left[\frac{d^2\psi}{dr^2} - (3\sigma_H + 2)\frac{d\psi}{dr} + \left(-\frac{d\phi_e}{dr}\right)\delta\phi\right]_{r=a^+} = 0 \tag{4-2-25}$$

doi:10.6342/NTU202102907

無窮遠處（$r \to \infty$）

在無窮遠處，恆定的外加濃度場 ∇C 被施加到系統之中。假設電解質溶液以速度 U 向下移動（相對於介電液滴），以介電液滴中心為座標原點，可以得到以下邊界條件。

設定無窮遠處為平衡電位的參考零點；且當介電液滴靜止時，在沒有施加外加濃度場之前，在無窮遠處沒有外加濃度場：

$$\phi_e = 0 \tag{4-2-26}$$

$$\frac{d\phi_e}{dr} = 0 \tag{4-2-27}$$

無窮遠處不受粒子影響，因此擾動電位等同於外加濃度場；且離子濃度等同於巨觀離子濃度（bulk），亦即擾動濃度為零：

$$\delta\phi = -\beta(\nabla C) r \cos\theta \tag{4-2-28}$$

$$g_1 = (\beta - 1)(\nabla C) r \cos\theta \tag{4-2-29a}$$

$$g_2 = (\beta + 1)(\nabla C) r \cos\theta \tag{4-2-29b}$$

其中，$\beta = \frac{D_1 - D_2}{D_1 + D_1}$ 為陰陽離子之擴散係數差。當陰離子擴散速度較陽離子快時，$\beta < 0$；反之，則 $\beta > 0$。本研究以 KCl 溶液和 NaCl 溶液作為研究對象。KCl 溶液的陰陽離子擴散速度幾乎相等，算出來的 β 值為 -0.02，在模擬中作為 $\beta = 0$ 的例子。而 NaCl 溶液是人體中佔比最高的電解質溶液，在生化應用上經常使用，其 $\beta = -0.208$。

doi:10.6342/NTU202102907

無窮遠處流體本因處於靜止狀態，但本研究藉由移動座標觀點描述流體狀態，因此於無窮遠處會出現一流體相對於粒子之速度，在此以流線函數表示之：

$$\psi = \frac{1}{2} U r^2 \sin^2\theta \tag{4-2-30}$$

計算上，無窮遠處的處理手法為取一個與介電液滴足夠遠的距離，$r = r_0^*$ 來描述，式 (4-2-28) 至 (4-2-30) 可以改寫為：

$$\frac{\partial \delta\phi}{\partial r} + 2\frac{\delta\phi}{r} + 3\beta(\nabla C)\cos\theta = 0 \tag{4-2-31}$$

$$\frac{\partial g_j}{\partial r} + 2\frac{g_j}{r} - 3\beta(\nabla C)\cos\theta = 0 \tag{4-2-32}$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r} - \frac{\psi}{r^2} = \frac{3}{2}U\sin^2\theta \tag{4-2-33}$$

$$\frac{\partial^3\psi}{\partial r^3} - \frac{3}{r^2}\frac{\partial\psi}{\partial r} + \frac{3}{r^3}\psi = -\frac{3}{2}\frac{U}{r}\sin^2\theta \tag{4-2-34}$$

doi:10.6342/NTU202102907

4-2-4 無因次化特徵值

在電解質溶液中，本研究透過下列特徵值進行無因次化：

特徵長度：介電液滴的半徑 a

特徵電位：熱電位 $\phi_0 = \frac{k_B T}{z_1 e}$ ，在 25°C 下且 $z_l = 1$ 時，為 25.69 mV

特徵濃度：陽離子 bulk 濃度 n_{10}

特徵速度：$v_0 = \frac{\varepsilon_m}{\eta_m a}(\frac{k_B T}{z_1 e})^2$.

根據上述特徵值，系統各參數的無因次化為：

徑向位置：$r^* \equiv \frac{r}{a}$

離子濃度：$n_j^* \equiv \frac{n_j}{n_{10}}$

濃度：$C^* \equiv \frac{C}{C_0}$

流線函數：$\psi^* \equiv \frac{\psi}{v_0 a^2}$

介電液滴內外黏度比：$\sigma_H \equiv \frac{\eta_D}{\eta_m}$

平衡電位：$\phi_e^* \equiv \frac{\phi_e}{\phi_0}$

擾動電位：$\delta\phi^* \equiv \frac{\delta\phi}{\phi_0}$

離子濃度擾動位能：$g_j^* \equiv \frac{g_j}{\phi_0}$

表面電位：$\phi_r \equiv \frac{\zeta}{\phi_0}$

Péclet number：$Pe_j = \frac{v_0 a}{D_j}$

速度：$v^* \equiv \frac{v}{v_0}$

doi:10.6342/NTU202102907

電雙層厚度：$\kappa^{-1} \equiv \sqrt{\frac{\varepsilon_m k_B T}{\sum_{j=1}^{2} n_{j0}(ez_j)^2}}$

4-2-5 一維化

由於在球座標之單一系統中，平衡電位具有球對稱的特性，故得到 $\phi_e^* = \phi_e^*(r^*)$。另外，透過觀察擾動變數的關係式，可以進一步將 $\delta\phi$、g_j 和 ψ 一維化假設為：

$$\delta\phi^*(r^*,\theta) = \Phi^*(r^*)\cos\theta \quad (4\text{-}2\text{-}35)$$

$$g_j^*(r^*,\theta) = G_j^*(r^*)\cos\theta \quad (4\text{-}2\text{-}36)$$

$$\psi^*(r^*,\theta) = \Psi^*(r^*)\sin^2\theta, \text{ and } \psi_I^*(r^*,\theta) = \Psi_I^*(r^*)\sin^2\theta \quad (4\text{-}2\text{-}37)$$

doi:10.6342/NTU202102907

4-2-6 無因次之一維化主控方程式及邊界條件

根據 4-2-4 章節無因次化和 4-2-5 章節一維化的方法，我們可以將主控方程式與邊界條件改寫為：

主控方程式

$$L^{*2}\phi_e^* = -\frac{(\kappa a)^2}{1+\alpha}[\exp(-\phi_e^*) - \exp(\alpha\phi_e^*)] \quad (4\text{-}2\text{-}38)$$

$$L^{*2}\Phi^* = \frac{(\kappa a)^2}{(1+\alpha)}[(\Phi^* + G_1^*)\exp(-\phi_e^*) + \alpha(\Phi^* + G_2^*)\exp(\alpha\phi_e^*)] \quad (4\text{-}2\text{-}39)$$

$$\nabla^{*2}{\Phi_I}^* = 0 \quad (4\text{-}2\text{-}40)$$

$$\nabla^{*2}G_1^* - \frac{d\phi_e^*}{dr^*}\frac{\partial G_1^*}{\partial r^*} + \frac{2Pe_1}{r^{*2}}\frac{d\phi_e^*}{dr^*}\Psi^* = 0 \quad (4\text{-}2\text{-}41)$$

$$\nabla^{*2}G_2^* + \alpha\frac{d\phi_e^*}{dr^*}\frac{\partial G_2^*}{\partial r^*} + \frac{2Pe_2}{r^{*2}}\frac{d\phi_e^*}{dr^*}\Psi^* = 0 \quad (4\text{-}2\text{-}42)$$

$$D^{*4}\Psi^* + \frac{(\kappa a)^2}{1+\alpha}[\exp(-\phi_e^*)G_1^* + \alpha\exp(\alpha\phi_e^*)G_2^*] = 0 \quad (4\text{-}2\text{-}43)$$

$$D^{*4}\Psi_I^* = 0 \quad (4\text{-}2\text{-}44)$$

定義運算子 $L^{*2} = \frac{d^2}{dr^{*2}} + \frac{2}{r^*}\frac{d}{dr^*} - \frac{2}{r^{*2}}$ 和 $D^{*4} = D^{*2}D^{*2} = (\frac{d^2}{dr^{*2}} - \frac{2}{r^{*2}})(\frac{d^2}{dr^{*2}} - \frac{2}{r^{*2}})$。

液滴表面（$r^* = 1$）

$$\frac{d\phi_e^*}{dr^*} = -\sigma^* \quad (4\text{-}2\text{-}45)$$

$$\left.\frac{d\Phi^*}{dr^*}\right|_{r^*=1^+} = 0 \quad (4\text{-}2\text{-}46)$$

doi:10.6342/NTU202102907

$$\frac{dG_1^*}{dr^*} = 0 \tag{4-2-47}$$

$$\frac{dG_2^*}{dr^*} = 0 \tag{4-2-48}$$

$$\left.\frac{\partial \Psi^*}{\partial r^*}\right|_{r^*=1^+} = \left.\frac{\partial \Psi_I^*}{\partial r^*}\right|_{r^*=1^-} \tag{4-2-49}$$

$$(\tau^{*N}_{r\theta} + \tau^{*M}_{r\theta})|_{r^*=1^+} = (\tau^{*N}_{r\theta I} + \tau^{*M}_{r\theta I})|_{r^*=1^-} \tag{4-2-50}$$

無窮遠處（$r^* \to \infty$）

$$\phi_e^* = 0 \tag{4-2-51}$$

$$\Phi^* = -\beta(\nabla^* C^*) r^* \tag{4-2-52}$$

$$G_1^* = (\beta - 1)(\nabla^* C^*) r^* \tag{4-2-53}$$

$$G_2^* = (\beta + 1)(\nabla^* C^*) r^* \tag{4-2-54}$$

$$\Psi^* = \frac{1}{2} U^* r^{*2} \tag{4-2-55}$$

doi:10.6342/NTU202102907

4-2-7 粒子受力與泳動度之計算

介電液滴的受力為 $\mathbf{F} = -\oint\!\!\oint_S \mathbf{\Pi} \cdot d\mathbf{S}$，其中總應力張量 $\mathbf{\Pi} \equiv -\boldsymbol{\tau}^{\mathbf{N}} + P\mathbf{I} - \boldsymbol{\tau}^{\mathbf{M}}$，$\mathbf{I}$ 為單位張量，$\boldsymbol{\tau}^{\mathbf{N}}$ 和 $\boldsymbol{\tau}^{\mathbf{M}}$ 分別表示流體阻力張量和 Maxwell 電力張量，$\mathbf{S}$ 代表介電液滴表面積。因為介電液滴處於擬穩帶，故總受力為零。

介電液滴於 z 方向（泳動方向）受力來源有二：一是介電液滴的固定電荷密度造成之電驅動力（electric force，F_E）；二則是因流體流經介電液滴所造成之流體阻力（hydrodynamic force，F_D）。

$$F_E^* = \frac{4}{3}\pi\left[r^{*2}\frac{d\phi_e^*}{dr^*}\left(\frac{d\Phi^*}{dr^*} + \frac{2}{r^*}\Phi^*\right)\right]_{r^*=1} \tag{4-2-56}$$

$$F_D^* = \frac{4}{3}\pi\left[r^{*4}\frac{d}{dr^*}\left(\frac{D^{*2}\Psi^*}{r^{*2}}\right) + r^{*2}\rho_e^*\Phi^*\right]_{r^*=1} \tag{4-2-57}$$

根據 O'Brien 和 White 的方法 [73]，在使用擾動法線性化電動力學方程式時，同時暗示粒子受力無須考慮速度與外加場的高次項影響，也就是

$$\sum F_Z = F_E + F_D = c_1 U + c_2 B = 0 \tag{4-2-56}$$

其中 B 為外加場，電泳為電場，擴散泳即為濃度場 ∇C。

註：C 為 bulk 溶液之濃度，為了與實驗學者常用之濃度單位與符號一致，此處採用的單位為莫耳濃度；n_∞ 亦為 bulk 溶液之濃度，作為電動力學方程組中使用的參數，採用的單位為粒子數量。C 和 n_∞ 兩者所描述的是同一件事情，可經由單位換算得出一樣的值。分成兩種表示方式只是在不同的地方順應使用不同的單位與符號。

doi:10.6342/NTU202102907

我們可以進一步透過子問題法，將系統拆為兩個子問題：

I. 沒有外加濃度場，粒子以單位速度運動（$U^* = 1, \nabla^* C^* = 0$）

→ 可得 F_{ZI}^*

II. 有外加濃度場，粒子固定不動（$U^* = 0, \nabla^* C^* = 1$）

→ 可得 F_{ZII}^*

在電泳中，我們定義泳動度為單位濃度場下的速度，經過移項整理後可以得到：

$$\mu^* = \frac{U^*}{\nabla^* C^*} = -\frac{C_2}{C_1} = -\frac{F_{ZII}^*}{F_{ZI}^*} \tag{4-2-57}$$

如此一來，不需繁複迭代即可求得泳動度。但值得注意的是，子問題法僅適用於泳動度和外加場強度無關，即弱外加場假設適用時，且子問題中所算出的變數需藉由線性疊加後方為真實物理系統的解，舉例而言：

$$\delta\phi^* = \delta\phi_I^* U^* + \delta\phi_{II}^* \nabla^* C^* = (\delta\phi_I^* \mu^* + \delta\phi_{II}^*) \nabla^* C^* \tag{4-2-58}$$

其中 $\delta\phi_I^*$ 、$\delta\phi_{II}^*$ 分別為子問題Ⅰ、Ⅱ所計算出的擾動電位。單獨子問題的解與原本之物理系統是毫無關聯的。

doi:10.6342/NTU202102907

4-3 程式比對

如同第三章的開頭，在進入結果與討論之前，我們要先進行程式比對，確認程式的可信度。Prieve 等人於 1984 年提出適用於薄電雙層、任意電位之硬球擴散泳解析解 [96]：

$$\mu^* = \beta\phi_r - 2\ln[1 - \tanh(\frac{\phi_r}{4})]$$

我們將液滴的內外黏度比設定為 $\sigma_H = 1000$ ，亦即液滴視為硬球的極限情況，進行比對。結果如圖 4-3-1 所示，以 ϕ_r 為橫軸，可以看到 κa 從 1 至 10 之比對結果均相當吻合。

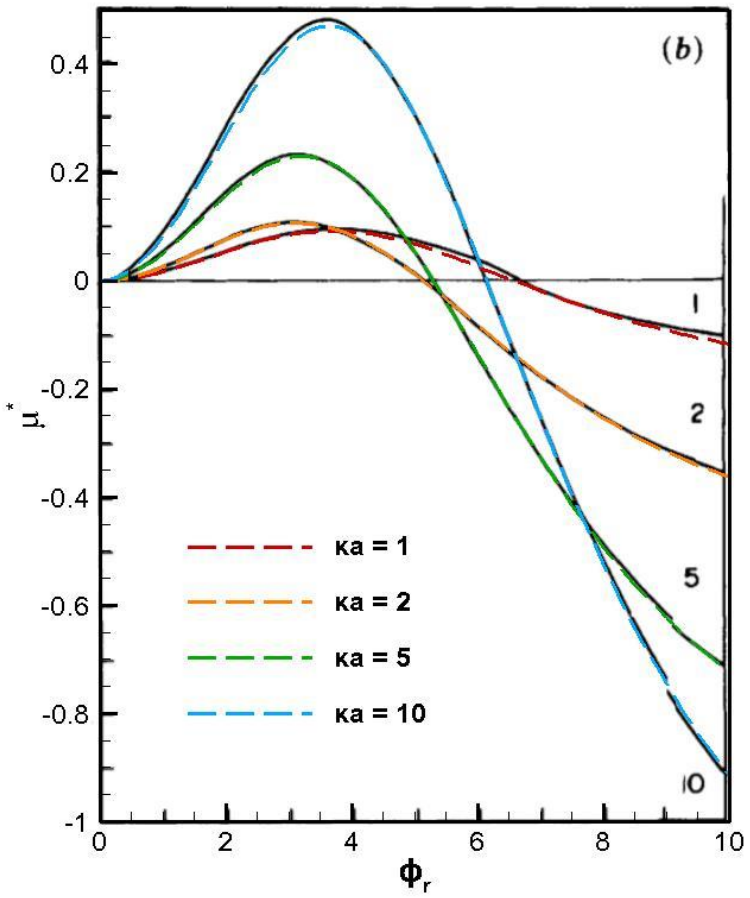


圖 4-3-1 比對 Prieve [96] 之硬球擴散泳低電位解析解（$\sigma_H = 1000$、$\beta = 0$）。虛線為我們的結果，實線為 Prieve 的結果

doi:10.6342/NTU202102907

接下來我們進一步比對液滴擴散泳在低電位時的解析解，此解析解是本實驗室前輩透過 Debye-Hückel 近似求解而得，解析解如下：

$$\mu^* = \frac{(\kappa a)^2 e^{\kappa a}\phi_r}{3\left(3+\frac{2}{\sigma_H}\right)}\left\{\beta[\mu^*_{HS}]_E + \phi_r e^{\kappa a}[\mu^*_{HS}]_D + \frac{\beta}{\sigma_H}[\mu^*_{DL}]_E + \frac{\phi_r e^{\kappa a}}{\sigma_H}[\mu^*_{DL}]_D\right\}$$
$$+ \frac{2(\kappa a+1)\phi_r}{3(3\sigma_H+2)}(\beta[\mu^*_{\delta\Phi}]_E + [\mu^*_{\delta\Phi}]_D)$$

其中，$[\mu^*_{HS}]_E$、$[\mu^*_{HS}]_D$、$[\mu^*_{DL}]_E$、$[\mu^*_{DL}]_D$、$[\mu^*_{\delta\Phi}]_E$ 和 $[\mu^*_{\delta\Phi}]_D$ 分別為硬球與液滴分量貢獻之電泳效應與擴散泳效應，皆為 κa 的函數。比對結果如圖 4-3-2 所示，在低電位時，液滴內外黏度比從 0.01 到 100，我們程式的數值解和解析解都非常地吻合。由這兩項比對結果，證明我們的程式是可信的。以下開始探討介電液滴擴散泳現象中，各物理參數對電泳動度的影響，以及其特殊的行為表現之說明與解釋。

doi:10.6342/NTU202102907

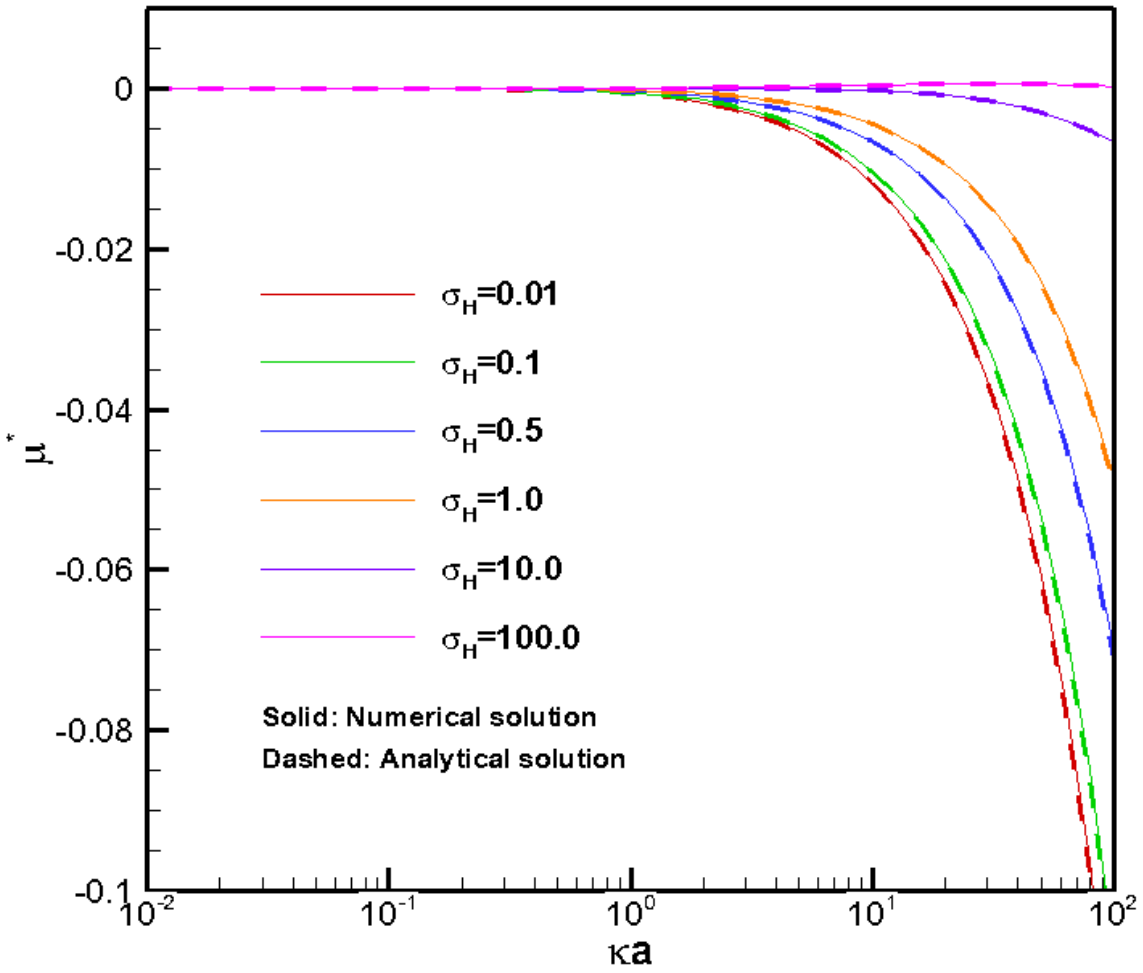


圖 4-3-2 無因次泳動度 (μ^*) 對電雙層厚度 (κa) 作圖，在不同內外黏度比 (σ_H) 之下， $\phi_r = 0.1$、$\beta = 0$。虛線為解析解結果；實線為數值解結果

doi:10.6342/NTU202102907

4-4 擴散泳的化學泳效應（Chemiphoresis Component）

在第一章的擴散泳概論介紹中有提及，擴散泳包含電泳效應與化學泳效應。當雙成分電解質溶液中的陰陽離子擴散係數相近時，例如：KCl 溶液，擴散泳沒有電泳效應，僅存在化學泳效應。本章節針對介電液滴於 KCl 溶液中之擴散泳效應進行討論。

粒子帶電量（σ^*）對泳動度的影響

圖 4-4-1 (A) 到 (E) 為不同內外黏度比之介電液滴，在不同帶電量下於 KCl 溶液中，隨著電雙層厚度改變之擴散泳動度。由圖可以看出，五種不同的帶電量對於 κa 的改變具有相似的定性趨勢，僅在泳動度數值上有定量的差異。一般來說，介電液滴帶電量越大，其泳動度越大。

電雙層厚度（κa）對泳動度的影響

當 κa 較小時（$\kappa a < 0.1$），介電液滴的移動方向與外加濃度梯度方向相反，亦即粒子朝向高濃度的區域泳動；隨著 κa 增大，非硬球粒子之泳動度會由正轉零，接著轉為負值。介電液滴的移動方向與外加濃度梯度方向相同，意即粒子朝向低濃度的區域泳動。此時，氣泡（$\sigma_H = 0.01$）跑得較液態液滴（$\sigma_H = 0.5$）快。更進一步地將 κa 提升至 100，介電液滴的泳動度又會變慢。

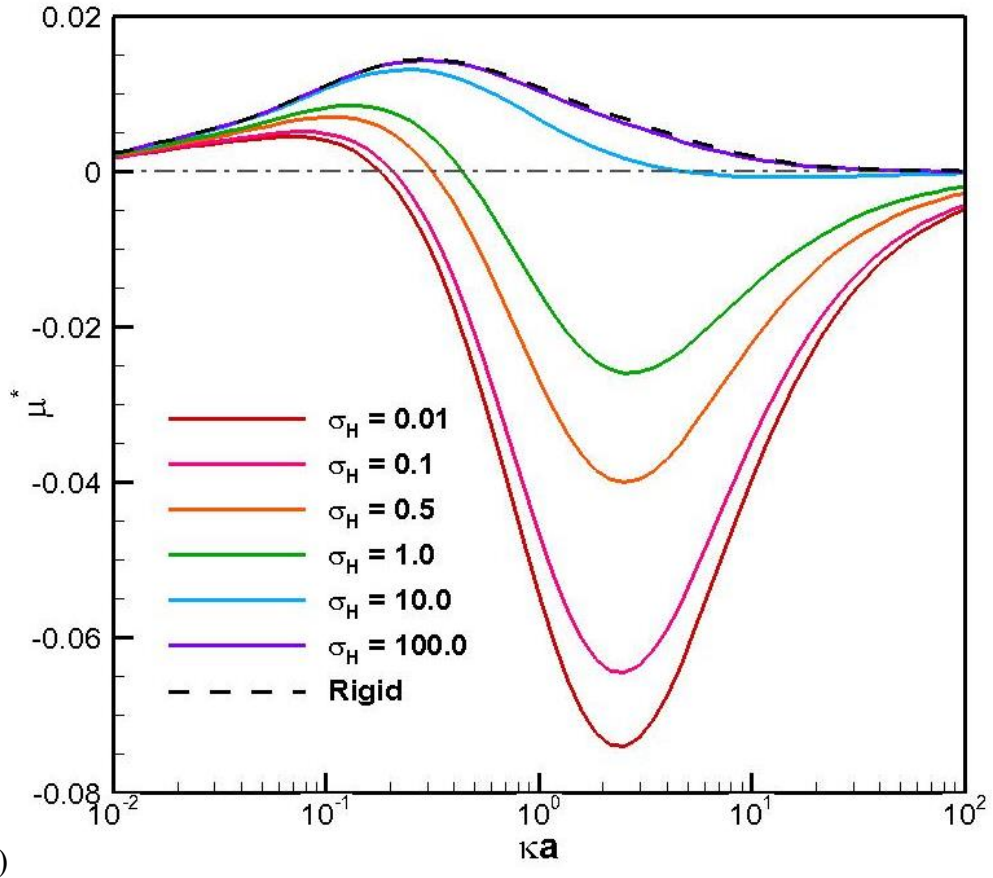
κa 介於 1 到 10 之間（電雙層厚度與粒子半徑相當）會出現泳動度的極值，這個區間亦為極化效應最明顯的電雙層厚度區間。κa 很小時，電雙

doi:10.6342/NTU202102907

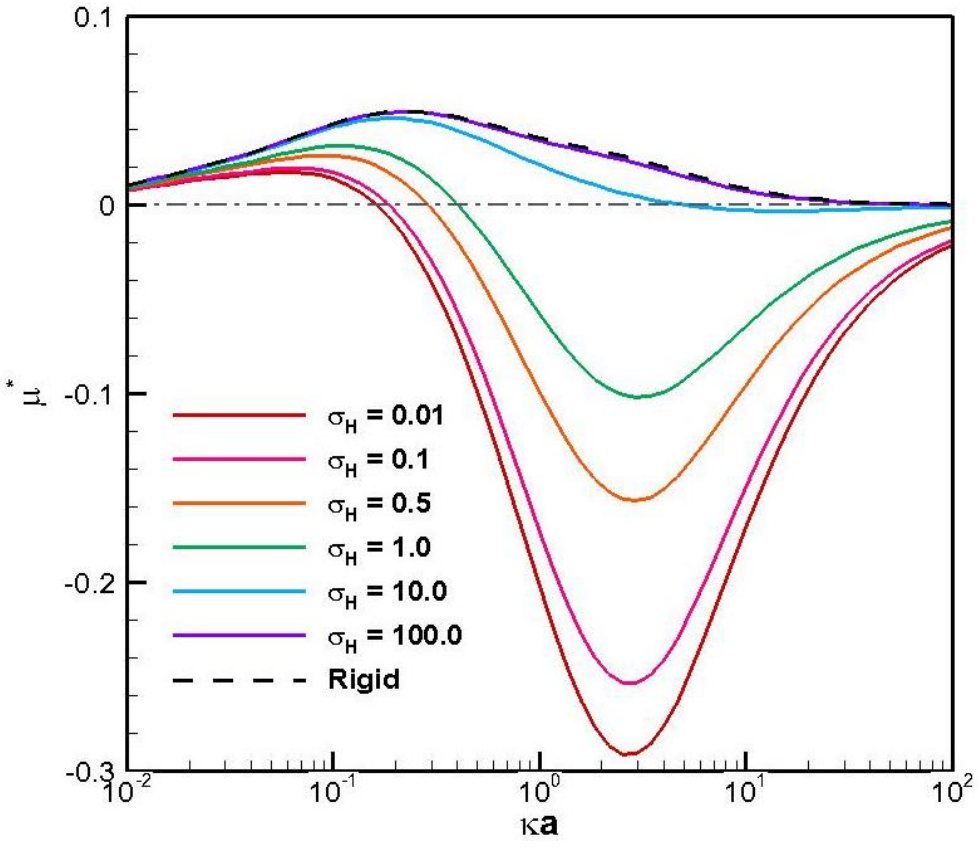
層厚度很厚，電解質溶液的離子很低，無法產生足以驅動介電液滴的電力；κa 很大時，電雙層厚度很薄，電雙層的形變對介電液滴來說微不足道。此結論與第三章中極化效應討論的結果一致。

由於本章節的擴散泳效應僅有化學泳效應，從上述的現象可以推論，化學泳的來源即為電雙層極化效應。

doi:10.6342/NTU202102907

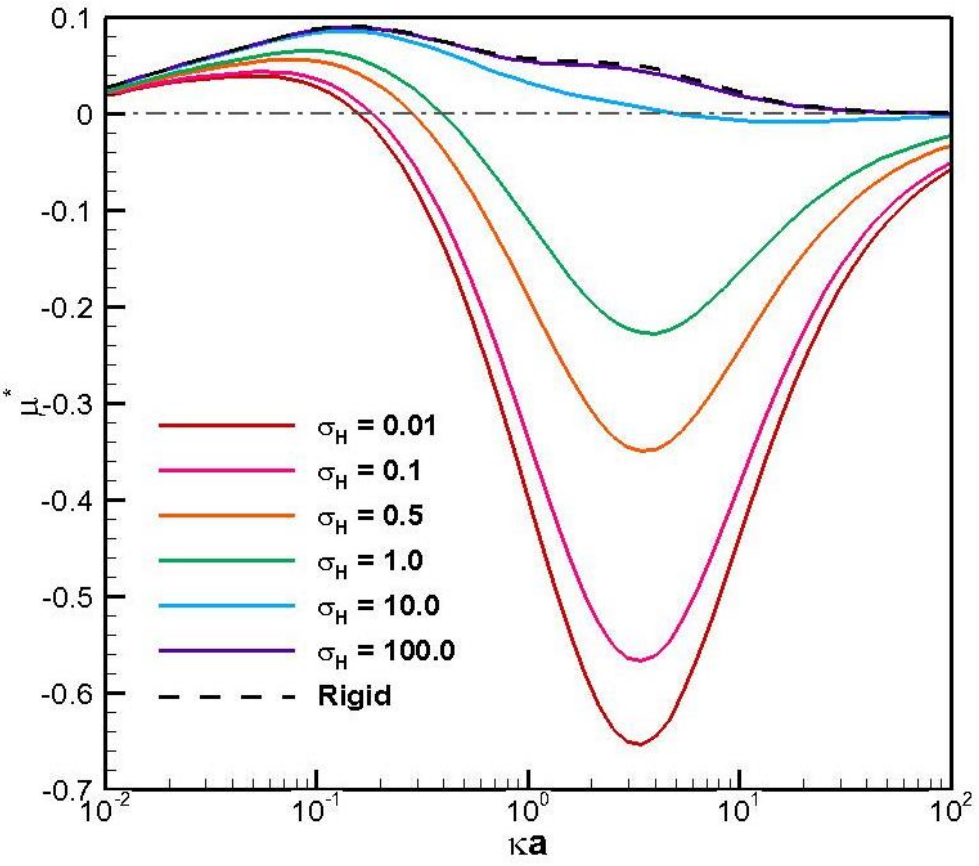


(A)

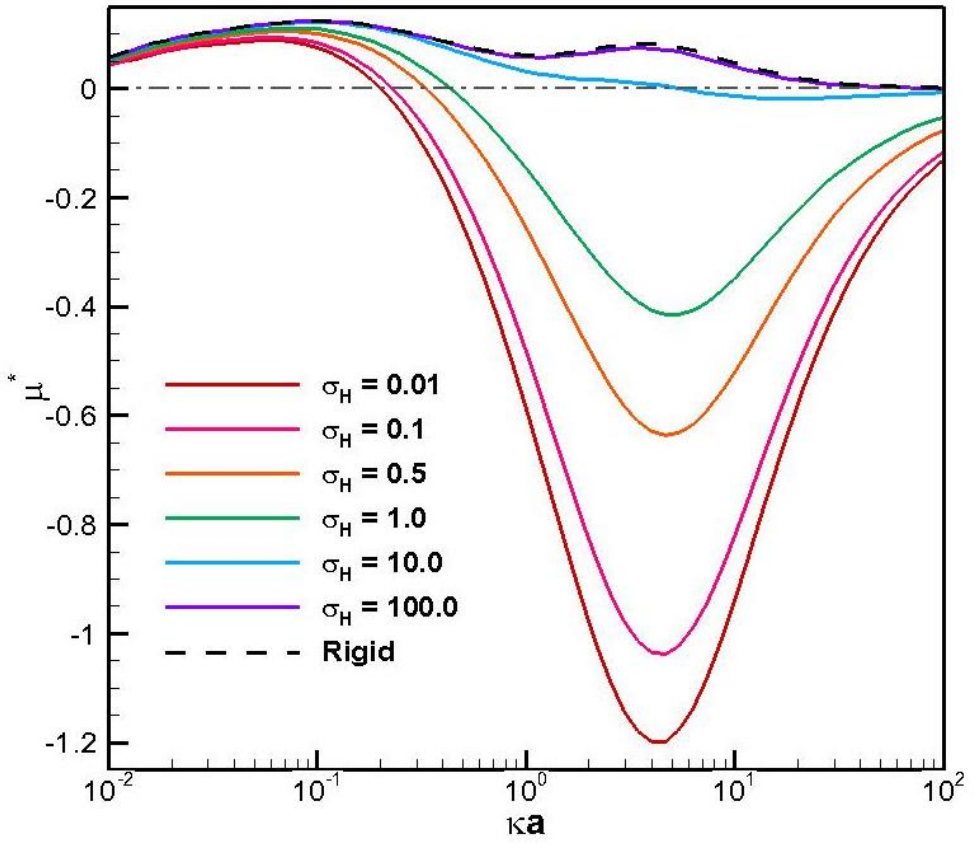


(B)

doi:10.6342/NTU202102907

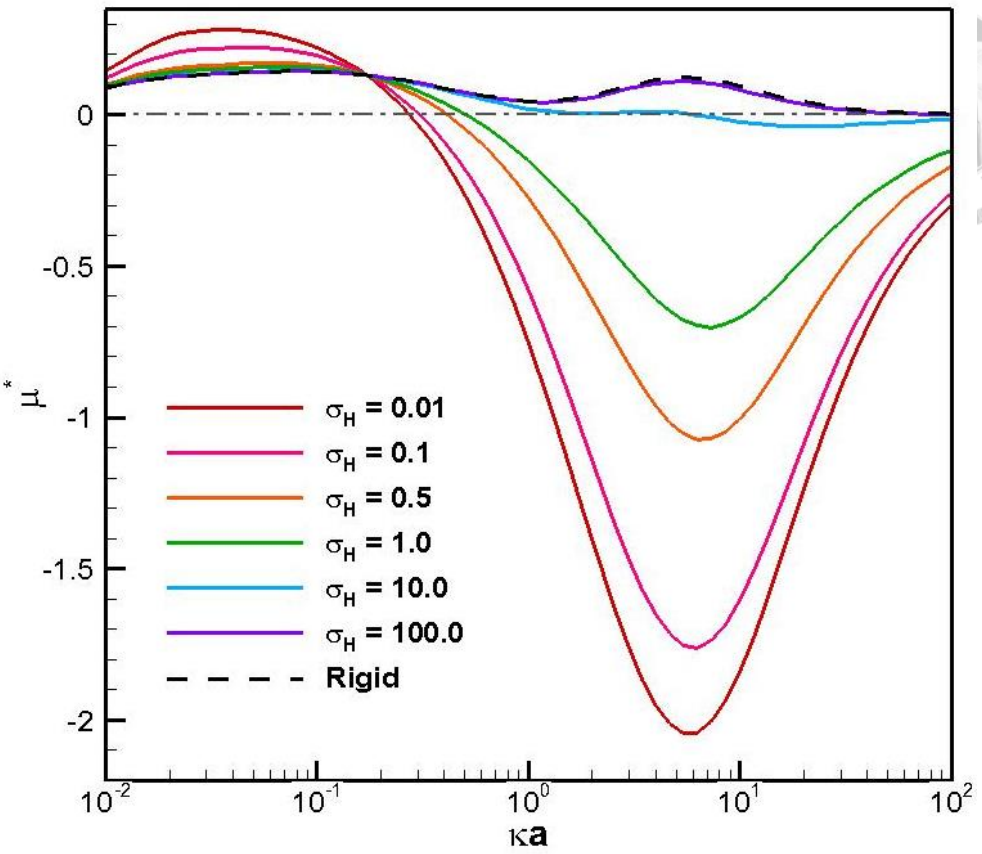


(C)



(D)

doi:10.6342/NTU202102907



(E)

圖 4-4-1 無因次泳動度 (μ^*) 對電雙層厚度 (κa) 作圖，在不同內外黏度比 (σ_H) 之下，$\beta = 0$ 和：(A) $\sigma^* = 2.03$；(B) $\sigma^* = 4.25$；(C) $\sigma^* = 6.94$；(D) $\sigma^* = 10.53$；(E) $\sigma^* = 15.79$

註：(A) 到 (E) 五張圖縱軸的範圍不同

doi:10.6342/NTU202102907

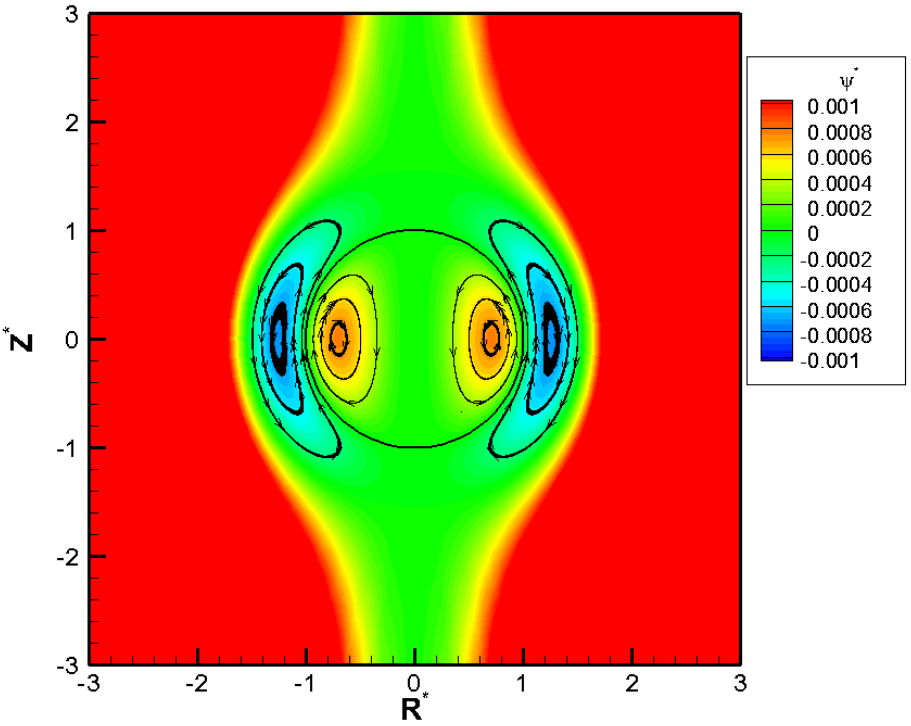
內外黏度比（σ_H）對泳動度的影響

介電液滴在行進過程，其內部流體會轉動，產生一逆時針三維渦流。當泳動度為正時，因介電液滴行進方向與內部流體轉動方向相反，從而在介電液滴外部周圍產生相反轉動方向的渦流來平衡，如圖 4-4-2 (A) 所示。渦流消耗了液滴部分用來移動的動能，內外黏度比越小的介電液滴越容易被轉動，因此在行進的過程中，會消耗比硬球更多的能量在以渦流的形式呈現於角動量上。故，此時硬球跑得較液滴快。液滴與硬球的比較相關論述亦可參考本論文 3-5 節。

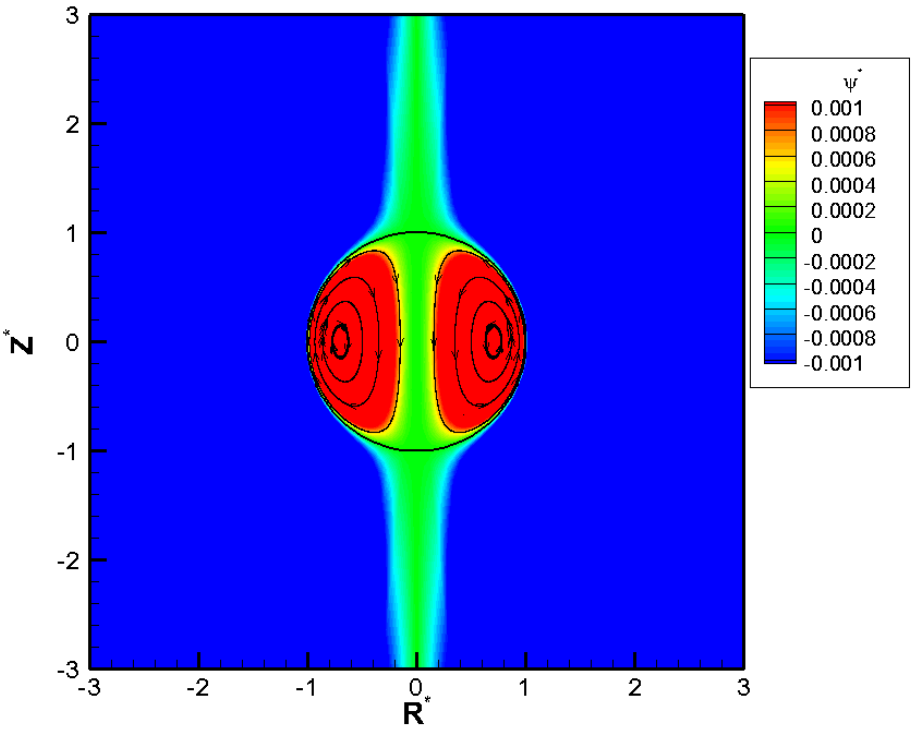
接下來我們將花一些篇幅來解釋為何會出現負的泳動度。隨著 κa 增加，也就是電解質溶液濃度增加，溶液中的滲透壓也隨之增強。原本朝著高濃度區域前進的介電液滴，就像是撞到了一堵高牆被反彈，內外黏度比越小越容易被反彈，進而導致泳動方向反轉而朝向低濃度區域進行泳動。由圖 4-4-2 (B) 可以看到，當泳動度為負的時候，介電液滴內部流場轉動方向與行進方向一致，無需生成外部反向渦流來平衡。

由上述可知，以介電液滴作為藥物載體時，如果驅動力濃度梯度，且目的地為高濃度區域的話，選擇較小尺寸的介電液滴，較可能達成有效率的藥物輸送。

doi:10.6342/NTU202102907



(A)



(B)

圖 4-4-2 流場圖。粒子表面電荷密度 $\sigma^* = 2.03$ ，內外黏度比 $\sigma_H = 0.5$ 、$\beta = 0$ 和電雙層厚度：(A) $\kappa a = 0.1$；(B) $\kappa a = 10$

doi:10.6342/NTU202102907

4-5 擴散泳的電泳效應（Electrophoresis Component）

4-5 節我們將電解質溶液改為 NaCl 溶液（$\beta=-0.208$），來探討擴散泳中的電泳效應。圖 4-5-1 (A) 到 (E) 為不同內外黏度比之介電液滴，在不同帶電量下於 NaCl 溶液中，隨著電雙層厚度改變之擴散泳動度。為了和化學泳效應做比較，我們將圖 4-4-1 (A) 至 (E) 的結果疊到圖 4-5-1 (A) 到 (E) 中，NaCl 溶液的結果以實現呈現，KCl 溶液的結果以虛線呈現。

在 $\kappa a < 1$ 的範圍中，介電液滴在 KCl 溶液和 NaCl 溶液的泳動結果差異甚大。因為 KCl 溶液之 $\beta=0$，僅存在化學泳效應，而 NaCl 溶液之 $\beta=-0.208$ ，同時存在化學泳效應和電泳效應。由此可知，在這個區間中，粒子的擴散泳泳動機制是由相較於 $\beta=0$ 時多出來的電泳效應主導。

隨著 κa 越來越大，電泳效應主導的比例逐漸下降，因此泳動行為又會和只有純化學泳效應時的情況相似。電泳效應在 κa 大時比例會下降的原因可見圖 4-5-2，我們選取 $\sigma_H = 0.5$ 不同帶電量的介電液滴，以平衡電位對 κa 作圖。由於我們的介電液滴是定電荷密度的帶電條件，當電雙層厚度越薄，其對應的平衡電位就會越小，造成電泳效應亦減少，詳見 3-3 節的轉換公式。

為了進一步證實此說法，我們做了介電液滴在定表面電荷密度條件下的電泳現象，如圖 4-5-3 所示。電泳的唯一驅動力即為電驅動力，因此隨著 κa 增加，電泳動度逐漸遞減。在 $\kappa a = 100$ 時，電泳動度甚至幾乎為零，與第三章選取定表面電位條件時的產生的結果不同。

綜上所述，擴散泳中的電泳效應和化學泳效應處於互相競爭的狀態，且兩者的數量級相當，端看粒子所處的電雙層厚度區間來決定由哪一個成分主

doi:10.6342/NTU202102907

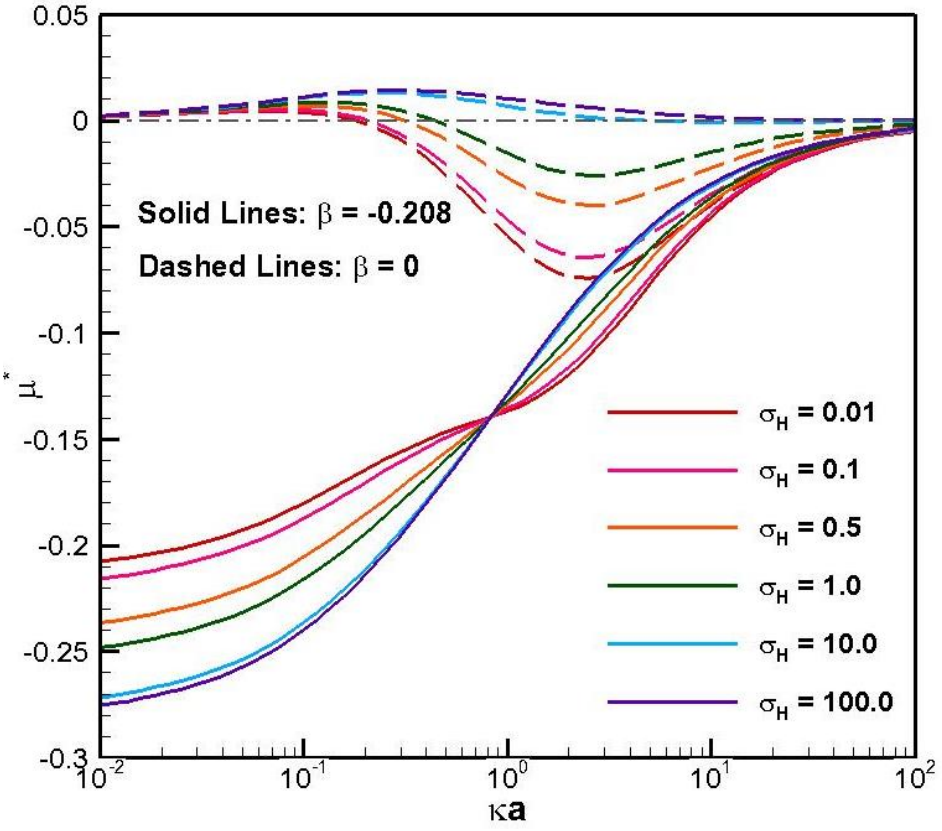
導泳動行為。在本研究結果中可知在 κa 小時介電液滴之擴散泳行為由電泳效應主導；在 κa 大時介電液滴之擴散泳行為由化學泳效應主導。值得一提的是，如果是拿擴散泳與一般電泳相比的話，一般來說，外加電場造成的驅動力會比外加濃度場造成的驅動力大。

內外黏度比（σ_H）對泳動度的影響

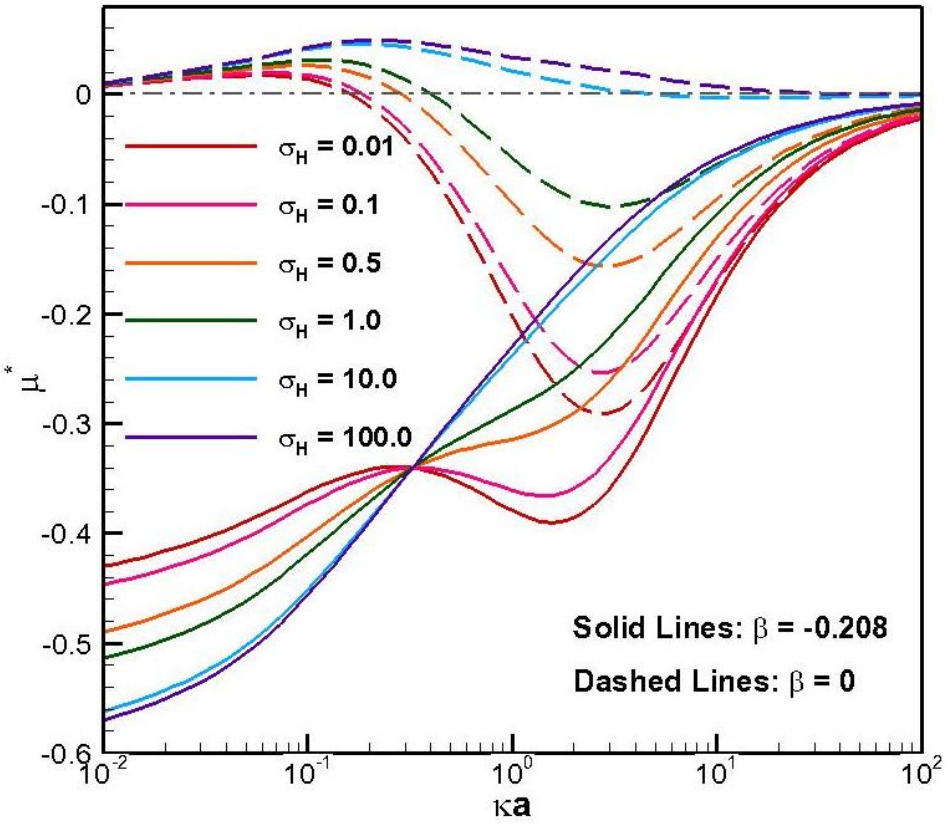
由圖 4-5-1 (A) 到 (D) 可以觀察到，在此臨界點以前，內外黏度比越大，泳動速度越快，硬球跑得較氣泡快；在此臨界點以後，內外黏度比越大，泳動速度越慢，氣泡跑得較硬球快。而在臨界點時，不論介電液滴的內外黏度比為多少，均不影響泳動度，液滴此時的性質就如同一顆硬球粒子。

介電液滴的帶電量越高，亦即表面電荷密度越大，臨界點會出現在 κa 越小的位置。合理推測 $\sigma^* = 15.79$ 的條件下也會有臨界點，如圖 4-5-1 (E) 所示，只是這個點落在 $\kappa a < 0.01$ 的區間，已經超出本論文討論的範圍。

doi:10.6342/NTU202102907

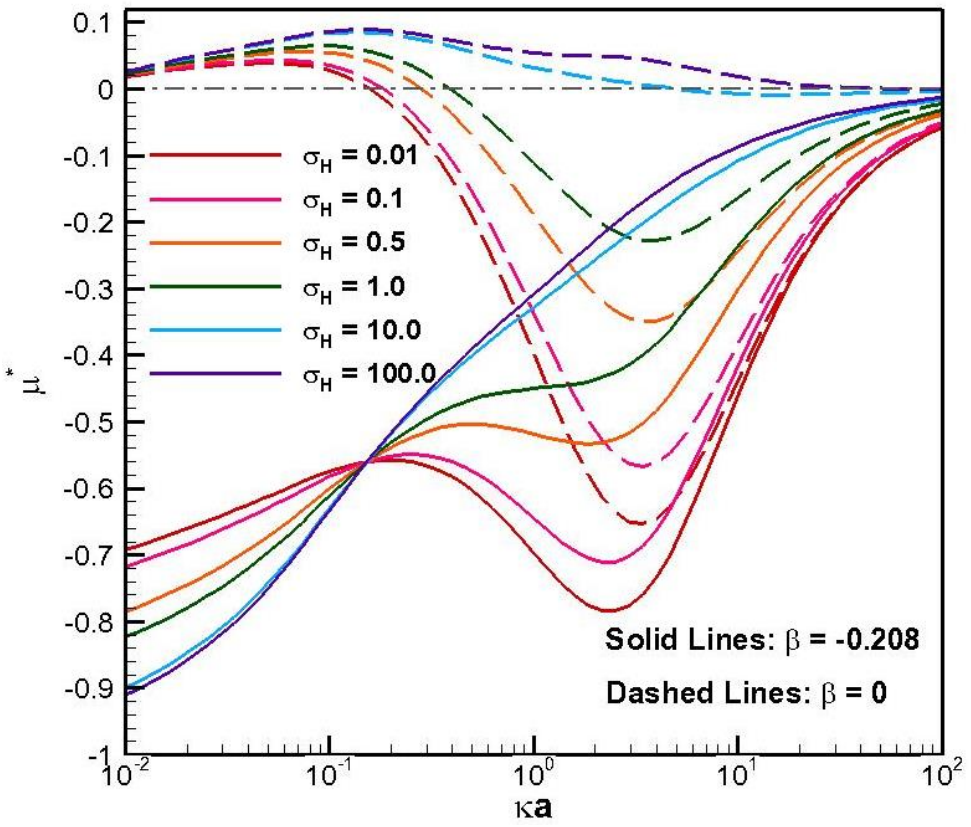


(A)

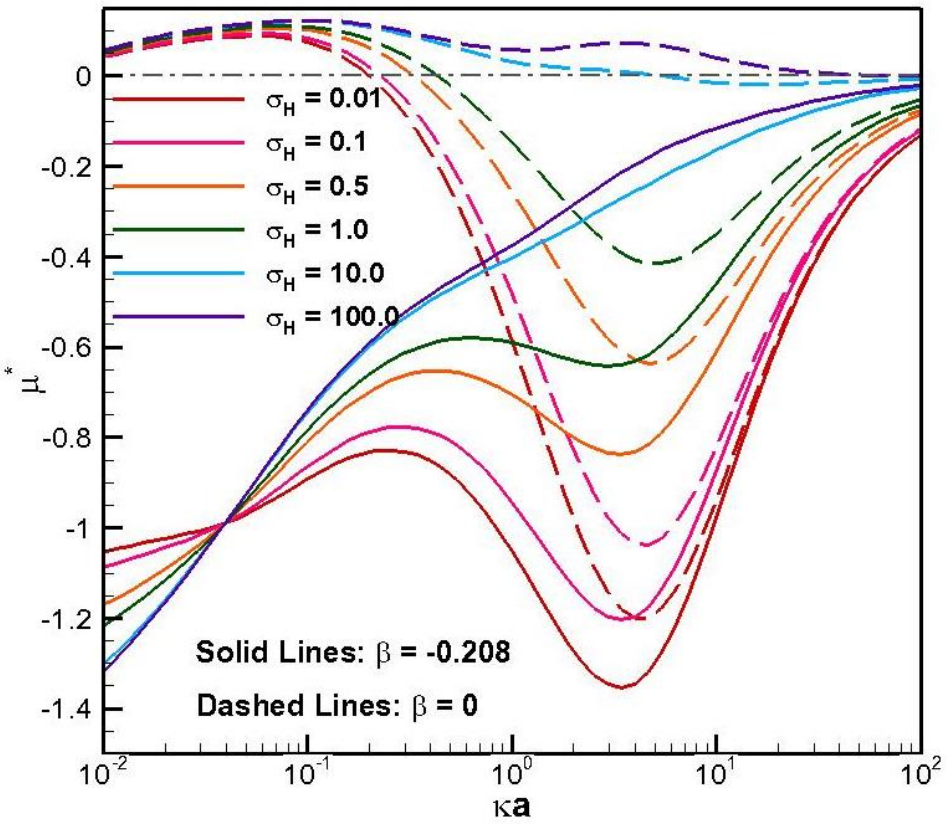


(B)

doi:10.6342/NTU202102907

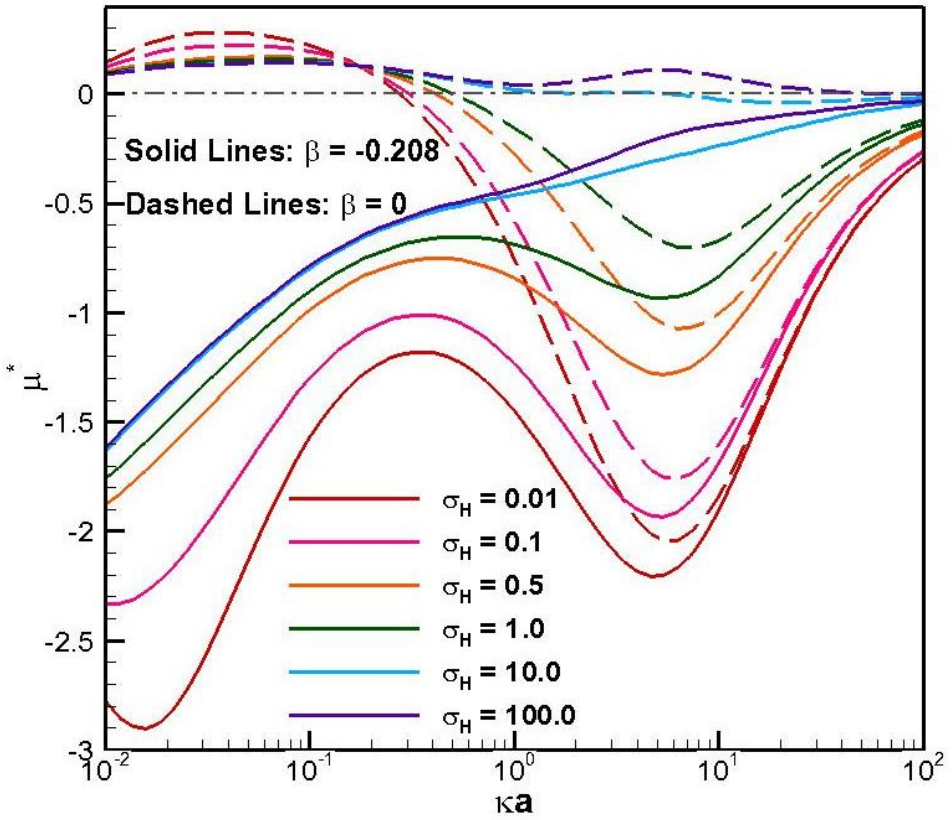


(C)



(D)

doi:10.6342/NTU202102907



(E)

圖 4-5-1 無因次泳動度 (μ^*) 對電雙層厚度 (κa) 作圖，在不同內外黏度比 (σ_H) 之下：(A) $\sigma^* = 2.03$；(B) $\sigma^* = 4.25$；(C) $\sigma^* = 6.94$；(D) $\sigma^* = 10.53$；(E) $\sigma^* = 15.79$

實線：$\beta = -0.208$；虛線：$\beta = 0$

註：(A) 到 (E) 五張圖縱軸的範圍不同

doi:10.6342/NTU202102907

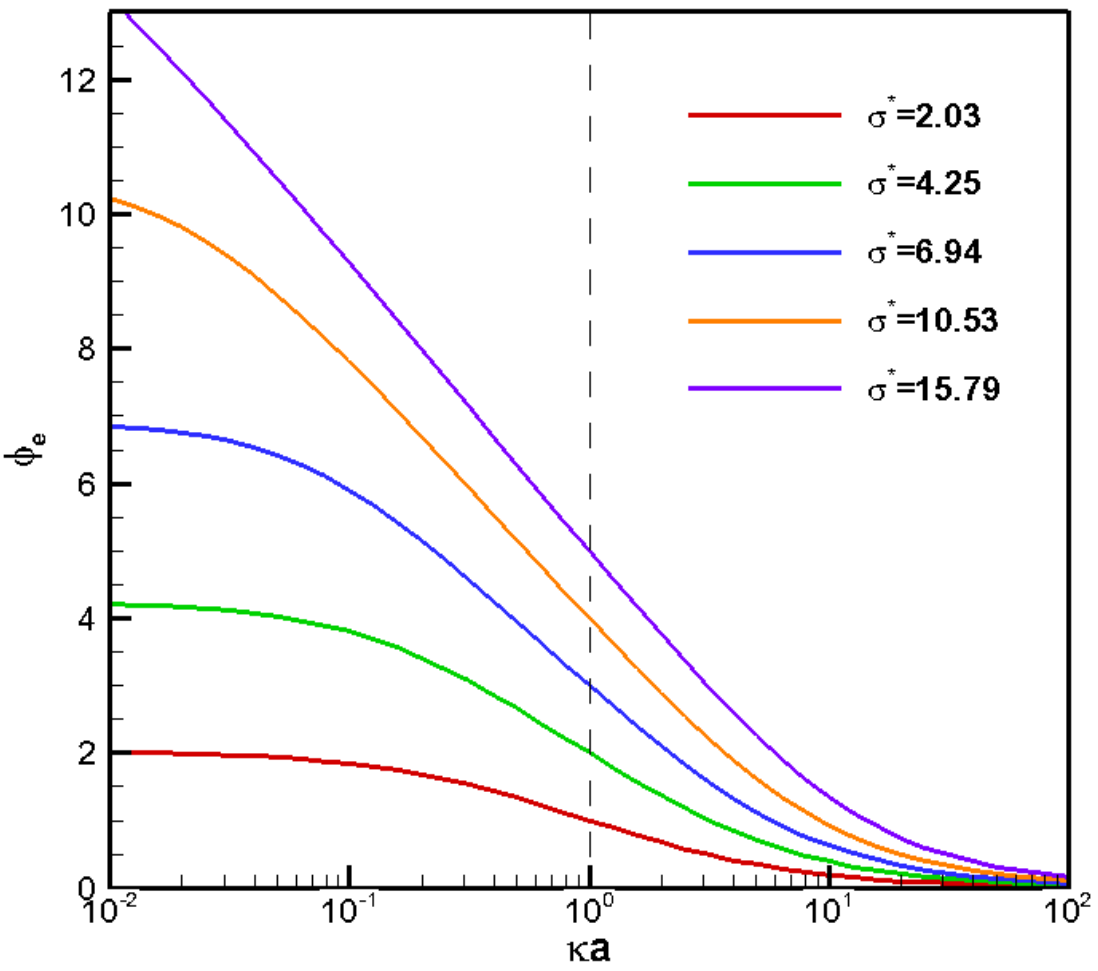


圖 4-5-2 平衡電位 (ϕ_e) 對電雙層厚度 (κa) 作圖，在不同表面電荷密度 (σ^*) ，$\sigma_H = 0.5$

doi:10.6342/NTU202102907

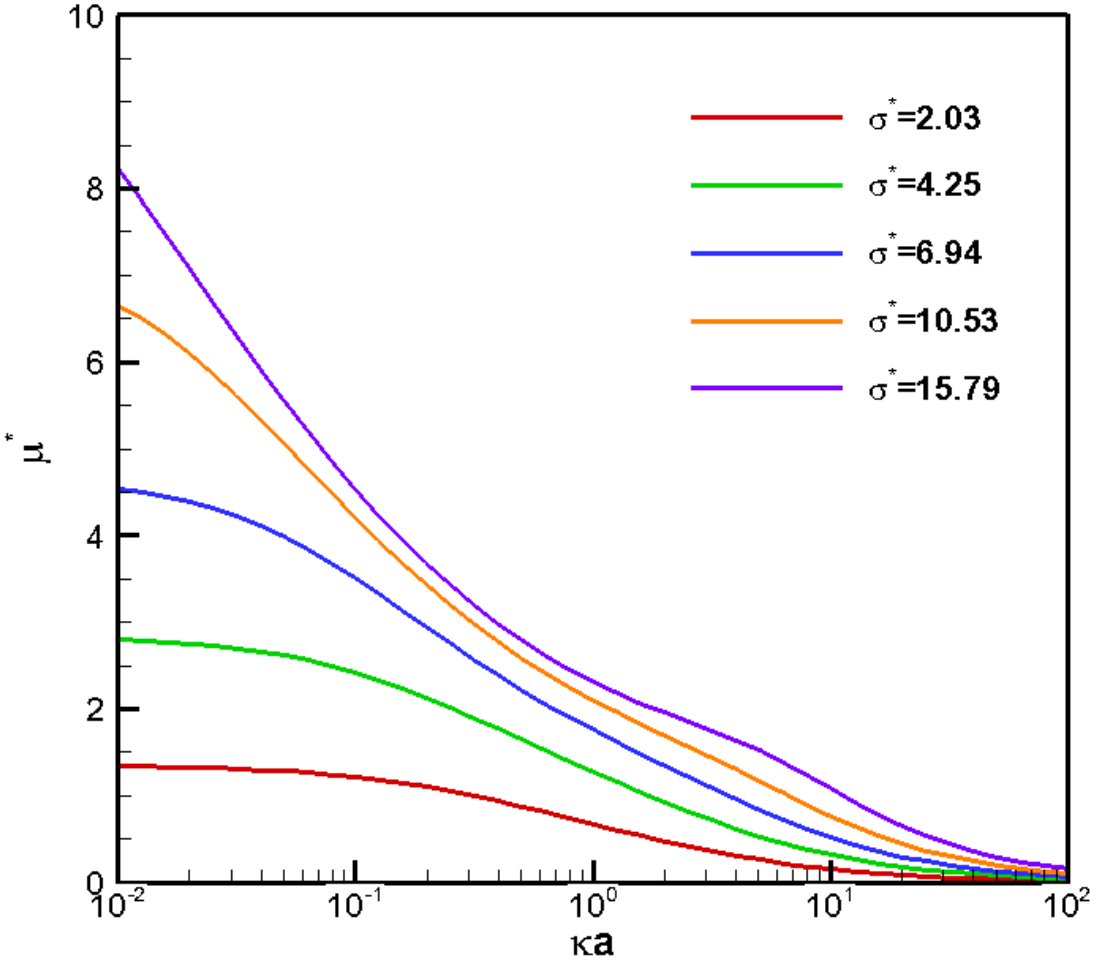


圖 4-5-3 介電液滴電泳（定表面電荷）：無因次泳動度 (μ^*) 對電雙層厚度 (κa) 作圖，在不同表面電荷密度 (σ^*) 之下，$\sigma_H = 0.5$

doi:10.6342/NTU202102907

4-6 結論

(1) 本研究可適用於任意表面電荷密度、電雙層厚度以及內外黏度比之介電液滴，探討其在 KCl 溶液和 NaCl 溶液中之擴散泳現象。

(2) 帶電條件採用定表面電荷密度，介電液滴帶電量越大，其泳動度越大

(3) 化學泳效應：κa 較小時，介電液滴朝向高濃度的區域泳動；κa 較大時，介電液滴朝向低濃度的區域泳動。κa 介於 1 到 10 之間為極化效應最明顯的 κa 區間。

(4) 負的泳動度起因於溶液中的滲透壓的增強。內外黏度比越小的介電液滴越容易在行進過程被反彈。在使用介電液滴作為藥物載體時，需慎選粒子大小與電解質溶液濃度的配置。

(5) 電泳效應：擴散泳中的電泳效應和化學泳效應處於互相競爭的狀態，且兩者的數量級相當。在 κa 小時由電泳效應主導；在 κa 大時由化學泳效應主導。當電雙層厚度越薄，對應的平衡電位就會越小，電驅動力亦越小。

doi:10.6342/NTU202102907

第五章 總結

本研究對介電液滴的電泳現象與擴散泳現象進行了透徹的理論探討。包含其應用與物理參數對泳動度的影響，並發現介電液滴的自旋運動使其和硬球有著相當不同的泳動行為。詳細內容已於前面的章結討論。

綜上所述，電泳和擴散泳僅差在驅動力不同，前者為外加電場，後者為外加濃度場。外加電場是一種場力（全面性的），有如空軍般一擁而下；相對地，外加濃度場是逐步對膠體粒子產生影響，有如陸軍般一步一步靠近。這樣的差異使得兩者之極化效應對泳動度造成的影響相反，電泳的極化效應會拖慢泳動度，而擴散泳的極化效應（化學泳效應）純粹來自於濃度梯度，會使膠體粒子加速。兩種極化效應可以在第 3, 4 章泳動度圖的極值觀察到。

本研究利用理論模擬的方式正確地預測此系統的泳動行為，可作為學界和工業界進一步探討和應用的基礎。

doi:10.6342/NTU202102907

附錄 A 常見物質之相對介電常數（ε_r）

H_2O （水）	78.5
HCOOH （甲酸）	58.5
$HCON(CH_3)_2$ （N,N-二甲基甲醯胺）	36.7
CH_3OH （甲醇）	32.7
C_2H_5OH （乙醇）	24.5
CH_3COCH_3 （丙酮）	20.7
n-$C_6H_{13}OH$ （正己醇）	13.3
CH_3COOH （乙酸或醋酸）	6.15
C_6H_6 （苯）	2.28
CCl_4 （四氯化碳）	2.24
n-C_6H_{14} （正己烷）	1.88
n-C_4H_{10}（晶華丁烷）	1.78
空氣	1.0053
silicone oil	2.3-2.8
聚苯乙烯	2.4-2.6
石蠟	2.0-2.1
橡膠	2-3
木頭	2.8
玻璃	4.1
煤油	2-4
液態氮	2.28
乙醚	4.335
液態二氧化碳	1.585

doi:10.6342/NTU202102907

附錄 B 常見電解質水溶液中之各類參數值

在擴散泳系統中，電解質的擴散係數會形成顯著的影響。因此，這裡整理常見的陰陽離子之擴散係數，在絕對溫度為 298.15 K 的條件下的數值，並列出本研究運用到的其他物理常數實際數值。

基本電量	$e = 1.602 \times 10^{-19}$	(Coul)
Boltzmann 常數	$k_B = 1.38 \times 10^{-23}$	(Joul/K)
介電常數	$\varepsilon = 6.95 \times 10^{-10}$	(Coul/volt/m)
電解質水溶液之黏度	$\eta = 8.9 \times 10^{-4}$	(kg/m/s)

電雙層厚度與離子濃度之換算　$\kappa^{-1} = 3.04 \times 10^{-10} \times |z|^{-1} \times M^{-0.5}$ (m)

(雙成分且為對稱電解質，M 為 Molarity)

常見離子之擴散係數(m^2/s)以及換算無因次化之 Péclet numbers：

鉀離子	$D_{K^+} = 1.96 \times 10^{-9}$	→	$Pe_{K^+} = 0.264$
鈉離子	$D_{Na^+} = 1.33 \times 10^{-9}$	→	$Pe_{Na^+} = 0.387$
氫離子	$D_{H^+} = 9.31 \times 10^{-9}$	→	$Pe_{H^+} = 0.055$
鎂離子	$D_{Mg^{2+}} = 7.06 \times 10^{-10}$	→	$Pe_{Mg^{2+}} = 0.729$
鈣離子	$D_{Ca^{2+}} = 7.92 \times 10^{-10}$	→	$Pe_{Ca^{2+}} = 0.65$
碳酸氫根離子	$D_{HCO_3^-} = 1.185 \times 10^{-9}$	→	$Pe_{HCO_3^-} = 0.44$
硝酸根離子	$D_{NO_3^-} = 1.9 \times 10^{-9}$	→	$Pe_{NO_3^-} = 0.271$
氯離子	$D_{Cl^-} = 2.03 \times 10^{-9}$	→	$Pe_{Cl^-} = 0.253$

doi:10.6342/NTU202102907

附錄 C 個人著作目錄

1. **Yvonne Wu**, Wen-Chun Chang, Leia Fan, Elaine Jian, Jessica Tseng, and Eric Lee, "Diffusiophoresis of a highly charged soft particle in electrolyte solutions induced by diffusion potential," *Physics of Fluids*, 33(1), 012014, (2021).
2. **Yvonne Wu** and Eric Lee, "Diffusiophoresis of a highly charged soft particle normal to a conducting plane," *Electrophoresis*, (2021).
3. Yu-Fan Lee, Wen-Chun Chang, **Yvonne Wu**, Leia Fan, and Eric Lee, "Diffusiophoresis of a highly charged soft particle in electrolyte solutions," *Langmuir*, 37(4), 1480-1492, (2021). （共同第一作者）
4. **Yvonne Wu**, Leia Fan, Elaine Jian, and Eric Lee, "Electrophoresis of a highly charged dielectric fluid droplet in electrolyte solutions," *Journal of Colloid and Interface Science*, 598, 358-368, (2021).
5. **Yvonne Wu**, Elaine Jian, Leia Fan, and Eric Lee, "Diffusiophoresis of a highly charged dielectric fluid droplet in electrolyte solutions." (submitted to *Journal of Colloid and Interface Science*)

前三篇期刊論文均是軟球擴散泳系統，分別針對單一軟球 $\beta = 0, \beta \neq 0$ 之擴散泳現象和導電平板存在時的系統，探討邊界效應對擴散泳現象的影響。軟球電動力學系統可調控的物理參數包含表面電荷密度或表面電位、硬球核與多孔層厚度比例、多孔層帶電量、多孔層穿透度、電雙層厚度、陰陽離子擴散係數。每一個參數的改變都會對膠體粒子的泳動度產生影響。此外，在研究結果中觀察到誘導擴散電位、多層之電雙層極化現象和擴散泳中的電泳效應與化學泳效應等。第四和五篇為介電液滴之電泳與擴散泳現象，內容已包含於本論文。

doi:10.6342/NTU202102907

參考文獻

1. Twardeck, T., *Effect of parameter variations on drop placement in an electrostatic ink jet printer.* IBM Journal of Research and Development, 1977. **21**(1): p. 31-36.
2. Osborn, H.T. and C.C. Akoh, *Effect of emulsifier type, droplet size, and oil concentration on lipid oxidation in structured lipid-based oil-in-water emulsions.* Food Chemistry, 2004. **84**(3): p. 451-456.
3. Wells, W.F., *Airborne Contagion and Air Hygiene. An Ecological Study of Droplet Infections.* Airborne Contagion and Air Hygiene. An Ecological Study of Droplet Infections., 1955.
4. Allen, T.M. and P.R. Cullis, *Liposomal drug delivery systems: from concept to clinical applications.* Advanced drug delivery reviews, 2013. **65**(1): p. 36-48.
5. Azmi, N.A.N., et al., *Nanoemulsions: factory for food, pharmaceutical and cosmetics.* Processes, 2019. **7**(9): p. 617.
6. Li, Z., et al., *Effects of space sizes on the dispersion of cough-generated droplets from a walking person.* Physics of Fluids, 2020. **32**(12): p. 121705.
7. Danielsson, I., *The definition of microemulsion.* 1981.
8. Lawrence, M.J. and G.D. Rees, *Microemulsion-based media as novel drug delivery systems.* Advanced drug delivery reviews, 2000. **45**(1): p. 89-121.
9. Spernath, A. and A. Aserin, *Microemulsions as carriers for drugs and nutraceuticals.* Advances in colloid and interface science, 2006. **128**: p. 47-64.
10. Pifferi, G. and P. Restani, *The safety of pharmaceutical excipients.* Il Farmaco, 2003. **58**(8): p. 541-550.
11. Kalam, M.A., et al., *Delivery of gatifloxacin using microemulsion as vehicle: formulation, evaluation, transcorneal permeation and aqueous humor drug determination.* Drug delivery, 2016. **23**(3): p. 886-897.
12. Bharti, S.K. and K. Kesavan, *Phase-transition W/O microemulsions for ocular delivery: Evaluation of antibacterial activity in the*

doi:10.6342/NTU202102907

treatment of bacterial keratitis. Ocular immunology and inflammation, 2017. **25**(4): p. 463-474.
13. Dantas, T., et al., *MICROEMULSIONS AND NANOEMULSIONS APPLIED TO WELL STIMULATION AND ENHANCED OIL RECOVERY (EOR).* Brazilian Journal of Petroleum and Gas, 2019. **12**: p. 251-265.
14. Lipfert, J., et al., *Size and shape of detergent micelles determined by small-angle X-ray scattering.* The journal of physical chemistry B, 2007. **111**(43): p. 12427-12438.
15. Chamieh, J., et al., *Size characterization of commercial micelles and microemulsions by Taylor dispersion analysis.* International journal of pharmaceutics, 2015. **492**(1-2): p. 46-54.
16. Mitchell, D.J. and B.W. Ninham, *Micelles, vesicles and microemulsions.* Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics, 1981. **77**(4): p. 601-629.
17. Hunter, R.J., *Foundations of colloid science*. 2001: Oxford university press.
18. McClements, D.J., *Nanoemulsions versus microemulsions: terminology, differences, and similarities.* Soft matter, 2012. **8**(6): p. 1719-1729.
19. Olusanya, T.O., et al., *Liposomal drug delivery systems and anticancer drugs.* Molecules, 2018. **23**(4): p. 907.
20. El-Badry, M., G. Fetih, and F. Shakeel, *Comparative topical delivery of antifungal drug croconazole using liposome and micro-emulsion-based gel formulations.* Drug delivery, 2014. **21**(1): p. 34-43.
21. Cortesi, R. and C. Nastruzzi, *Liposomes, micelles and microemulsions as new delivery systems for cytotoxic alkaloids.* Pharmaceutical science & technology today, 1999. **2**(7): p. 288-298.
22. Torchilin, V.P., *Recent advances with liposomes as pharmaceutical carriers.* Nature reviews Drug discovery, 2005. **4**(2): p. 145-160.
23. Akbarzadeh, A., et al., *Liposome: classification, preparation, and applications.* Nanoscale research letters, 2013. **8**(1): p. 1-9.
24. Bozzuto, G. and A. Molinari, *Liposomes as nanomedical devices.* International journal of nanomedicine, 2015. **10**: p. 975.

doi:10.6342/NTU202102907

25. Hamada, T. and K. Yoshikawa, *Cell-sized liposomes and droplets: real-world modeling of living cells.* Materials, 2012. **5**(11): p. 2292-2305.
26. Kisel, M., et al., *Liposomes with phosphatidylethanol as a carrier for oral delivery of insulin: studies in the rat.* International journal of pharmaceutics, 2001. **216**(1-2): p. 105-114.
27. Celebi, N., et al., *Evaluation of microemulsion and liposomes as carriers for oral delivery of transforming growth factor alpha in rats.* Journal of microencapsulation, 2012. **29**(6): p. 539-548.
28. Kazunori, K., et al., *Block copolymer micelles as vehicles for drug delivery.* Journal of controlled release, 1993. **24**(1-3): p. 119-132.
29. Kapoor, M., S.L. Lee, and K.M. Tyner, *Liposomal drug product development and quality: current US experience and perspective.* The AAPS journal, 2017. **19**(3): p. 632-641.
30. Çağdaş, M., A.D. Sezer, and S. Bucak, *Liposomes as potential drug carrier systems for drug delivery.* Application of nanotechnology in drug delivery, 2014: p. 1-100.
31. Riaz, M.K., et al., *Surface functionalization and targeting strategies of liposomes in solid tumor therapy: A review.* International journal of molecular sciences, 2018. **19**(1): p. 195.
32. Wolf, P., *The nature and significance of platelet products in human plasma.* British journal of haematology, 1967. **13**(3): p. 269-288.
33. Valadi, H., et al., *Exosome-mediated transfer of mRNAs and microRNAs is a novel mechanism of genetic exchange between cells.* Nature cell biology, 2007. **9**(6): p. 654-659.
34. Hessvik, N.P. and A. Llorente, *Current knowledge on exosome biogenesis and release.* Cellular and Molecular Life Sciences, 2018. **75**(2): p. 193-208.
35. Bunggulawa, E.J., et al., *Recent advancements in the use of exosomes as drug delivery systems.* Journal of Nanobiotechnology, 2018. **16**(1): p. 1-13.
36. Midekessa, G., et al., *Zeta Potential of Extracellular Vesicles: Toward Understanding the Attributes that Determine Colloidal Stability.* ACS omega, 2020. **5**(27): p. 16701-16710.

doi:10.6342/NTU202102907

37. Hofmann, L., et al., *The emerging role of exosomes in diagnosis, prognosis, and therapy in head and neck cancer.* International Journal of Molecular Sciences, 2020. **21**(11): p. 4072.
38. El-Naas, M. and M.A. Alhaija, *Modelling of adsorption processes.* Mathematical Modelling, 2013: p. 579-600.
39. Healy, T.W. and L.R. White, *Ionizable surface group models of aqueous interfaces.* Advances in Colloid and Interface Science, 1978. **9**(4): p. 303-345.
40. Hamid, M., et al. *Dielectric properties of natural ester oils used for transformer application under temperature variation*. in *2016 IEEE International Conference on Power and Energy (PECon)*. 2016. IEEE.
41. Schnitzer, O., I. Frankel, and E. Yariv, *Electrophoresis of bubbles.* Journal of fluid mechanics, 2014. **753**: p. 49.
42. Ohshima, H., T.W. Healy, and L.R. White, *Electrokinetic phenomena in a dilute suspension of charged mercury drops.* Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics, 1984. **80**(12): p. 1643-1667.
43. Li, M. and D. Li, *Redistribution of mobile surface charges of an oil droplet in water in applied electric field.* Advances in colloid and interface science, 2016. **236**: p. 142-151.
44. Ichikawa, T., T. Dohda, and Y. Nakajima, *Stability of oil-in-water emulsion with mobile surface charge.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006. **279**(1-3): p. 128-141.
45. Kumari, N., V. Bahadur, and S. Garimella, *Electrical actuation of dielectric droplets.* Journal of Micromechanics and Microengineering, 2008. **18**(8): p. 085018.
46. Taylor, T. and A. Acrivos, *On the deformation and drag of a falling viscous drop at low Reynolds number.* Journal of Fluid Mechanics, 1964. **18**(3): p. 466-476.
47. Eow, J.S., M. Ghadiri, and A. Sharif, *Experimental studies of deformation and break-up of aqueous drops in high electric fields.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2003. **225**(1-3): p. 193-210.

doi:10.6342/NTU202102907

48. Wang, C., et al., *Electrokinetic motion of a submerged oil droplet near an air–water interface.* Chemical Engineering Science, 2018. **192**: p. 264-272.
49. Hase, M., S.N. Watanabe, and K. Yoshikawa, *Rhythmic motion of a droplet under a dc electric field.* Physical Review E, 2006. **74**(4): p. 046301.
50. Grahame, D.C., *The electrical double layer and the theory of electrocapillarity.* Chemical reviews, 1947. **41**(3): p. 441-501.
51. Stern, O., *The theory of the electrolytic double-layer.* Z. Elektrochem, 1924. **30**(508): p. 1014-1020.
52. Masliyah, J.H. and S. Bhattacharjee, *Electrokinetic and colloid transport phenomena*. 2006: John Wiley & Sons.
53. Lee, E., *Theory of Electrophoresis and Diffusiophoresis of Highly Charged Colloidal Particles*. Vol. 26. 2018: Academic Press.
54. Rashidi, M., M. Zargartalebi, and A.M. Benneker, *Mechanistic studies of droplet electrophoresis: A review.* Electrophoresis, 2021. **42**(7-8): p. 869-880.
55. O'Farrell, P.H., *High resolution two-dimensional electrophoresis of proteins.* Journal of biological chemistry, 1975. **250**(10): p. 4007-4021.
56. Abramson, H.A., L.S. Moyer, and M.H. Gorin, *Electrophoresis of proteins and the chemistry of cell surfaces.* Electrophoresis of Proteins and the Chemistry of Cell Surfaces., 1942.
57. Ou, X., et al., *Microfluidic chip electrophoresis for biochemical analysis.* Journal of separation science, 2020. **43**(1): p. 258-270.
58. Pethig, R., *Dielectrophoresis: Status of the theory, technology, and applications.* Biomicrofluidics, 2010. **4**(2): p. 022811.
59. Staffeld, P.O. and J.A. Quinn, *Diffusion-induced banding of colloid particles via diffusiophoresis: 1. Electrolytes.* Journal of colloid and interface science, 1989. **130**(1): p. 69-87.
60. Annunziata, O., D. Buzatu, and J.G. Albright, *Protein diffusiophoresis and salt osmotic diffusion in aqueous solutions.* The Journal of Physical Chemistry B, 2012. **116**(42): p. 12694-12705.
61. Seo, M., et al., *Continuous and spontaneous nanoparticle separation by diffusiophoresis.* Lab on a Chip, 2020. **20**(22): p. 4118-4127.

doi:10.6342/NTU202102907

62. Talbot, L., et al., *Thermophoresis of particles in a heated boundary layer.* Journal of fluid mechanics, 1980. **101**(4): p. 737-758.
63. Piazza, R. and A. Parola, *Thermophoresis in colloidal suspensions.* Journal of Physics: Condensed Matter, 2008. **20**(15): p. 153102.
64. Zheng, F., *Thermophoresis of spherical and non-spherical particles: a review of theories and experiments.* Advances in colloid and interface science, 2002. **97**(1-3): p. 255-278.
65. Pamme, N. and C. Wilhelm, *Continuous sorting of magnetic cells via on-chip free-flow magnetophoresis.* Lab on a Chip, 2006. **6**(8): p. 974-980.
66. Lim, J., et al., *Magnetophoresis of nanoparticles.* Acs Nano, 2011. **5**(1): p. 217-226.
67. Dagher, S., et al., *Utilizing Continuous Flow Microdevices-based Magnetophoresis for COVID-19 Diagnosis.* 2020.
68. Smoluchowski, M., *An experiment on mathematical theorization of coagulation kinetics of the colloidal solutions.* Zeitschrift fur physikalisch Chemie, 1917. **92**: p. 129-168.
69. Hückel, E., *The cataphoresis of the sphere.* Phys. Z, 1924. **25**: p. 204-210.
70. Henry, D., *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.
71. Baygents, J.C. and D. Saville, *Electrophoresis of drops and bubbles.* Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1991. **87**(12): p. 1883-1898.
72. Ohshima, H., *Electrophoretic mobility of a liquid drop in a salt-free medium.* Journal of colloid and interface science, 2003. **263**(1): p. 333-336.
73. 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.

doi:10.6342/NTU202102907

74. Lee, E., J.-K. Hu, and J.-P. Hsu, *Electrophoresis of concentrated mercury drops.* Journal of colloid and interface science, 2003. **257**(2): p. 250-257.
75. Lee, E., S.-H. Lou, and J.-P. Hsu, *Electrophoresis of a non-conducting Newtonian drop of low electrical potential normal to a plane.* Chemical engineering science, 2006. **61**(14): p. 4550-4557.
76. 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.
77. Liao, C., et al., *Electrophoretic motion of a liquid droplet and a bubble normal to an air–water interface.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016. **507**: p. 124-133.
78. Tiselius, A., *The moving boundary method of studying the electrophoresis of proteins.* Nova Acta Regiae Soc. Sci. Uppsala, Ser. 4, 1930. **7**(4): p. 1-107.
79. Westermeier, R., *Electrophoresis in practice: a guide to methods and applications of DNA and protein separations*. 2006: John Wiley & Sons.
80. Jorgenson, J.W. and K.D. Lukacs, *Zone electrophoresis in open-tubular glass capillaries.* Analytical chemistry, 1981. **53**(8): p. 1298-1302.
81. Jorgenson, J.W. and K.D. Lukacs, *High-resolution separations based on electrophoresis and electroosmosis.* Journal of chromatography A, 1981. **218**: p. 209-216.
82. Grossman, P.D. and J.C. Colburn, *Capillary electrophoresis: Theory and practice*. 2012: Academic Press.
83. Lu, G., et al., *Capillary electrophoresis separations of glycans.* Chemical reviews, 2018. **118**(17): p. 7867-7885.
84. Hong, T., et al., *Capillary electrophoretic method for Staphylococcus aureus detection by using a novel antimicrobial peptide.* Electrophoresis, 2021. **42**(11): p. 1217-1220.
85. Poulsen, N.N., et al., *Automated coating procedures to produce poly (ethylene glycol) brushes in fused-silica capillaries.* Journal of separation science, 2017. **40**(3): p. 779-788.

doi:10.6342/NTU202102907

86. Fu, Q., et al., *A facile and versatile approach for controlling electroosmotic flow in capillary electrophoresis via mussel inspired polydopamine/polyethyleneimine co-deposition.* Journal of Chromatography A, 2015. **1416**: p. 94-102.
87. Moreno-Gordaliza, E., et al., *Bacterial surface layer proteins as a novel capillary coating material for capillary electrophoretic separations.* Analytica chimica acta, 2016. **923**: p. 89-100.
88. Sarkar, P. and P.S. Nicholson, *Electrophoretic deposition (EPD): mechanisms, kinetics, and application to ceramics.* Journal of the American Ceramic Society, 1996. **79**(8): p. 1987-2002.
89. Zhang, C., et al., *Controllable design of various microstructures for hydroxyapatite coatings by electrophoresis deposition process for biomedical applications.* Journal of The Electrochemical Society, 2019. **166**(13): p. D700.
90. Guan, S., et al., *Enhanced photocatalytic activity and stability of TiO2/graphene oxide composites coatings by electrophoresis deposition.* Materials Letters, 2021. **286**: p. 129258.
91. Voldman, J., *ELECTRICAL FORCES FOR MICROSCALE CELL MANIPULATION.* Annual Review of Biomedical Engineering, 2006. **8**(1): p. 425-454.
92. Velegol, D., et al., *Origins of concentration gradients for diffusiophoresis.* Soft matter, 2016. **12**(21): p. 4686-4703.
93. Dukhin, S., *Non-equilibrium electric surface phenomena.* Advances in Colloid and Interface Science, 1993. **44**: p. 1-134.
94. Derjaguin, B., et al., *Kinetic phenomena in boundary films of liquids.* Kolloidn. zh, 1947. **9**(01).
95. Dukhin, S.S. and B. Derjaguin, *Surface and colloid science*. 1974: Wiley-Interscience.
96. Prieve, D., et al., *Motion of a particle generated by chemical gradients. Part 2. Electrolytes.* Journal of Fluid Mechanics, 1984. **148**: p. 247-269.
97. Khair, A.S. and T.M. Squires, *The influence of hydrodynamic slip on the electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle.* Physics of fluids, 2009. **21**(4): p. 042001.

doi:10.6342/NTU202102907

98. Keh, H.J. and J.S. Jan, *Boundary effects on diffusiophoresis and electrophoresis: motion of a colloidal sphere normal to a plane wall.* Journal of colloid and interface science, 1996. **183**(2): p. 458-475.
99. Yang, F., S. Shin, and H.A. Stone, *Diffusiophoresis of a charged drop.* Journal of Fluid Mechanics, 2018. **852**: p. 37-59.
100. Kodama, A., et al., *Migration of phospholipid vesicles can be selectively driven by concentration gradients of metal chloride solutions.* Langmuir, 2017. **33**(40): p. 10698-10706.
101. Somasundar, A., et al., *Positive and negative chemotaxis of enzyme-coated liposome motors.* Nature nanotechnology, 2019. **14**(12): p. 1129-1134.
102. Hogg, T. and R.A. Freitas Jr, *Chemical power for microscopic robots in capillaries.* Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 2010. **6**(2): p. 298-317.
103. Patra, D., et al., *Intelligent, self-powered, drug delivery systems.* Nanoscale, 2013. **5**(4): p. 1273-1283.
104. Paxton, W.F., A. Sen, and T.E. Mallouk, *Motility of catalytic nanoparticles through self-generated forces.* Chemistry–A European Journal, 2005. **11**(22): p. 6462-6470.
105. Walther, A. and A.H. Müller, *Janus particles.* Soft Matter, 2008. **4**(4): p. 663-668.
106. Kaewsaneha, C., et al., *Preparation of Janus colloidal particles via Pickering emulsion: An overview.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013. **439**: p. 35-42.
107. Volpe, G., et al., *Microswimmers in patterned environments.* Soft Matter, 2011. **7**(19): p. 8810-8815.
108. Buttinoni, I., et al., *Active Brownian motion tunable by light.* Journal of Physics: Condensed Matter, 2012. **24**(28): p. 284129.
109. Kreuter, C., et al., *Transport phenomena and dynamics of externally and self-propelled colloids in confined geometry.* The European Physical Journal Special Topics, 2013. **222**(11): p. 2923-2939.
110. Das, S., et al., *Boundaries can steer active Janus spheres.* Nature communications, 2015. **6**(1): p. 1-10.
111. Simmchen, J., et al., *Topographical pathways guide chemical microswimmers.* Nature Communications, 2016. **7**(1): p. 10598.

doi:10.6342/NTU202102907

112. Solovev, A.A., et al., *Catalytic microtubular jet engines self-propelled by accumulated gas bubbles.* Small, 2009. **5**(14): p. 1688-1692.
113. Katuri, J., et al., *Designing micro-and nanoswimmers for specific applications.* Accounts of chemical research, 2017. **50**(1): p. 2-11.
114. Lattuada, M. and T.A. Hatton, *Synthesis, properties and applications of Janus nanoparticles.* Nano Today, 2011. **6**(3): p. 286-308.
115. Prieve, D.C., et al., *Diffusiophoresis of charged colloidal particles in the limit of very high salinity.* Proceedings of the National Academy of Sciences, 2019. **116**(37): p. 18257-18262.
116. Alkhadra, M.A., et al., *Continuous separation of radionuclides from contaminated water by shock electrodialysis.* Environmental science & technology, 2019. **54**(1): p. 527-536.
117. Deng, D., et al., *Water purification by shock electrodialysis: Deionization, filtration, separation, and disinfection.* Desalination, 2015. **357**: p. 77-83.
118. Ryzhkov, I., et al., *Induced-charge enhancement of the diffusion potential in membranes with polarizable nanopores.* Physical review letters, 2017. **119**(22): p. 226001.
119. Canuto, C., et al., *Spectral methods in fluid dynamics*. 2012: Springer Science & Business Media.
120. Hussaini, M. and T. Zang, *Spectral methods in fluid dynamics.* Annual Review of Fluid Mechanics, 1987. **19**(1): p. 339-367.
121. Fenn, J.B., *Ion formation from charged droplets: roles of geometry, energy, and time.* Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 1993. **4**(7): p. 524-535.
122. Booth, F., *The cataphoresis of spherical fluid droplets in electrolytes.* The Journal of Chemical Physics, 1951. **19**(11): p. 1331-1336.
123. Wuzhang, J., et al., *Electrophoretic mobility of oil droplets in electrolyte and surfactant solutions.* Electrophoresis, 2015. **36**(19): p. 2489-2497.

doi:10.6342/NTU202102907