

# 國立交通大學

## 應用化學系碩士班 碩士論文

(1) 延遲時間的特徵值表示法

Representations of Time Lag by Eigenvalues

(2) 以擴散過程延遲時間及平均首度經過時間探討成核誘導  
期及膠體穩定性

Study of Induction Time in Nucleation and Stability in

Colloids via Time Lag and Mean First Passage Time in

Diffusion

研究生：葉于榮

指導教授：陳振興 博士

中華民國一百年七月

(1) 延遲時間的特徵值表示法

Representations of Time Lag by Eigenvalues

(2) 以擴散過程延遲時間及平均首度經過時間探討成核誘導期及膠體穩定性

Study of Induction Time in Nucleation and Stability in Colloids via Time Lag and Mean First Passage Time in Diffusion

研究生：葉于榮

Student：Yu-Jung Yeh

指導教授：陳振興

博士

Advisor：Dr. Jenn-Shing Chen



國立交通大學

應用化學系碩士班

碩士論文

A Thesis

Submitted to M. S. Program,

Department of Applied Chemistry

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master

in

Applied Chemistry

July 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of Taiwan

中華民國一百年七月

## (1) 延遲時間的特徵值表示法

## (2) 以擴散過程延遲時間及平均首度經過時間探討成核誘導期及膠

### 體穩定性

學生：葉于榮

指導教授：陳振興 博士

國立交通大學應用化學系碩士班

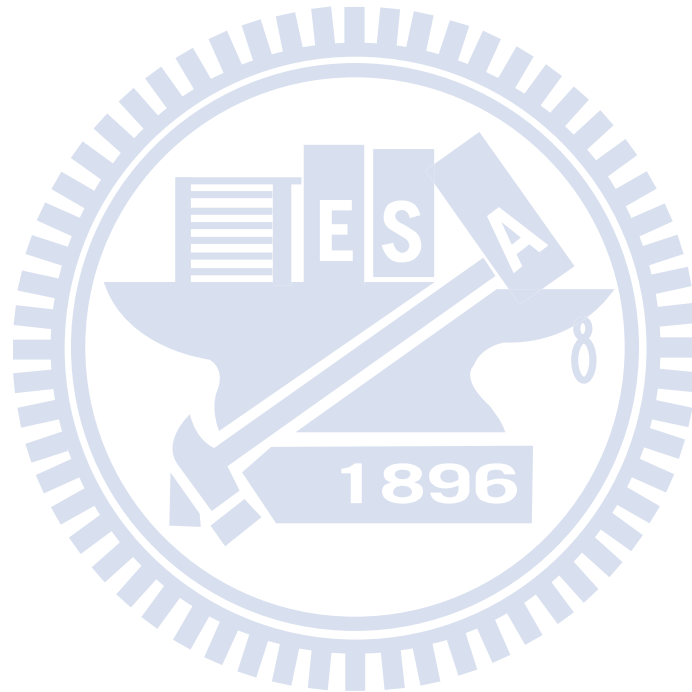
### 摘要

本文先以利用理論推導延遲時間及其二階時距的格林函數表示式。其中格林函數的邊界條件為兩端皆為吸收性。其次，文中利用擴散的觀點討論均相成核以及膠體凝結。以延遲時間及平均首度經過時間探討成核誘導期及膠體穩定性。

透過 Sturm-Liouville 運算子的性質，可以發現當原本無化學反應的擴散過程，在導入了一階化學反應之後，其特徵值會增加，而延遲時間及其二階時距會減少。在均相成核的部分，與擴散最大的不同在於均相成核是離散座標下的隨機過程，而後者是在連續座標下。有關成核系統的動力方程式，皆以拉普拉斯轉換的方式求解之。如此便能求得延遲時間以及平均首度經過時間與兩者之二階時距在離散座標下的表示式。利用推導得出的公式計算水蒸氣凝結的延遲時間以及平均首度經過時間；計算結果顯示延遲時間以及平均首度經過時間隨著蒸氣壓越大而變小。若分別以上述兩者代表水蒸氣凝結所需的誘導時

間，則兩者皆顯示蒸氣壓越大誘導時間越短。

穩定性在傳統上是用穩定比來作為定量的評估。本文試圖以擴散的觀點來解釋膠體的穩定性，並選用了延遲時間的相對比或平均首度經過時間的相對比來取代穩定比。計算結果顯示後者與穩定比之值相當接近。能障高度與穩定比則可利用最陡下降斜率法推導出兩者的近似關係。文末提出一條線性方程式，可由給定的參數估計臨界凝結電解質濃度。



**(1) Representations of Time Lag by Eigenvalues**  
**(2) Study of Induction Time in Nucleation and Stability in Colloids**  
**via Time Lag and Mean First Passage Time in Diffusion**

Student : Yu-Rung Yeh

Advisor : Dr. Jenn-Shing Chen

M. S. Program, Department of Applied Chemistry

National Chiao Tung University

Abstract

In this thesis, the eigenvalue and Green's function representations for the time lag of first and second moments were formulated. The Green's function mentioned above is the one subject to the boundary conditions on both ends being absorbing. The homogeneous nucleation and the coagulation of colloids were discussed with the help of diffusion. Time lag and mean first passage time were employed to interpret the induction time in nucleation and the stability of colloids.

The time lag of the first and of second moments will decrease as a result of the properties of Sturm-Liouville operator. We have derived the kinetic equations of homogeneous nucleation in the discrete number of particle coordinate, followed by solving in the Laplace domain. In this way, time lag, mean first passage time, and their corresponding second moments can be obtained. The formulas were tested in the problem of condensing water vapor. The results show that induction time for vapor condensation decreases with increasing vapor pressure.

The stability of colloids is commonly expressed by stability ratio. We attempted to interpret the stability with the viewpoint of diffusion via the parameters, relative time lag and relative mean first passage time. It is indicated that relative mean first passage time matches with stability ratio quite well. The relation between the barrier height and the stability ratio is also discussed by applying the method of steepest descent, to obtain an approximate formula. Furthermore, a linear equation was proposed to calculate the critical coagulation concentration from known parameters.

## 誌謝

時間在不知不覺中飛逝，轉眼間論文也告一段落。在交大應化系中求學著實能夠讓人沉浸在全然的學術氛圍中，讓人同時體會到研究的艱辛以及突破的感動。其中的磨練與學習也讓我從少不更事的浪蕩少年蛻變為成熟穩重的男子漢。

敝人能夠順利的完成論文並取得學位，最重要的就是要感謝我的指導教授陳振興老師的提攜。猶記得與老師討論時，老師總是不厭其煩地說明許多容易疏忽的基本觀念，並能夠以許多不同的觀點來切入並檢視問題，讓我獲益良多。在做事的態度上，老師要求的嚴謹、認真也深深地讓我明白自己的缺點。

感謝口試委員蘇志明教授及王念夏教授在百忙之中撥冗審閱論文，並不吝惠賜寶貴的意見，使論文更加完整。感謝高大宇學長與葉癸廷學長時常回來找我們。感謝實驗室的夥伴們，楊凱婷學姊、伍竝賓、廖先德、林偉智、陳穎輝，讓我不論是在學業上或是生活上都經常受到大家的幫忙照顧，也讓我擁有一段美好的時光。

最後要感謝我的家人，總是在我最需要的時候伸出援手，並且無怨無悔地付出。在此我將完成論文的喜悅以及期待未來的雀躍與你們分享。

## 總目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
誌謝.....	IV
總目錄.....	V
圖目錄.....	VIII
表目錄.....	XI

### 第一章 理論推導延遲時間及其二階時距之特徵值表示式

1.1 前言.....	1
1.2 以機率分佈的觀點探討延遲時間-高階的延遲時間.....	3
1.3 邊界條件為兩邊皆吸收時的格林函數.....	5
1.4 穩態的濃度分佈與格林函數的關係.....	9
1.5 利用格林函數求取濃度 $\rho(x, t)$ 以及流出通量 $J_{out}(t)$ 的表示式.....	11
1.6 以特徵值及格林函數表示一階時距的延遲時間.....	13
1.7 以特徵值表示二階時距的延遲時間.....	16
1.8 擴散過程伴隨化學反應時的延遲時間及其二階時距之特徵值表示式.....	19
1.9 擴散過程伴隨化學反應時延遲時間的減少.....	28
參考文獻.....	37

### 附錄一

A1.1 利用部份積分求取 $\int_0^{\infty} t \frac{\partial^2}{\partial t^2} \rho(x, t) dt$ 及 $\int_0^{\infty} t^2 \frac{\partial^3}{\partial t^3} \rho(x, t) dt$ .....	40
A1.2 利用部份積分改寫 $\int_0^h \frac{1}{D(x)K(x)} \int_x^h f(y) dy dx$ .....	42
A1.3 利用格林函數 $G(x, y)$ 與邊界條件求解 $a(x, t)$ 以及 $a_{ss}(x)$ .....	43

A1.4 化簡格林函數的積分 $2 \int_0^h \left( \int_0^h K(x)K(y)G(x,y)G(y,x,x < y)dy \right) dx$ .....	49
---	----

## 第二章 均相成核的延遲時間及平均第一經過時間

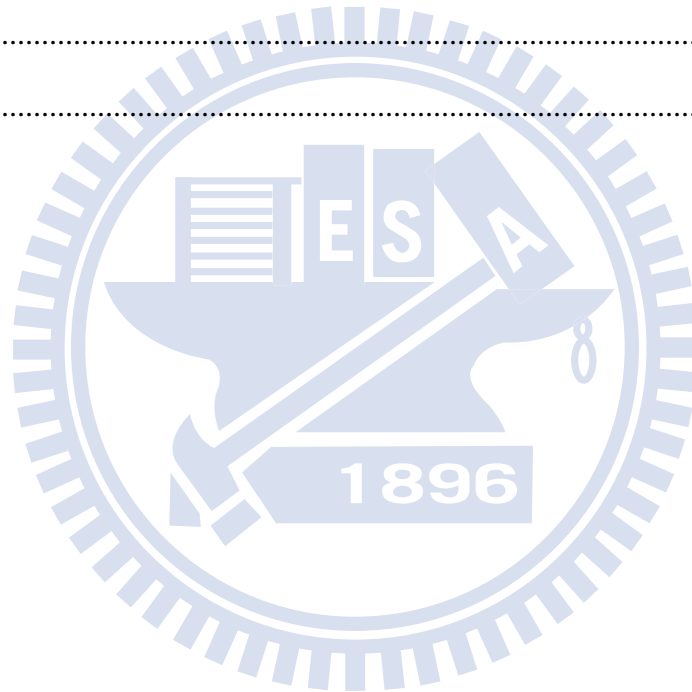
2.1. 前言 .....	54
2.2. 成核過程的延遲時間：動力學關係式 .....	56
2.3. 成核過程的延遲時間：求解方程組以及結果的推廣 .....	60
2.4. 成核過程的延遲時間：公式推導 .....	65
2.5. 成核過程的平均首度經過時間：動力學關係式 .....	69
2.6. 成核過程的平均首度經過時間：求解方程組以及結果的推廣 .....	71
2.7. 成核過程的平均首度經過時間：公式推導 .....	74
2.8. 模擬水蒸氣凝結的計算結果 .....	81
參考文獻 .....	88
附錄二	
A 2.1 由 (2-14) 式求解之結果及其規則性 .....	90
A 2.2 由 (2-41) 式求解之結果及其規則性 .....	92
A2.3 計算成核過程的延遲時間及平均首度經過時間之程式碼 .....	94

## 第三章 膠體的穩定性

3.1. 前言 .....	100
3.2. 粒子的引力位能及斥力位能公式 .....	102
3.3. 穩定比 .....	105
3.4. 傳輸矩陣演算法簡介 .....	108
3.5. 利用傳輸矩陣法計算平均第一經過時間 .....	112
3.6. 位能、穩定比、平均首度經過時間、延遲時間的計算結果 .....	120
3.7. 利用最陡下降斜率法推導穩定比的近似計算 .....	136



3.8. 分別利用估計公式以及作圖法預估臨界凝聚濃度 .....	142
3.9. 討論 .....	155
參考文獻 .....	159
附錄三	
A3.1 說明 (3-41) 式中， $T_{22}(0) = 1$ .....	162
A3.2 最陡下降斜率法簡介 .....	163
A3.3 計算穩定比與平均首度經過時間之程式碼 .....	167
第四章 結論 .....	175
參考文獻 .....	183



## 圖目錄

圖1-1	利用理論公式，流出總量對時間作圖的理論線及其漸進線。.....1	1
圖1-2	延遲時間大致座落於 $h^2 / 6D \pm h^2 / \sqrt{90D}$ 的範圍中。.....36	36
圖2-1	成核時的自由能變化圖。圖中 $G$ 為自由能， $n$ 為多體粒子中所包含的單體粒子個數， $n^*$ 為自由能變化最大時的粒子大小。.....57	57
圖2-2	成核示意圖。 $n=1$ 處固定濃度， $n=5$ 為吸收性邊界。.....58	58
圖2-3	成核示意圖。 $n=1$ 處為固定濃度邊界， $n=m$ 處為吸收性邊界。.....63	63
圖2-4	成核示意圖。起始條件發生在 $n=1$ 處。 $n=4$ 為吸收性邊界。.....69	69
圖2-5	成核示意圖。起始條件發生在 $n=1$ 處。 $n=m$ 處為吸收性邊界。.....73	73
圖2-6	臨界尺寸 $n^*$ 及吸收性邊界 $n=m$ 示意圖。.....81	81
圖2-7	$P/P_{\text{sat}}$ 改變時，延遲時間的變化情形。.....87	87
圖3-1	將連續的擴散範圍劃分為許多均質的區塊。.....109	109
圖3-2	計算平均首度經過時間的示意圖。進行布朗運動的膠體粒子，在位能場下嘗試越過能障。越過能障到達吸收性邊界便會造成凝結。.....112	112
圖3-3	1-1 價電解質濃度改變對穩定比、平均首度經過時間的相對比與延遲時間的相對比之影響。.....122	122
圖3-4	1-1 價電解質濃度改變時，位能曲線隨 $h=r/a$ 的變化。其中 $r$ 為兩膠體粒子中心的距離， $a$ 為粒子半徑。.....123	123
圖3-5	2-2 價電解質濃度改變對穩定比、平均首度經過時間的相對比與延遲時間的相對比之影響。.....124	124
圖3-6	2-2 價電解質濃度改變時，位能曲線隨 $h=r/a$ 的變化。其中 $r$ 為兩膠體粒子中心的距離， $a$ 為粒子半徑。.....125	125
圖3-7	3-3 價電解質濃度改變對穩定比、平均首度經過時間的相對比與延遲時間的相對比之影響。.....126	126
圖3-8	3-3 價電解質濃度改變時，位能曲線隨 $h=r/a$ 的變化。其中 $r$ 為兩膠體粒子中心的距離， $a$ 為粒子半徑。.....127	127

圖3-9	改變 Hamaker 常數為 $A = 0.7 \times 10^{-20} \text{ J}$ ，1-1 價電解質濃度改變在不同表面電位下對穩定比及平均首度經過時間的相對比之影響。.....	128
圖3-10	改變 Hamaker 常數為 $A = 1.2 \times 10^{-20} \text{ J}$ ，1-1 價電解質濃度改變在不同表面電位下對穩定比及平均首度經過時間的相對比之影響。.....	129
圖3-11	改變 Hamaker 常數為 $A = 1.7 \times 10^{-20} \text{ J}$ ，1-1 價電解質濃度改變在不同表面電位下對穩定比及平均首度經過時間的相對比之影響。.....	130
圖3-12	改變 Hamaker 常數為 $A = 2.2 \times 10^{-20} \text{ J}$ ，1-1 價電解質濃度改變在不同表面電位下對穩定比及平均首度經過時間的相對比之影響。.....	131
圖3-13	在 $A = 2 \times 10^{-20} \text{ J}$ 時，不同價數的電解質對穩定比的影響。.....	134
圖3-14	同是 1-1 價電解質時，不同的 Hamaker 常數對穩定比的影響。.....	135
圖3-15	將 $\log W$ 與能障高度一同作圖，可以在定性上發現兩者趨勢相同。 $C$ 為電解質的濃度，電解質濃度會影響斥力位能，因此能障高度會隨電解質濃度改變。.....	136
圖3-16	改變電解質價數時，穩定比與其近似值的計算結果。.....	140
圖3-17	$\log W_{\text{approximation}}$ 對 $\frac{V(h_0)}{kT}$ 作圖，接近線性代表 (3-46) 式成立。 $W_{\text{approximation}}$ 為利用 (3-44) 式所求得的近似值。.....	141
圖3-18	c.c.c.時的位能曲線示意圖。能障最大值恰巧為零。 $\log(C/\text{molL}^{-1}) = -2.219$ 時。橫座標為 $h = r/a$ ， $r$ 為兩粒子中心的距離， $a$ 為粒子半徑。.....	142
圖3-19	利用電腦求適解將 (3-80) 式近似為 (3-81) 式。.....	146
圖3-20	利用電腦求適解將 (3-84) 式近似為 (3-85) 式。.....	148
圖3-21	將圖 3-13 的計算結果，利用線性區外插以求其臨界凝結濃度。.....	154

## 表目錄

表2-1	在 $P/P_{\text{sat}} = 5$ 時所得到的計算結果。.....	86
表3-1	圖 3-3 到圖 3-8 的計算條件.....	121
表3-2	烴類、聚苯乙烯、雲母在水中之 Hamaker 常數。.....	121
表3-3	試誤法求得之臨界凝結濃度以及利用本節 (3-85) 式預測之臨界凝結濃度。臨界凝結濃度為能障最高點恰巧為零時的電解質濃度。.....	151
表3-4	利用作圖法所求得之臨界凝結濃度。臨界凝結濃度為能障最高點恰巧為零時的電解質濃度。.....	152



# 第一章 理論推導延遲時間及其二階時距之特徵值表示式

## 1.1 前言

在討論擴散延遲時間 (time lag) 時，邊界條件是定義在一端邊界為固定濃度而一端邊界為吸收性 (absorbing)。所謂的吸收性邊界指的是該處濃度固定為零，也就是說當物質擴散到達該處即視為逃逸出擴散範圍而不再復返。當擴散發生在此種邊界條件下時，物質會由固定濃度的邊界端進入擴散範圍。而當物質擴散到達吸收性邊界端時，則離開擴散範圍。在此邊界條件下，擴散會先經歷一段非穩定狀態，最終趨於穩定；當想要估計穩態時物質流出的總量  $Q(t)$ ，延遲時間便是非常好用的工具。典型的延遲時間表示，如圖 1-1 所示：

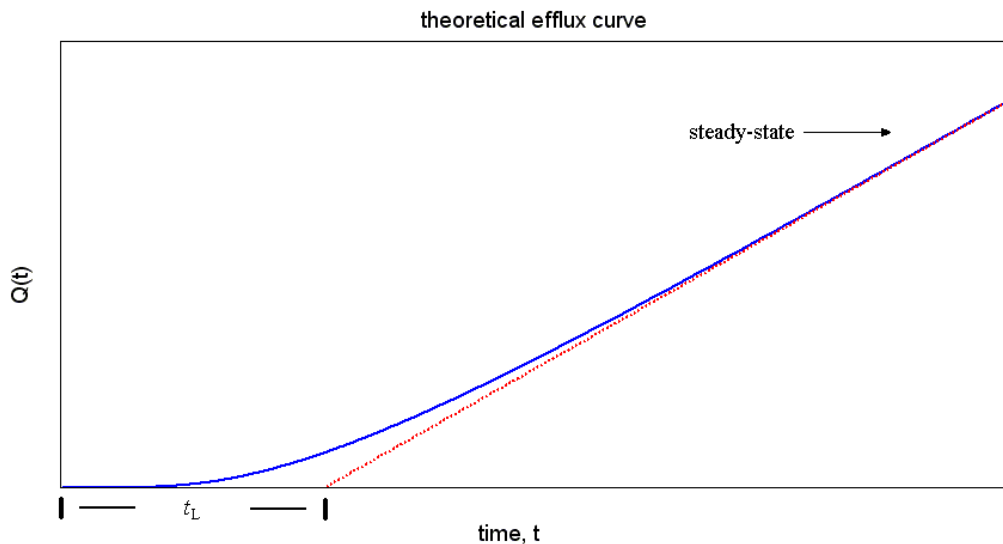


圖 1-1 利用理論公式<sup>1</sup>，流出總量對時間作圖的理論線（級數解取至  $n = 200$ ）及其漸進線。

圖 1-1 中，經過足夠久的時間後，流出的通量趨於穩定而成為一個定值  $J_{ss}$ ，此時便是穩態 (steady state)。流出的總量  $Q(t)$  對時間的微分便是通量  $J(t)$ ，因此圖 1-1 中漸進線的斜率即為  $J_{ss}$ 。因而穩態時流出的總量便可以利用延遲時間  $t_L$  表達如下<sup>2</sup>：

$$\lim_{t \rightarrow \infty} Q(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} (t - t_L) J_{ss} \quad (1-1)$$

(1-1) 式的好處是如果能夠得知延遲時間，便能夠在不必求解擴散方程式的情形下求出穩定態時流出的總量。

文獻上，延遲時間的使用首見於 Daynes 的文章<sup>2</sup>，當時由於飛船的誕生而衍生出橡膠帆布的漏氣問題；Daynes 利用實驗求出穿透率 (permeability) 及延遲時間 (time lag)，並由此兩個參數能夠求得擴散係數 (diffusion coefficient) 及吸收係數 (absorption coefficient)。早期 Barrer<sup>3,4</sup> 以及 Goodknight<sup>5</sup> 也利用延遲時間的方法，配合簡單的模型以及公式推導，使得延遲時間的方法可以用來求出多孔性介質 (porous media) 的孔洞性 (porosity)、繞曲性 (tortuosity) 等參數。

在理論上 Frisch<sup>6,7</sup> 則解出在一維擴散，擴散係數為濃度函數時的延遲時間。並且若是能夠猜測擴散係數對濃度的函數型態，則透過特別設計的實驗便能求出擴散係數及溶解度 (solubility)。在討論擴散通過不同介質時，Chen<sup>8</sup> 導出帶有分配係數 (partition coefficient) 的擴散方程式，並利用重覆積分得到此情況下的延遲時間。Chen<sup>9</sup> 也用拉氏

轉換以及變數變換的方法討論有反應及對流的擴散情形；得到的結果和 Leypoldt 及 Gough<sup>10</sup> 利用有限傅立葉轉換所得的結果是互通的。Siegel<sup>11-12</sup> 利用拉氏轉換發現轉換後的參數可以用矩陣的作法表達，並能夠計算延遲時間；並在近年利用實驗以及理論對矩陣的方法做驗證。Chen<sup>13</sup> 並將 Siegel<sup>11</sup> 的矩陣做法延伸，改變起始條件為脈衝函數 (Dirac delta function) 使得矩陣的做法能夠計算平均第一經過時間。由於矩陣在電腦上可以快速運算，因此是計算延遲時間很好的演算法。

在應用上延遲時間經常在薄膜的性質以及穩態的討論中提到，如介面處為非平衡條件下的薄膜擴散<sup>14</sup>、薄膜中加入可反應的藥品時的貫穿曲線 (breakthrough curve)<sup>15</sup>；以及在氣體分離過程中，利用圓柱形高分子膜操作<sup>16</sup>，也討論到延遲時間。

本章首先將討論延遲時間以及延遲時間的高階距 (higher moments)。另外我們將討論一些物理量的格林函數表示法：如穩態時的濃度分佈， $\rho_{ss}$ 。最後並利用格林函數 (Green's function) 以及特徵值表示一階延遲時間及二階的延遲時間。

## 1.2 以機率分佈的觀點探討延遲時間 – 高階的延遲時間

首先將邊界條件設定在一邊為固定濃度，一邊為吸收性。在穩定態時，延遲時間和總擴散量  $Q(t)$  之間存在著 (1-1) 式的關係。(1-1) 式是 Daynes 等人在操作實驗時所觀察到的結論<sup>2</sup>，有其操作上的實用

性，不過我們也能以機率分佈的觀點做理論上的討論。

在 (1-1) 式中，由吸收性邊界流出的總量  $Q(t)$  是通量  $J_{\text{out}}(t)$  對時間的積分，即

$$Q(t) = \int_0^t J_{\text{out}}(t') dt' \quad (1-2)$$

進一步將  $Q(t)$  做部份積分，可以得到：

$$Q(t) = tJ_{\text{out}}(t) \Big|_0^t - \int_0^t t' \frac{\partial}{\partial t'} J_{\text{out}}(t') dt' \quad (1-3)$$

接著將 (1-1) 式移項整理  $t_L$ ，可得到 (1-4) 式。再將 (1-3) 式  $Q(t)$  部份積分的結果代入：

$$t_L = \lim_{t \rightarrow \infty} \left( t - \frac{Q(t)}{J_{\text{ss}}} \right) \quad (1-4)$$

$$= \lim_{t \rightarrow \infty} \left( t - \frac{tJ_{\text{out}}(t) - \int_0^t t' \frac{\partial}{\partial t'} J_{\text{out}}(t') dt'}{J_{\text{ss}}} \right)$$

$$= \lim_{t \rightarrow \infty} \left( t - t \frac{J_{\text{out}}(t)}{J_{\text{ss}}} \right) + \frac{\int_0^{\infty} t \frac{\partial}{\partial t'} J_{\text{out}}(t) dt}{J_{\text{ss}}}$$

$$= \frac{\int_0^{\infty} t \frac{\partial}{\partial t} J_{\text{out}}(t) dt}{J_{\text{ss}}} \quad (1-5)$$

(1-5) 式和 (1-1) 式在數學上是等義的。但是 (1-5) 式的好處在於，若是將  $\frac{\partial}{\partial t} J_{\text{out}}(t) / J_{\text{ss}}$  看成是一個機率密度函數 (probability density



function)，分佈範圍由  $t=0$  至  $t \rightarrow \infty$ ，則延遲時間可以說是此分佈的一階時距 (first moment)，也就是此機率分佈平均的時間。

因此我們便能夠依照 (1-5) 式定義出不同時距的延遲時間。二階時距的延遲時間  $t_L^{(2)}$  便定義為：

$$t_L^{(2)} = \frac{\int_0^{\infty} t^2 \frac{\partial}{\partial t} J_{\text{out}}(t) dt}{J_{ss}} \quad (1-6)$$

二階時距和分佈的標準差相關。此機率密度函數的變異量 (variance)

可利用二階時距求取如下<sup>17</sup>

$$\text{Variance}\left(\frac{\partial}{\partial t} \frac{J_{\text{out}}(t)}{J_{ss}}\right) = t_L^{(2)} - (t_L)^2 \quad (1-7)$$

標準差  $\sigma$  則為變異量的開根號

$$\sigma = \sqrt{\text{Variance}} \quad (1-8)$$

而在本章的最後，我們將利用格林函數以及特徵值來表示平均延遲時間以及延遲時間的二階距 (second moment)。

### 1.3 邊界條件為兩邊皆吸收時的格林函數

我們首先定義當邊界條件兩邊都為吸收性的格林函數，並加以求解。本節得到的格林函數可以在 1.4 節用以表示穩態的濃度分佈，之後並可以用來表示延遲時間。

首先定義邊界條件為兩邊皆是吸收性邊界的格林函數。考慮一維擴散，不考慮流動 (advection) 及反應的情形下，擴散係數和分配係數分別以  $D(x)$ 、 $K(x)$  表示，濃度以  $\rho$  表示。則擴散方程式可以寫成<sup>8</sup>：

$$\frac{\partial}{\partial x} D(x) K(x) \frac{\partial \rho(x,t)}{\partial x} = \frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} \quad (1-9)$$

其中  $x$ 、 $t$  分別為位置及時間。假設起始時，粒子在  $x_0$  位置的總量為一單位，其餘為零。起始條件的數學表示式為  $\rho(x,0) = \delta(x-x_0)$ ， $\delta(x-x_0)$  為脈衝函數 (Dirac delta function)；利用起始條件並將 (1-9) 式兩邊取拉普拉斯轉換 (Laplace transform) 則可以得到：

$$\frac{\partial}{\partial x} D(x) K(x) \frac{\partial \hat{\rho}(x, x_0, s)}{\partial x} = s \hat{\rho}(x, x_0, s) - \delta(x-x_0) \quad (1-10)$$

其中  $\hat{\rho}$  符號代表拉普拉斯轉換後的函數，如  $\hat{\rho}(x, x_0, s) = \mathcal{L}\{\rho(x, x_0, t)\}$ ； $\mathcal{L}$  代表拉普拉斯轉換的符號。令活性 (activity) 為

$$a(x,t) = \frac{\rho(x,t)}{K(x)} \quad (1-11)$$

拉普拉斯轉換後的活性為

$$\hat{a}(x,s) = \frac{\hat{\rho}(x,s)}{K(x)} \quad (1-12)$$

則 (1-10) 式可以將  $\hat{\rho}(x, x_0, s)$  代換為  $\hat{a}(x, x_0, s)$  而改寫成

$$\frac{\partial}{\partial x} D(x) K(x) \frac{\partial \hat{a}(x, x_0, s)}{\partial x} = K(x) s \hat{a}(x, x_0, s) - \delta(x-x_0) \quad (1-13)$$

當邊界條件為兩邊都是吸收性的邊界條件下，最初置入的粒子最終都

將全部逃逸出邊界。所以當  $t \rightarrow \infty$  時擴散範圍中的濃度為零，意即

$\lim_{s \rightarrow 0} s \hat{a}(x, x_0, s) = \lim_{t \rightarrow \infty} a(x, x_0, t) = 0$ 。因此將 (1-13) 式兩邊取  $s \rightarrow 0$  則可以

得到

$$\frac{\partial}{\partial x} D(x)K(x) \frac{\partial}{\partial x} \hat{a}(x, x_0, 0) = -\delta(x - x_0) \quad (1-14)$$

根據格林函數 (Green's function) 的定義<sup>18</sup>，可以知道  $\hat{a}(x, x_0, 0)$  就是

$-\frac{\partial}{\partial x} D(x)K(x) \frac{\partial}{\partial x}$  此運算子在兩邊界皆為吸收性時的格林函數。

令格林函數為  $G(x, y)$ ，並設定兩邊界條件都是吸收性，則 (1-14)

式可以寫為

$$\frac{\partial}{\partial x} D(x)K(x) \frac{\partial}{\partial x} G(x, x_0) = -\delta(x - x_0) \quad (1-15)$$

其邊界條件為

$$G(0, x_0) = G(h, x_0) = 0 \quad (1-16)$$

(1-15) 式中  $\delta(x - x_0)$  為脈衝函數，其積分為單位步階函數 (unit step

function)，即  $\int_0^x \delta(x - x_0) dx = u(x - x_0)$ 。將 (1-15) 式兩邊積分 0 到  $x$  可得

$$D(x)K(x) \frac{\partial}{\partial x} G(x, x_0) - D(0)K(0) \frac{\partial}{\partial x} G(x, x_0) \Big|_{x=0} = -u(x - x_0) \quad (1-17)$$

單位步階函數的定義為

$$u(x - x_0) = \begin{cases} 0 & x < x_0 \\ 1 & x > x_0 \end{cases} \quad (1-18)$$

令  $D(0)K(0)\frac{\partial}{\partial x}G(x, x_0)\Big|_{x=0} = A(x_0)$ ，則可整理為

$$\frac{\partial}{\partial x}G(x, x_0) = \frac{A(x_0)}{D(x)K(x)} - \frac{u(x-x_0)}{D(x)K(x)} \quad (1-19)$$

將 (1-19) 式由  $x=0$  積分至  $x=h$ ，並利用 (1-16) 式的邊界條件及單位步階函數的定義 (1-18) 式，可以求出  $A(x_0)$  的函數形式：

$$\begin{aligned} G(h, x_0) - G(0, x_0) &= \int_0^h \frac{A(x_0)}{D(x)K(x)} dx - \int_0^h \frac{u(x-x_0)}{D(x)K(x)} dx \\ 0 &= A(x_0) \int_0^h \frac{1}{D(x)K(x)} dx - \int_{x_0}^h \frac{1}{D(x)K(x)} dx \end{aligned} \quad (1-20)$$

得出  $A(x_0)$  為：

$$A(x_0) = \frac{\int_{x_0}^h \frac{1}{D(x)K(x)} dx}{\int_0^h \frac{1}{D(x)K(x)} dx} \quad (1-21)$$

求出  $A(x_0)$  之後，再回到 (1-19) 式繼續求取  $G(x, x_0)$ 。將 (1-19) 式兩邊由 0 積分至  $x$ ，得出格林函數  $G(x, x_0)$  為：

$$G(x, x_0) = A(x_0) \int_0^x \frac{1}{D(x')K(x')} dx' - \int_0^x \frac{u(x-x_0)}{D(x')K(x')} dx' \quad (1-22)$$

再將 (1-18) 式的  $u(x, x_0)$  代入上式中，得到  $G(x, x_0)$  為

$$G(x, x_0) = \begin{cases} A(x_0) \int_0^x \frac{1}{D(x')K(x')} dx' & x < x_0 \\ A(x_0) \int_0^x \frac{1}{D(x')K(x')} dx' - \int_{x_0}^x \frac{1}{D(x')K(x')} dx' & x > x_0 \end{cases} \quad (1-23)$$

將算出來的  $A(x_0)$  代入 (1-23) 式中。最後可得：

$$G(x, x_0) = \begin{cases} \left( \int_0^h \frac{1}{DK} dx \right)^{-1} \left( \int_0^x \frac{1}{DK} dx' \int_{x_0}^h \frac{1}{DK} dx \right) & x < x_0 \\ \left( \int_0^h \frac{1}{DK} dx \right)^{-1} \left( \int_0^{x_0} \frac{1}{DK} dx \int_x^h \frac{1}{DK} dx' \right) & x > x_0 \end{cases} \quad (1-24)$$

此為邊界條件在兩邊皆吸收下，擴散方程式的格林函數。

#### 1.4 穩態的濃度分佈與格林函數的關係

本節中引用之前的文獻<sup>8</sup>，當擴散方程式的邊界條件一邊為固定濃度，一邊為吸收性時，其穩態的濃度分佈  $\rho_{ss}(x)$  可以利用兩邊界都是吸收性的格林函數來表示。

一維的擴散方程式可以寫為<sup>8</sup>

$$\frac{\partial}{\partial x} D(x)K(x) \frac{\partial \rho(x,t)}{\partial x} = \frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} \quad (1-25)$$

其中  $D$ 、 $K$  分別為擴散係數以及分配係數，兩者僅為位置的函數。邊界條件為當  $x=0$  時， $\rho(0,t)=\rho_0$ ；當  $x=h$  時， $\rho(h,t)=0$ ；起始條件為當  $t=0$  時， $\rho(x,0)=0$ 。則穩態時的通量可以利用 (1-25) 式解得或參照文獻<sup>8</sup>，其為：

$$J_{ss} = \frac{\rho_0}{\int_0^h \frac{1}{D(x)K(x)} dx} \quad (1-26)$$

而穩態時的濃度分佈為<sup>8</sup>：

$$\rho_{ss}(x) = \rho_0 K(x) \frac{\int_0^x \frac{1}{D(y)K(y)} dy}{\int_0^h \frac{1}{D(x)K(x)} dx} \quad (1-27)$$

另一方面，若我們將 (1-24) 式中兩邊界皆為吸收性的格林函數  $G(x, x_0)$  的  $x_0$  以  $x$  代入，則可以得到  $G(x, x)$  為

$$G(x, x) = \frac{\int_0^x \frac{1}{DK} dx' \int_x^h \frac{1}{DK} dx'}{\int_0^h \frac{1}{DK} dx} \quad (1-28)$$

比較 (1-27) 式以及 (1-28) 式，我們可以發現  $\rho_{ss}(x)$  可以用  $G(x, x)$  表達為

$$\rho_{ss}(x) = \rho_0 K(x) \frac{G(x, x)}{\int_0^x \frac{1}{D(y)K(y)} dy} \quad (1-29)$$

(1-29) 式便是穩態濃度與格林函數的關係式。注意到  $G(x, x)$  為兩邊界皆吸收性且來源點 (source point) 和觀察點 (observation point) 相同的格林函數。

## 1.5 利用格林函數求取濃度 $\rho(x,t)$ 以及流出通量 $J_{\text{out}}(t)$ 的表示式

求得一個運算子的格林函數，通常可以利用此格林函數來反向求解該運算子的方程式。本節中我們將利用格林函數來表達擴散方程式的解， $\rho(x,t)$ 。

擴散方程式的格林函數可以依 (1-15) 式的定義寫為

$$\frac{\partial}{\partial x} D(x)K(x) \frac{\partial}{\partial x} G(x, x_0) = -\delta(x - x_0) \quad (1-15)$$

其邊界條件為

$$G(0, x_0) = G(h, x_0) = 0 \quad (1-16)$$

而擴散方程式可利用活性寫為

$$\frac{\partial}{\partial x} D(x)K(x) \frac{\partial}{\partial x} a(x, t) = K(x) \frac{\partial}{\partial t} a(x, t) \quad (1-30)$$

其邊界條件為

$$a(0, t) = \rho_0 / K(0), \quad a(h, t) = 0 \quad (1-31)$$

利用附錄 A 1.3 節中的 (A 1-31) 式，活性  $a(x, t)$  可利用格林函數求得為

$$a(x, t) = \int_0^h -G(x, y) \frac{\partial}{\partial y} \rho(y, t) dy + D(0) \rho_0 \left( \frac{\partial}{\partial y} G(x, y) \right)_{y=0} \quad (1-32)$$

因此可以得知  $\rho(x, t)$  為

$$\rho(x,t) = \int_0^h -K(x)G(x,y) \frac{\partial}{\partial y} \rho(y,t) dy + K(x)D(0)\rho_0 \left( \frac{\partial}{\partial y} G(x,y) \right)_{y=0} \quad (1-33)$$

我們只要知道方程式的邊界條件以及格林函數，便能夠利用格林函數求解任意的二階方程式。在附錄 A 1.3 節中有關於擴散-反應方程式的求解過程。

另外要介紹流出通量  $J_{\text{out}}(t)$  的表示式以便推導延遲時間。首先將

(1-9) 式的擴散方程式由  $x$  積分至  $h$ ：

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow h} D(x)K(x) \frac{\partial}{\partial x} \frac{\rho(x,t)}{K(x)} - D(x)K(x) \frac{\partial}{\partial x} \frac{\rho(x,t)}{K(x)} &= \int_x^h \frac{\partial \rho(y,t)}{\partial t} dy \\ -J_{\text{out}}(t) - D(x)K(x) \frac{\partial}{\partial x} \frac{\rho(x,t)}{K(x)} &= \int_x^h \frac{\partial \rho(y,t)}{\partial t} dy \end{aligned} \quad (1-34)$$

並利用通量的定義  $J(x,t) = -D(x)K(x) \frac{\partial}{\partial x} \frac{\rho(x,t)}{K(x)}$  加以整理； $J_{\text{out}}(t)$  即為  $x = h$  處的通量。

將 (1-34) 式移項整理。考慮到方程式的簡潔，我們將  $D(x)$ 、 $K(x)$  簡寫為  $D$ 、 $K$ ，兩者仍為位置的函數：

$$-\frac{\partial}{\partial x} \frac{\rho(x,t)}{K} = J_{\text{out}}(t) \frac{1}{DK} + \frac{1}{DK} \int_x^h \frac{\partial \rho(y,t)}{\partial t} dy \quad (1-35)$$

並且再積分一次，由  $x$  積分至  $h$ ：

$$-\frac{\rho(h)}{K(h)} + \frac{\rho(x,t)}{K(x)} = J_{\text{out}}(t) \int_x^h \frac{1}{DK} dy + \int_x^h \frac{1}{DK} \int_y^h \frac{\partial \rho(z,t)}{\partial t} dz dy \quad (1-36)$$

由邊界條件可以得知下游端  $\rho(h) = 0$ 。最後兩邊同乘以  $K(x)$ ，即可求得  $\rho(x,t)$ ：



$$\rho(x,t) = J_{\text{out}}(t)K(x)\int_x^h \frac{1}{DK} dy + K(x)\int_x^h \frac{1}{DK} \int_y^h \frac{\partial \rho(z,t)}{\partial t} dz dy \quad (1-37)$$

將 (1-37) 式以  $x=0$  代入，並且由邊界條件得知  $\rho(0,t) = \rho_0$ ，則可以得到

$$\rho_0 = J_{\text{out}}(t)K(0)\int_0^h \frac{1}{DK} dy + K(0)\int_0^h \frac{1}{DK} \int_y^h \frac{\partial \rho(z,t)}{\partial t} dz dy \quad (1-38)$$

移項整理後可得到  $J_{\text{out}}(t)$  為

$$J_{\text{out}}(t) = \frac{\rho_0 - K(0)\int_0^h \frac{1}{DK} \int_y^h \frac{\partial \rho(z,t)}{\partial t} dz dy}{K(0)\int_0^h \frac{1}{DK} dy} \quad (1-39)$$

其中  $\rho_0 / K(0)\int_0^h \frac{1}{DK} dy$  可由 (1-26) 式看出為穩態時的通量  $J_{\text{ss}}$ <sup>8</sup>。因此

$J_{\text{out}}(t)$  可以寫為

$$J_{\text{out}}(t) = J_{\text{ss}} \frac{\int_0^h \frac{1}{DK} \int_y^h \frac{\partial \rho(z,t)}{\partial t} dz dy}{\int_0^h \frac{1}{DK} dy} \quad (1-40)$$

我們將利用 (1-40) 式推導延遲時間及延遲時間的二階時距。

## 1.6 以特徵值及格林函數表示一階時距的延遲時間

我們發現一階時距的延遲時間可以用一階的格林函數以及特徵值表示，如 (1-44) 式及 (1-47) 式所示。

首先由延遲時間的定義 (1-5) 式出發，並將  $J_{\text{out}}(t)$  的表示式 (1-40)

式代入：

$$t_L = \frac{\int_0^{\infty} t \frac{\partial}{\partial t} J_{\text{out}}(t) dt}{J_{\text{ss}}} \quad (1-5)$$

$$= \frac{1}{J_{\text{ss}}} \int_0^{\infty} t \frac{\partial}{\partial t} \left( J_{\text{ss}} - \frac{\int_0^h \frac{1}{DK} \int_x^h \frac{\partial \rho(y,t)}{\partial t} dy dx}{\int_0^h \frac{1}{DK} dy} \right) dt$$

$$= -\frac{1}{J_{\text{ss}}} \frac{1}{\int_0^h \frac{1}{DK} dy} \int_0^h \frac{1}{DK} \int_x^h \int_0^{\infty} t \frac{\partial^2 \rho(y,t)}{\partial t^2} dt dy dx \quad (1-41)$$

利用附錄一的積分結果 (A 1-5) 式，得知  $\int_0^{\infty} t \frac{\partial^2 \rho(y,t)}{\partial t^2} dt = -\rho_{\text{ss}}(y)$ ；以及

將 (1-26) 式的  $J_{\text{ss}}$  代入，可以將 (1-41) 式化為

$$t_L = -\frac{\int_0^h \frac{1}{DK} dx}{\rho_0 \int_0^h \frac{1}{DK} dy} \frac{1}{\int_0^h \frac{1}{DK} dx} \int_0^h \frac{1}{DK} \int_x^h -\rho_{\text{ss}}(y) dy dx$$

$$= \frac{1}{\rho_0} \int_0^h \frac{1}{DK} \int_x^h \rho_{\text{ss}}(y) dy dx \quad (1-42)$$

再利用附錄一中 A 1.2 節中的 (A 1-10) 式的分部積分將二重積分做

改寫，可以得到

$$t_L = \frac{1}{\rho_0} \int_0^h \left( \int_0^x \frac{1}{DK} dy \right) (\rho_{\text{ss}}(y)) dx \quad (1-43)$$

將  $\rho_{\text{ss}}(x)$  以 (1-27) 式代入，可以將延遲時間以格林函數表示：

$$\begin{aligned}
t_L &= \frac{1}{\rho_0} \int_0^h \left( \int_0^x \frac{1}{DK} dy \right) \rho_0 K(x) \frac{G(x,x)}{\int_0^x \frac{1}{DK} dy} dx \\
&= \int_0^h K(x) G(x,x) dx
\end{aligned} \tag{1-44}$$

格林函數可以利用特徵函數及特徵值表達為<sup>19</sup>：

$$G(x, y) = \sum_i \frac{w_i(x)v_i(y)}{\lambda_i} \tag{1-45}$$

其中  $w_i$  為空間項特徵函數 (eigenfunction)， $v_i$  為伴隨運算子 (adjoint operator) 所對應的特徵函數； $w_i$  與  $v_i$  兩者互為正交函數 (orthogonal function)。  $w_i$  與  $v_i$  的正交性可以表達為<sup>20</sup>

$$\int_0^h \psi(x) w_n(x) v_m(x) dx = \begin{cases} 0 & n \neq m \\ 1 & n = m \end{cases} \tag{1-46}$$

其中  $\psi(x)$  為權重函數 (weighting function)，在擴散問題中權重函數為分配係數  $K(x)$ 。因此延遲時間也可以寫為

$$\begin{aligned}
t_L &= \int_0^h K(x) \sum_i \frac{w_i(x)v_i(x)}{\lambda_i} dx \\
&= \sum_i \frac{1}{\lambda_i}
\end{aligned} \tag{1-47}$$

至此，我們所導出的 (1-44) 式便是延遲時間的格林函數表示法，而 (1-47) 式則是利用特徵值的寫法來表達延遲時間。

## 1.7 以特徵值表示二階時距的延遲時間

如同 1.6 節，二階時距的延遲時間也可以用格林函數以及特徵值表示，如 (1-53) 式及 (1-54) 式所示。

首先將  $J_{\text{out}}(t)$  的表示式代入二階延遲時間的定義中。利用 (1-40) 式的  $J_{\text{out}}(t)$  以及二階延遲時間的定義 (1-6) 式：

$$t_L^{(2)} = \frac{\int_0^{\infty} t^2 \frac{\partial}{\partial t} J_{\text{out}}(t) dt}{J_{\text{ss}}} \quad (1-5)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{J_{\text{ss}}} \int_0^{\infty} t^2 \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\int_0^h \frac{1}{DK} \int_x^h \frac{\partial \rho(y,t)}{\partial t} dy dx}{\int_0^h \frac{1}{DK} dy} \right) dt \\ &= -\frac{1}{\rho_0} \int_0^h \frac{1}{DK} \int_x^h \int_0^{\infty} t^2 \frac{\partial^2 \rho(y,t)}{\partial t^2} dt dy dx \end{aligned} \quad (1-48)$$

式中的  $\int_0^{\infty} t^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \rho(y,t) dt$  若是直接部分積分，會造成  $\infty - \infty$  的結果；最好

能夠設法多增加一次對  $t$  的微分，以化成如附錄一中 (A 1-8) 的形

式。因此我們利用 (1-33) 式，以期能夠多增加一次對  $t$  的微分。

$$\rho(y,t) = \int_0^h -K(y)G(y,z) \frac{\partial}{\partial z} \rho(z,t) dz + K(y)D(0)\rho_0 \left( \frac{\partial}{\partial z} G(y,z) \right)_{z=0} \quad (1-33)$$

將 (1-33) 式代入 (1-48) 式中，可以發現 (1-33) 式中第二項對  $t$  微分為零，因此得到：

$$\begin{aligned}
t_L^{(2)} &= -\frac{1}{\rho_0} \int_0^h \frac{1}{DK} \int_x^h \left( \int_0^{\infty} t^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left[ -K(y)G(y,z) \frac{\partial}{\partial t} \rho(z,t) \right] dt dz \right) dy dx \\
&= \frac{1}{\rho_0} \int_0^h \frac{1}{DK} \int_x^h \left( \int_0^h K(y)G(y,z) \int_0^{\infty} t^2 \frac{\partial^3}{\partial t^3} \rho(z,t) dt dx_0 \right) dy dx \quad (1-49)
\end{aligned}$$

先計算 (1-49) 式中對  $t$  積分的部分，參考附錄中 (A 1-8) 式，得知

$$\int_0^{\infty} t^2 \frac{\partial^3}{\partial t^3} \rho(z,t) dt = 2\rho_{ss}(z) \circ \text{因此 (1-49) 式可寫為}$$

$$t_L^{(2)} = \frac{2}{\rho_0} \int_0^h \frac{1}{DK} \int_x^h \left( \int_0^h K(y)G(y,z) \rho_{ss}(z) dz \right) dy dx \quad (1-50)$$

(1-50) 式的重積分可以利用附錄一中 (A 1-10) 式改寫為

$$t_L^{(2)} = \frac{2}{\rho_0} \int_0^h \left( \int_0^x \frac{1}{DK} dz \right) \left( \int_0^h K(x)G(x,y) \rho_{ss}(y) dy \right) dx \quad (1-51)$$

其中  $\rho_{ss}(y)$  根據 (1-27) 式可以寫為

$$\rho_{ss}(x) = \rho_0 K(x) \frac{\int_0^h \frac{1}{D(y)K(y)} dy}{\int_0^h \frac{1}{D(x)K(x)} dx} \quad (1-27)$$

將  $\rho_{ss}(y)$  以 (1-27) 式代入 (1-51) 式中，再將  $\left( \int_0^x \frac{1}{DK} dz \right)$  項乘進去並重

新整理，可以整理成

$$t_L^{(2)} = \frac{2}{\rho_0} \int_0^h \left( \int_0^x \frac{1}{DK} dz \right) \left( \int_0^h K(x)G(x,y) \rho_0 K(y) \frac{\int_0^h \frac{1}{DK} dz}{\int_0^h \frac{1}{DK} dz} dy \right) dx$$

$$\begin{aligned}
&= 2 \int_0^h \int_0^h K(x)K(y)G(x,y) \frac{\left( \int_0^x \frac{1}{DK} dz \right) \int_y^h \frac{1}{DK} dz}{\int_0^h \frac{1}{DK} dz} dy dx \\
&= 2 \int_0^h \left( \int_0^h K(x)K(y)G(x,y)G(y,x,x < y) dy \right) dx \quad (1-52)
\end{aligned}$$

關於 (1-52) 式中  $2 \int_0^h \left( \int_0^h K(x)K(y)G(x,y)G(y,x,x < y) dy \right) dx$  此格林函數的積

分，我們可以將其化簡為較簡潔的形式，即附錄中 (A 1-58) 式：

$$\begin{aligned}
&2 \int_0^h \left( \int_0^h K(x)K(y)G(x,y)G(y,x,x < y) dy \right) dx \\
&= \int_0^h \left( \int_0^h K(x)K(y)G(x,x)G(y,y) dy \right) dx + \int_0^h \left( \int_0^h K(x)K(y)G(x,y)G(y,x) dy \right) dx \quad (A 1-58)
\end{aligned}$$

(A 1-58) 式的化簡過程註記於 A 1.4 節中。將 (A 1-58) 式代入 (1-52)

式中，延遲時間的二階時距可以寫為

$$\begin{aligned}
t_L^{(2)} &= \int_0^h \left( \int_0^h K(x)K(y)G(x,x)G(y,y) dy \right) dx \\
&\quad + \int_0^h \left( \int_0^h K(x)K(y)G(x,y)G(y,x) dy \right) dx \quad (1-53)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \int_0^h \left( \int_0^h K(x)K(y) \sum_i \frac{w_i(x)v_i(x)}{\lambda_i} \sum_i \frac{w_i(y)v_i(y)}{\lambda_i} dy \right) dx \\
&\quad + \int_0^h \left( \int_0^h K(x)K(y) \sum_i \frac{w_i(x)v_i(y)}{\lambda_i} \sum_i \frac{w_i(y)v_i(x)}{\lambda_i} dy \right) dx \\
&= \left( \sum_i \frac{1}{\lambda_i} \right)^2 + \sum_i \frac{1}{\lambda_i^2} \quad (1-54)
\end{aligned}$$

由 (1-53) 式以及 (1-54) 式，我們便得以用格林函數以及特徵值來表示二階的延遲時間。

### 1.8 擴散過程伴隨化學反應時的延遲時間及其二階時距之特徵值表示式

示式

當擴散過程中有化學反應存在時，(1-9) 式的擴散方程式必須多一項反應項。若反應為一階反應 (first order reaction)，則擴散-反應方程式可寫為

$$\frac{\partial}{\partial x} D(x)K(x) \frac{\partial \rho(x,t)}{\partial x} - R(x)\rho(x,t) = \frac{\partial}{\partial t} \rho(x,t) \quad (1-55)$$

其中  $R(x)$  為一階反應的速率係數 (rate coefficient)。起始條件及邊界條件的設定與前述相同，為  $\rho(x,0) = 0$ 、 $\rho(0,t) = \rho_0$ 、 $\rho(h,t) = 0$ 。定義活性 (activity) 為

$$a(x,t) = \frac{\rho(x,t)}{K(x)} \quad (1-56)$$

則 (1-55) 式可寫為

$$\frac{\partial}{\partial x} D(x)K(x) \frac{\partial a(x,t)}{\partial x} - R(x)K(x)a(x,t) = K(x) \frac{\partial}{\partial t} a(x,t) \quad (1-57)$$

將 (1-57) 式取拉普拉斯轉換 (Laplace transform) 可以得到

$$\frac{\partial}{\partial x} D(x)K(x) \frac{\partial \hat{a}(x,s)}{\partial x} - R(x)K(x)\hat{a}(x,s) = K(x)s\hat{a}(x,s) \quad (1-58)$$

其邊界條件為

$$\hat{a}(0, s) = \frac{1}{K(0)} \frac{\rho_0}{s}, \quad \hat{a}(h, s) = 0 \quad (1-59)$$

其中  $s$  為拉普拉斯領域的變數。若令運算子  $L_x$  為

$$L_x = -\frac{d}{dx} D(x)K(x) \frac{d}{dx} + R(x)K(x) \quad (1-60)$$

則 (1-58) 式可寫為

$$L_x \hat{a}(x, s) = -K(x)s\hat{a}(x, s) \quad (1-61)$$

因為我們將要對  $s\hat{a}(x, s)$  作泰勒級數展開，為了方程式的簡潔，令

$$s\hat{a}(x, s) = P(x, s) \quad (1-62)$$

將 (1-61) 式兩邊同乘以  $s$ ，並代入  $s\hat{a}(x, s) = P(x, s)$  可以得到

$$L_x s\hat{a}(x, s) = -K(x)s[s\hat{a}(x, s)]$$

$$L_x P(x, s) = -K(x)sP(x, s) \quad (1-63)$$

可以看出 (1-61) 式與 (1-63) 式的差別在原本是對  $\hat{a}(x, s)$  的運算，而改寫後變成是對  $P(x, s)$  的運算。做這樣的改寫，是因為我們要對  $P(x, s)$  作泰勒級數展開，而非  $\hat{a}(x, s)$ 。

將  $P(x, s)$  以  $s = 0$  為中心作泰勒級數展開，我們可以得到

$$P(x, s) = P(x, 0) + sP'(x, 0) + \frac{s^2}{2} P''(x, 0) + \dots \quad (1-64)$$

其中  $P'(x, s)$  與  $P''(x, s)$  分別代表  $P(x, s)$  對  $s$  的一次及二次導數。(1-64) 式



中的  $P(x,0)$  項，我們可以利用終值定理進一步寫為

$$P(x,0) = \lim_{s \rightarrow 0} s \hat{a}(x, s) = \lim_{t \rightarrow \infty} a(x, t) = a_{ss}(x) \quad (1-65)$$

因此將 (1-65) 式代回 (1-64) 式得到

$$P(x, s) = a_{ss}(x) + sP'(x,0) + \frac{s^2}{2} P''(x,0) + \dots \quad (1-66)$$

此即為  $P(x, s)$  的泰勒級數展開式。另外我們由 (1-66) 式可以推得

$$\lim_{s \rightarrow 0} sP(x, s) = \lim_{s \rightarrow 0} s[a_{ss}(x)] = 0 \quad (1-67)$$

$$\lim_{s \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial s} sP(x, s) = \lim_{s \rightarrow 0} \left[ P(x, s) + s \frac{\partial}{\partial s} P(x, s) \right] = \lim_{s \rightarrow 0} P(x, s) = a_{ss}(x) \quad (1-68)$$

$$\lim_{s \rightarrow 0} \frac{\partial^2}{\partial s^2} s[P(x, s)] = \lim_{s \rightarrow 0} \left[ 2 \frac{\partial}{\partial s} P(x, s) + s \frac{\partial^2}{\partial s^2} P(x, s) \right] = 2P'(x,0) \quad (1-69)$$

(1-66) 式到 (1-69) 式將在接下來的推導中用到。

由 (1-63) 式  $L_x P(x, s) = -K(x)sP(x, s)$ ，我們可以得到以下三條方程式：

1. 令 (1-63) 式左右兩邊  $s \rightarrow 0$ ，並且將 (1-66) 式以及 (1-67) 式代入，可以得到

$$L_x \left[ \lim_{s \rightarrow 0} P(x, s) \right] = -K(x) \left[ \lim_{s \rightarrow 0} sP(x, s) \right]$$

$$L_x a_{ss}(x) = 0 \quad (1-70)$$

其邊界條件為

$$a_{ss}(0) = \frac{\rho_0}{K(0)}, a_{ss}(h) = 0 \quad (1-71)$$

滿足方程式 (1-70) 式以及邊界條件 (1-71) 式之解列於 (A 1-40)

式，其為

$$a_{ss}(x) = D(0)\rho_0 \left( \frac{\partial}{\partial y} G(x, y) \right)_{y=0} \quad (1-72)$$

由 (1-70) 式得到 (1-72) 式的詳細過程可參考附錄 A 1.3 節。

2. 將 (1-63) 式左右兩邊對  $s$  微分一次，並且令  $s \rightarrow 0$ 。利用 (1-66)

式以及 (1-68) 式，可以得到

$$L_x \left[ \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial s} P(x, s) \right] = -K(x) \left[ \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial s} sP(x, s) \right]$$

$$L_x P'(x, 0) = -K(x) a_{ss}(x) \quad (1-73)$$

其邊界條件為

$$P'(0, 0) = 0, P'(h, 0) = 0 \quad (1-74)$$

由於邊界條件為兩邊界皆為吸收性，因此可以利用格林函數求解，

並將 (1-72) 式中的  $a_{ss}(x)$  代入：

$$P'(x, 0) = -\int_0^h G(x, y) K(y) a_{ss}(y) dy$$

$$= -D(0)\rho_0 \left[ \frac{\partial}{\partial z} \int_0^h G(x, y) (K(y) G(y, z)) dy \right]_{z=0} \quad (1-75)$$

3. 將 (1-63) 式左右兩邊對  $s$  微分兩次，並且令  $s \rightarrow 0$ 。利用 (1-66)

式以及 (1-69) 式，可以得到

$$L_x \left[ \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\partial^2}{\partial s^2} P(x, s) \right] = -K(x) \left[ \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\partial^2}{\partial s^2} sP(x, s) \right]$$

$$L_x P''(x, 0) = -2K(x) P'(x, 0) \quad (1-76)$$

其邊界條件為

$$P''(0, 0) = 0, P''(h, 0) = 0 \quad (1-77)$$

邊界條件為兩端皆吸收性，因此可利用格林函數求解 (1-76) 式，

並利用 (1-75) 式將  $P'(x, 0)$  代入，可得

$$P''(x, 0) = -2 \int_0^h G(x, y) K(y) P'(y, 0) dy$$

$$= 2D(0)\rho_0 \left[ \frac{\partial}{\partial \alpha} \int_0^h \int_0^h G(x, y) (K(y)G(y, z)) (K(z)G(z, \alpha)) dz dy \right]_{z=0} \quad (1-78)$$

以上三式的目的在於求出  $a_{ss}(x)$ 、 $P'(x, 0)$ 、 $P''(x, 0)$  三項的格林函數表示

式。

另一方面，我們可以將出口通量  $J_{\text{out}}(t)$  寫為

$$J_{\text{out}}(t) = -D(h)K(h) \left[ \frac{\partial}{\partial x} a(x, t) \right]_{x=h} \quad (1-79)$$

在拉普拉斯領域 (Laplace domain) 中可以表示為

$$\hat{J}_{\text{out}}(s) = -D(h)K(h) \left[ \frac{\partial}{\partial x} \hat{a}(x, s) \right]_{x=h} \quad (1-80)$$

根據延遲時間與延遲時間的二階時距之定義 (1-5) 式與 (1-6) 式，我們也可以利用普拉斯領域中的變數表達之。延遲時間可改寫為

$$t_L = \frac{\int_0^{\infty} t \frac{d}{dt} J_{\text{out}}(t) dt}{J_{\text{ss}}} \quad (1-5)$$

$$\begin{aligned} &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\int_0^t t' \frac{\partial}{\partial t'} J_{\text{out}}(t') dt'}{J_{\text{ss}}} = \lim_{s \rightarrow 0} s \mathcal{L} \left[ \frac{\int_0^t t' \frac{\partial}{\partial t'} J_{\text{out}}(t') dt'}{J_{\text{ss}}} \right] \\ &= \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\frac{d}{ds} s \hat{J}_{\text{out}}(s)}{s \hat{J}_{\text{out}}(s)} \end{aligned} \quad (1-81)$$

其中  $J_{\text{ss}}$  代表穩態時的通量， $\mathcal{L}[f(x)]$  代表將函數  $f(x)$  做拉普拉斯轉換。

而利用同樣的方法延遲時間的二階時距則可改寫為

$$t_L^{(2)} = \frac{\int_0^{\infty} t^2 \frac{d}{dt} J_{\text{out}}(t) dt}{J_{\text{ss}}} \quad (1-6)$$

$$= \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\frac{d^2}{ds^2} s \hat{J}_{\text{out}}(s)}{s \hat{J}_{\text{out}}(s)} \quad (1-82)$$

我們將 (1-80) 式的  $\hat{J}_{\text{out}}(s)$  代入 (1-81) 式可以分別得到延遲時間為

$$t_L = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\frac{d}{ds} s \hat{J}_{\text{out}}(s)}{s \hat{J}_{\text{out}}(s)}$$

$$\begin{aligned}
&= \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\frac{d}{ds} s \left[ -D(h)K(h) \left[ \frac{\partial}{\partial x} \hat{a}(x, s) \right]_{x=h} \right]}{s \left[ -D(h)K(h) \left[ \frac{\partial}{\partial x} \hat{a}(x, s) \right]_{x=h} \right]} = \frac{\left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial s} s \hat{a}(x, s) \right) \right]_{x=h}}{\left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \lim_{s \rightarrow 0} s \hat{a}(x, s) \right) \right]_{x=h}} \\
&= \frac{\left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial s} P(x, s) \right) \right]_{x=h}}{\left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \lim_{s \rightarrow 0} P(x, s) \right) \right]_{x=h}} = \frac{\left[ \frac{\partial}{\partial x} P'(x, 0) \right]_{x=h}}{\left[ \frac{\partial}{\partial x} a_{ss}(x) \right]_{x=h}} \quad (1-83)
\end{aligned}$$

將 (1-72) 式的  $a_{ss}(x)$  及 (1-75) 式的  $P'(x,0)$  代入上式中，可得

$$t_L = \frac{\left[ \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{\partial}{\partial z} \int_0^h G(x, y) (K(y)G(y, z)) dy \right]_{z=0} \right]_{x=h}}{\left[ \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{\partial}{\partial y} G(x, y) \right]_{y=0} \right]_{x=h}} \quad (1-84)$$

由羅畢達法則 (L'Hôspital's rule) 可以得知若  $f(a) = g(a) = 0$ ，則

$f'(a)/g'(a) = \lim_{x \rightarrow a} f(x)/g(x)$ 。套用到 (1-84) 式中，由於在此格林函數邊

界條件為兩端皆吸收性，即  $G(0, y) = G(h, y) = G(x, 0) = G(x, h) = 0$ ，

可以利用羅畢達法則改寫。因此 (1-84) 式延遲時間可寫為

$$t_L = \lim_{\substack{x \rightarrow h \\ z \rightarrow 0}} \frac{\int_0^h G(x, y) K(y) G(y, z) dy}{G(x, z)} \quad (1-85)$$

而格林函數的通式為<sup>22</sup>

$$G(x, y) = \begin{cases} \frac{f_1(x)f_2(y)}{W(y)} & x \geq y \\ \frac{f_2(x)f_1(y)}{W(y)} & x \leq y \end{cases} \quad (1-86)$$

其中  $f_1$ 、 $f_2$  為該運算子的兩個齊性解 (homogeneous solution)，而  $W$  為

$f_1$ 、 $f_2$  的朗斯基行列式 (Wronskian)。其定義為<sup>22</sup>

$$W(y) = \begin{vmatrix} f_1(y) & f_2(y) \\ \frac{d}{dy} f_1(y) & \frac{d}{dy} f_2(y) \end{vmatrix} \quad (1-87)$$

將 (1-86) 式代入 (1-85) 式中，可以發現分子分母可以約分寫為

$$\begin{aligned} t_L &= \lim_{\substack{x \rightarrow h \\ z \rightarrow 0}} \frac{\int_0^h \frac{f_1(x)f_2(y)}{W(y)} K(y) \frac{f_1(y)f_2(z)}{W(z)} dy}{\frac{f_1(x)f_2(z)}{W(z)}} \\ &= \int_0^h \frac{K(y)f_2(y)f_1(y)}{W(y)} dy \\ &= \int_0^h K(y)G(y, y)dy \end{aligned} \quad (1-88)$$

$$\begin{aligned} &= \int_0^h K(y) \sum_i \frac{w_i(y)v_i(y)}{\lambda_i} dy \\ &= \sum_i \frac{1}{\lambda_i} \end{aligned} \quad (1-89)$$

依照同樣的做法，將 (1-80) 式的  $\hat{J}_{\text{out}}(s)$  代入 (1-82) 式，延遲時間的二階時距可以寫為

$$\begin{aligned} t_L^{(2)} &= \lim_{s \rightarrow 0} - \frac{\frac{d^2}{ds^2} s \hat{J}_{\text{out}}(s)}{s \hat{J}_{\text{out}}(s)} \\ &= \lim_{s \rightarrow 0} - \frac{\frac{d^2}{ds^2} s \left[ -D(h)K(h) \left[ \frac{\partial}{\partial x} \hat{a}(x, s) \right]_{x=h} \right]}{s \left[ -D(h)K(h) \left[ \frac{\partial}{\partial x} \hat{a}(x, s) \right]_{x=h} \right]} \\ &= - \frac{\left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\partial^2}{\partial s^2} s \hat{a}(x, s) \right) \right]_{x=h}}{\left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \lim_{s \rightarrow 0} s \hat{a}(x, s) \right) \right]_{x=h}} = - \frac{\left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\partial^2}{\partial s^2} P(x, s) \right) \right]_{x=h}}{\left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \lim_{s \rightarrow 0} P(x, s) \right) \right]_{x=h}} \end{aligned}$$

$$= - \frac{\left[ \frac{\partial}{\partial x} P''(x,0) \right]_{x=h}}{\left[ \frac{\partial}{\partial x} a_{ss}(x) \right]_{x=h}} \quad (1-90)$$

將 (1-72) 式的  $a_{ss}(x)$  及 (1-78) 式的  $P''(x,0)$  代入上式中，可以得到

$$t_L^{(2)} = \frac{\left[ \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{\partial}{\partial \alpha} 2 \int_0^h \int_0^h G(x,y) (K(y)G(y,z)) (K(z)G(z,\alpha)) dz dy \right]_{z=0} \right]_{x=h}}{\left[ \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{\partial}{\partial y} G(x,y) \right]_{y=0} \right]_{x=h}} \quad (1-91)$$

由羅畢達法則可以得知上式可以簡化為

$$t_L^{(2)} = \lim_{\substack{x \rightarrow h \\ \alpha \rightarrow 0}} 2 \frac{\int_0^h \int_0^h G(x,y) K(y) G(y,z) K(z) G(z,\alpha) dz dy}{G(x,\alpha)} \quad (1-92)$$

將格林函數的通式 (1-86) 式代入 (1-92) 式可以得到

$$\begin{aligned} t_L^{(2)} &= \lim_{\substack{x \rightarrow h \\ \alpha \rightarrow 0}} \frac{2 \int_0^h \int_0^h \frac{f_1(x)f_2(y)}{W(y)} K(y) G(y,z) K(z) \frac{f_1(z)f_2(\alpha)}{W(\alpha)} dz dy}{\frac{f_1(x)f_2(\alpha)}{W(\alpha)}} \\ &= 2 \int_0^h \int_0^h \frac{f_1(z)f_2(y)}{W(y)} K(y) K(z) G(y,z) dz dy \\ &= 2 \int_0^h \int_0^h K(z) G(z,y, z > y) K(y) G(y,z) dz dy \end{aligned} \quad (1-93)$$

(1-93) 式在附錄 A 1.4 中的 (A 1-58) 式中有化簡過後的形式。

$$\begin{aligned} & 2 \int_0^h \left( \int_0^h K(x) K(y) G(x,y) G(y,x, x < y) dy \right) dx \\ &= \int_0^h \left( \int_0^h K(x) K(y) G(x,x) G(y,y) dy \right) dx + \int_0^h \left( \int_0^h K(x) K(y) G(x,y) G(y,x) dy \right) dx \quad (A 1-58) \end{aligned}$$

在此將計算過程略過，詳細的化簡過程可以參考 A 1.4 節。因此 (1-93)

式可以寫為

$$t_L^{(2)} = \int_0^h \left( \int_0^h K(x)K(y)G(x,x)G(y,y)dy \right) dx + \int_0^h \left( \int_0^h K(x)K(y)G(x,y)G(y,x)dy \right) dx \quad (1-94)$$

$$= \int_0^h \left( \int_0^h K(x)K(y) \sum_i \frac{w_i(x)v_i(x)}{\lambda_i} \sum_i \frac{w_i(y)v_i(y)}{\lambda_i} dy \right) dx + \int_0^h \left( \int_0^h K(x)K(y) \sum_i \frac{w_i(x)v_i(y)}{\lambda_i} \sum_i \frac{w_i(y)v_i(x)}{\lambda_i} dy \right) dx = \left( \sum_i \frac{1}{\lambda_i} \right)^2 + \sum_i \frac{1}{\lambda_i^2} \quad (1-95)$$

由本節的討論中可以得知，當擴散過程有反應項時，延遲時間及其二階時距仍能夠以特徵值來表示，與 1.7 節及 1.8 節的結論並不違背。

### 1.9 擴散過程伴隨化學反應時延遲時間的減少

當一階反應 (first order reaction) 存在，擴散-反應方程式可寫為

$$\frac{\partial}{\partial x} D(x)K(x) \frac{\partial}{\partial x} \frac{\rho(x,t)}{K(x)} - R(x)\rho(x,t) = \frac{\partial}{\partial t} \rho(x,t) \quad (1-96)$$

令活性為

$$a(x,t) = \frac{\rho(x,t)}{K(x)} \quad (1-97)$$



則 (1-96) 式可寫為

$$\frac{\partial}{\partial x} D(x)K(x) \frac{\partial}{\partial x} a(x,t) - R(x)K(x)a(x,t) = K(x) \frac{\partial}{\partial t} a(x,t) \quad (1-98)$$

其中  $R(x)$  為一階反應的速率係數 (rate constant)， $a(x,t)$  為活性。令

(1-98) 式中時間  $t \rightarrow \infty$ ，則得到

$$\frac{d}{dx} D(x)K(x) \frac{d}{dx} a_{ss}(x) - R(x)K(x)a_{ss}(x) = 0 \quad (1-99)$$

我們可以令運算子  $L_x$  為

$$L_x = -\frac{d}{dx} D(x)K(x) \frac{d}{dx} + K(x)R(x) \quad (1-100)$$

此運算子的特徵值可以表達為

$$L_x u_i(x) = \lambda_i K(x) u_i(x) \quad (1-101)$$

其中  $K(x)$  為權重函數 (weighting function)。令邊界條件為兩端皆為吸收性，即  $u_i(0) = u_i(h) = 0$ ， $\lambda_i$  為此邊界條件下的第  $i$  個特徵值， $u_i$  為  $\lambda_i$  所對應的特徵函數。(1-101) 式即為

$$-\frac{d}{dx} D(x)K(x) \frac{d}{dx} u_i(x) + R(x)K(x)u_i(x) = \lambda_i K(x)u_i(x) \quad (1-102)$$

移項整理一下，可以發現 (1-102) 式為 Sturm-Liouville 方程式的型

態：

$$\left[ \frac{d}{dx} D(x)K(x) \frac{d}{dx} u_i(x) \right] + [\lambda_i K(x) - R(x)K(x)] u_i(x) = 0 \quad (1-103)$$

化成 Sturm-Liouville 方程式的型態有助於我們得到兩點推論：

1. 由於  $D(x) > 0$ 、 $K(x) > 0$ 、 $R(x) > 0$ ，邊界條件為  $u_i(0) = u_i(h) = 0$ ，因此 (1-103) 式中的 Sturm-Liouville 運算為正定運算子<sup>23</sup> (positive definite operator)。正定運算子所對應的特徵值皆為正值<sup>24</sup> 且離散。
2. 對於 (1-103) 式，假設無反應時，即  $R(x) = 0$ ，擴散過程的特徵值為  $\lambda_i$ 。今對此擴散系統導入化學反應，得到新的特徵值令其為  $\lambda_i^{(\text{rxn})}$ 。根據 Birkhoff<sup>25</sup> 一書的內容，當 (1-103) 式中的  $R(x)K(x)$  項增加時，特徵值會增加，即  $\lambda_i^{(\text{rxn})} > \lambda_i$ 。由於無反應時  $R(x) = 0$ ，而有反應時  $R(x) > 0$ ，故有化學反應時  $R(x)K(x)$  項會增加。因此對一擴散過程而言，有化學反應時的特徵值會比無反應化學時的特徵值來得大。而一擴散過程伴隨有化學反應時， $R(x)$  越大，特徵值越大。

根據 1.9 節的推導，當有一階反應存在時，延遲時間以及延遲時間的二階時距可以寫為

$$t_L = \sum_i \frac{1}{\lambda_i} \quad (1-104)$$

$$t_L^{(2)} = \left(\sum_i \frac{1}{\lambda_i}\right)^2 + \sum_i \frac{1}{\lambda_i^2} \quad (1-105)$$

由前面的兩點推論可以得知  $\lambda_i$  為正值；且有化學反應時新的特徵值  $\lambda_i$  比起無反應的特徵值  $\lambda_i^{(\text{rxn})}$  是增加的。因此延遲時間以及延遲時間的二

階時距都會減少，而  $R(x)$  越大，延遲時間以及延遲時間的二階時距也會越小。

關於延遲時間及其二階時距的特徵值表示法，我們可以做一個簡單的驗證以及討論。考慮一簡單的擴散系統，其擴散係數  $D$  及分配係數  $K$  皆為常數，且此擴散系統中無反應、無對流存在，則此擴散方程式可以寫為

$$D \frac{\partial^2 \rho(x,t)}{\partial x^2} = \frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} \quad (1-106)$$

令其邊界條件及起始條件為

$$\rho(0,t) = \rho_0, \quad \rho(h,t) = 0, \quad \rho(x,0) = 0 \quad (1-107)$$

則在此系統下，對於延遲時間及其二階時距，我們可以分別利用定義以及特徵值的表示法對其結果做驗證。

根據 Crank 一書<sup>1</sup>，(1-106) 式的解為

$$\rho(x,t) = \rho_0 \left(1 - \frac{x}{h}\right) - \frac{2\rho_0}{n\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \sin \frac{n\pi}{h} x \exp\left(-D \frac{n^2 \pi^2}{h^2} t\right) \quad (1-108)$$

其特徵值為

$$\lambda_n = D \frac{n^2 \pi^2}{h^2} \quad (1-109)$$

因此由 (1-107) 式可以求得  $J_{\text{out}}(t)$  為

$$\begin{aligned}
J_{\text{out}}(t) &= -D \left( \frac{\partial}{\partial x} \rho(x,t) \right)_{x=h} \\
&= \rho_0 \frac{D}{h} + 2 \frac{\rho_0 D}{h} \sum_{n=1}^{\infty} (\cos n\pi) \exp\left(-D \frac{n^2 \pi^2}{h^2} t\right)
\end{aligned} \tag{1-110}$$

而穩態時的通量則為

$$J_{\text{ss}} = \rho_0 \frac{D}{h} \tag{1-111}$$

求出 (1-110) 式可以方便我們求取延遲時間。根據延遲時間的定義可

得

$$\begin{aligned}
t_L &= \frac{\int_0^{\infty} t \frac{d}{dt} J_{\text{out}}(t) dt}{J_{\text{ss}}} \\
&= \frac{1}{J_{\text{ss}}} \int_0^{\infty} t \left[ 2 \frac{\rho_0 D}{h} \sum_{n=1}^{\infty} (\cos n\pi) \left( -D \frac{n^2 \pi^2}{h^2} \right) \exp\left(-D \frac{n^2 \pi^2}{h^2} t\right) \right] dt \\
&= 2 \sum_{n=1}^{\infty} (\cos n\pi) \left( -D \frac{n^2 \pi^2}{h^2} \right) \int_0^{\infty} t \exp\left(-D \frac{n^2 \pi^2}{h^2} t\right) dt
\end{aligned} \tag{1-112}$$

其中，我們可以由分部積分或是拉普拉斯轉換得到

$$\int_0^{\infty} t \exp\left(-D \frac{n^2 \pi^2}{h^2} t\right) dt = \frac{h^4}{D^2 n^4 \pi^4} \tag{1-113}$$

因此，將 (1-113) 式代入 (1-112) 式中，可以得到

$$\begin{aligned}
t_L &= 2 \sum_{n=1}^{\infty} (\cos n\pi) \left( -D \frac{n^2 \pi^2}{h^2} \right) \frac{h^4}{D^2 n^4 \pi^4} \\
&= 2 \frac{h^2}{D \pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} -\frac{1}{n^2} (\cos n\pi)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= 2 \frac{h^2}{D\pi^2} \left[ \frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2} + \dots \right] \\
&= 2 \frac{h^2}{D\pi^2} \left( \frac{\pi^2}{12} \right) = \frac{h^2}{6D}
\end{aligned} \tag{1-114}$$

上式中的  $\sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{1}{(2n-1)^2} - \frac{1}{(2n)^2} \right] = \frac{\pi^2}{12}$ ，此級數可由查表得知<sup>27</sup>。而關於延

遲時間的二階時距，我們同樣可以利用定義求得如下：

$$\begin{aligned}
t_L^{(2)} &= \frac{\int_0^{\infty} t^2 \frac{d}{dt} J_{\text{out}}(t) dt}{J_{\text{ss}}} \\
&= \frac{1}{J_{\text{ss}}} \int_0^{\infty} t^2 \left[ 2 \frac{\rho_0 D}{h} \sum_{n=1}^{\infty} (\cos n\pi) \left( -D \frac{n^2 \pi^2}{h^2} \right) \exp\left(-D \frac{n^2 \pi^2}{h^2} t\right) \right] dt \\
&= 2 \sum_{n=1}^{\infty} (\cos n\pi) \left( -D \frac{n^2 \pi^2}{h^2} \right) \int_0^{\infty} t^2 \exp\left(-D \frac{n^2 \pi^2}{h^2} t\right) dt
\end{aligned} \tag{1-115}$$

由分部積分或是拉普拉斯轉換可以得到

$$\int_0^{\infty} t^2 \exp\left(-D \frac{n^2 \pi^2}{h^2} t\right) dt = 2 \frac{h^6}{D^3 n^6 \pi^6} \tag{1-116}$$

將 (1-116) 式代入 (1-115) 式中，可以得到

$$\begin{aligned}
t_L^{(2)} &= 2 \sum_{n=1}^{\infty} (\cos n\pi) \left( -D \frac{n^2 \pi^2}{h^2} \right) \left( 2 \frac{h^6}{D^3 n^6 \pi^6} \right) \\
&= 4 \frac{h^4}{D^2 \pi^4} \sum_{n=1}^{\infty} -\frac{1}{n^4} (\cos n\pi) \\
&= 4 \frac{h^4}{D^2 \pi^4} \left[ \frac{1}{1^4} - \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} - \frac{1}{4^4} + \dots \right]
\end{aligned}$$

$$= 4 \frac{h^4}{D^2 \pi^4} \left( \frac{7\pi^4}{720} \right) = \frac{7}{180} \frac{h^4}{D^2} \quad (1-117)$$

上式經由查表<sup>27</sup>，可以得知  $\sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{1}{(2n-1)^4} - \frac{1}{(2n)^4} \right] = \frac{7\pi^4}{720}$ 。因此利用定義

可以求得在簡單系統下，延遲時間為  $t_L = \frac{h^2}{6D}$ ，而延遲時間的二階時距

則為  $t_L^{(2)} = \frac{7}{180} \frac{h^4}{D^2}$ 。而此系統的特徵值為  $\lambda_n = D \frac{n^2 \pi^2}{h^2}$ ，因此我們可以利用

特徵值來計算延遲時間及其二階時距：

$$t_L = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda_n} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{h^2}{D n^2 \pi^2} = \frac{h^2}{D \pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} = \frac{h^2}{6D} \quad (1-118)$$

以及

$$\begin{aligned} t_L^{(2)} &= \left( \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda_n} \right)^2 + \left( \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda_n^2} \right) \\ &= \left( \frac{h^2}{D \pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \right)^2 + \left( \frac{h^4}{D^2 \pi^4} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} \right) \\ &= \frac{h^4}{36D^2} + \frac{h^4}{90D^2} = \frac{7}{180} \frac{h^4}{D^2} \end{aligned} \quad (1-119)$$

驗證的結果，在 (1-106) 式的簡單系統下延遲時間及其二階時距是可

以利用特徵值表示法來做計算的。

我們求得了在簡單系統下  $t_L = h^2/6D$  以及  $t_L^{(2)} = 7h^2/180D^2$ ，接著我們

可以簡單地討論一下此結果在統計上的意義。我們將  $\frac{1}{J_{ss}} \frac{\partial}{\partial t} J_{out}(t)$  視

為一機率密度函數 (probability density function)，令其為  $P(t)$ ：

$$P(t) = \frac{1}{J_{ss}} \frac{\partial}{\partial t} J_{out}(t) \quad (1-120)$$

我們可以發現  $\int_0^{\infty} P(t) dt = 1$ ，滿足機率密度函數基本的要求。根據 (1-5)

式延遲時間的定義，延遲時間可以看成是時間  $t$  對此機率密度函數的平均值：

$$t_L = \int_0^{\infty} tP(t) dt = \langle t \rangle \quad (1-121)$$

$\langle t \rangle$  代表  $t$  在此分佈下的平均值。相同的道理，根據 (1-6) 式延遲時間之二階時距的定義，延遲時間之二階時距可以看成是時間平方對此機率密度函數的平均值：

$$t_L^{(2)} = \int_0^{\infty} t^2 P(t) dt = \langle t^2 \rangle \quad (1-122)$$

變異量 (variance) 的定義為標準差 (standard deviation) 之平方。定義變異量為  $\mu$ ，標準差為  $\sigma$ ，若我們計算此分佈下的變異量，可以發現

$$\begin{aligned} \mu &= \int_0^{\infty} (t - \langle t \rangle)^2 P(t) dt \\ &= \int_0^{\infty} (t^2 - 2t\langle t \rangle + \langle t \rangle^2) P(t) dt \\ &= \int_0^{\infty} t^2 P(t) dt - 2\langle t \rangle \int_0^{\infty} tP(t) dt + \langle t \rangle^2 \int_0^{\infty} P(t) dt \\ &= t_L^{(2)} - 2\langle t \rangle^2 + \langle t \rangle^2 \end{aligned}$$

$$= t_L^{(2)} - (t_L)^2 \quad (1-123)$$

因此標準差為

$$\sigma = \sqrt{\mu} = \sqrt{t_L^{(2)} - (t_L)^2} \quad (1-124)$$

在簡單系統下， $t_L = h^2/6D$  以及  $t_L^{(2)} = 7h^4/180D^2$ ，其標準差為

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{90}} \frac{h^2}{D} \quad (1-125)$$

若以機率分佈的觀點來看，延遲時間座落在  $\frac{h^2}{6D}$  處，其標準差為

$\sigma = \frac{1}{\sqrt{90}} \frac{h^2}{D}$ ，如圖 1-2 所示。

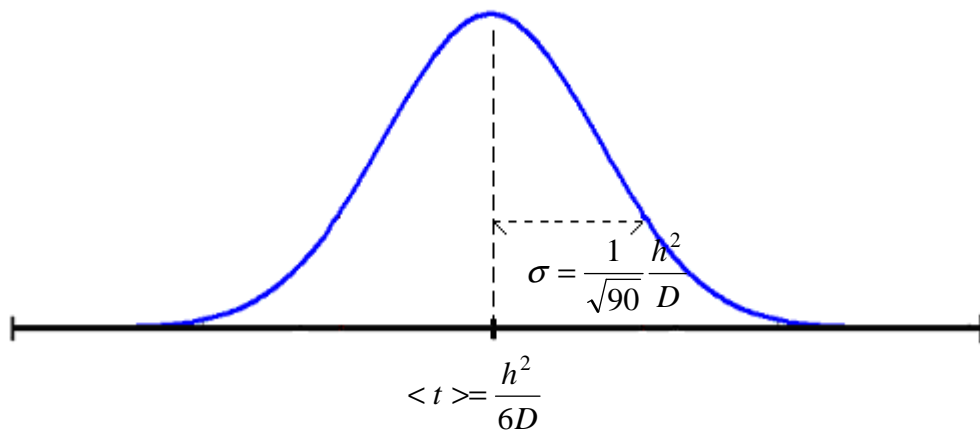


圖 1-2 延遲時間大致座落於  $h^2/6D \pm h^2/\sqrt{90D}$  的範圍中。



## 參考文獻

1. J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed. (Oxford University Press, London, 1975), pp. 50-51.
2. H. Daynes, Proc. Roy. Soc. A **97**, 286 (1920).
3. R. M. Barrer, J. Phys. Chem. **57**, 35 (1953).
4. R. M. Barrer and E. Strachan, Proc. Roy. Soc. A **231**, 353 (1955).
5. R. C. Goodknight and I. Fatt, J. Phys. Chem. **65**, 1709 (1961).
6. H. L. Frisch, J. Phys. Chem. **61**, 93 (1957).
7. H. L. Frisch, J. Phys. Chem. **62**, 401 (1958).
8. J. S. Chen and J. L. Fox, J. Chem. Phys. **89**, 2278 (1988).
9. J. S. Chen and F. Rosenberger, J. Phys. Chem. **95**, 10164 (1991).
10. J. K. Leyboldt and D. A. Gough, J. Phys. Chem. **84**, 1058 (1980).
11. R. A. Siegel, J. Phys. Chem. **95**, 2556 (1991).
12. W. Liang and R. A. Siegel, J. Chem. Phys. **125**, 044707 (2006).
13. J. S. Chen and W. Y. Chang, J. Chem. Phys. **106**, 8022 (1997).
14. Y. K. Zhang and N. M. Kocherginsky, J. Membr. Sci. **225**, 105 (2003).
15. R. A. Siegel and E. L. Cussler, J. Membr. Sci. **229**, 33 (2004).
16. X. Ye, L. Lv, X. S. Zhao, and K. Wang, J. Membr. Sci. **283**, 425 (2006).

- 17.D. C. Montgomery and G. C. Runger, *Applied Statistics and Probability for Engineers* (John Wiley & Sons, 1994), p. B-9.
- 18.C. R. Wylie and L. C. Barrett, *Advanced Engineering Mathematics*, 6<sup>th</sup> ed. (McGraw-Hill, New York, 1995), p. 173.
- 19.G. H. Weiss, *Adv. Chem. Phys.* **13**, 1 (1967).
- 20.E. Zauderer, *Partial Differential Equations of Applied Mathematics*, 2<sup>nd</sup> ed. (John Wiley & Sons, New York, 1989), p. 447.
- 21.C. R. Wylie and L. C. Barrett, *Advanced Engineering Mathematics*, 6<sup>th</sup> ed. (McGraw-Hill, New York, 1995), p. 181.
- 22.A. Jeffrey, *Advanced Engineering Mathematics* (Harcourt/Academic Press, New York, 2002), p. 318.
- 23.D. Zwillinger, *Handbook of Differential Equations* (Academic Press, San Diego, 1989), p.59.
- 24.C. E. Pearson, *Handbook of Applied Mathematics: Selected Results and Methods*, 2<sup>nd</sup> ed. (Van Nostrand Reinhold, New York, 1990), p.319.
- 25.G. Birkhoff and G. C. Rota, *Ordinary Differential Equations*, 4<sup>th</sup> ed. (John Wiley & Sons, Singapore, 1989), p. 320.

26.E. A. Kraut, *Fundamentals of Mathematical Physics* (Dover publications, New York, 1995), pp. 296-297.



## 附錄一

### A1.1 利用部份積分求取 $\int_0^{\infty} t \frac{\partial^2}{\partial t^2} \rho(x,t) dt$ 及 $\int_0^{\infty} t^2 \frac{\partial^3}{\partial t^3} \rho(x,t) dt$

在第一章中，我們在推導延遲時間的特徵值表示式經常會遇到濃度對時間的運算。當運算為  $\int_0^{\infty} t^n \frac{\partial^{n+1}}{\partial t^{n+1}} \rho(x,t) dt$  的形式時，我們可以利用部份積分求取。其中  $\rho(x,t)$  為濃度，令起始條件為  $t=0$  時， $\rho(x,t)=0$ 。本節求取  $n=1$  及  $n=2$  時的結果。

部份積分可以寫為

$$\int u dv = uv - \int v du \quad (\text{A 1-1})$$

在求取  $\int_0^{\infty} t \frac{\partial^2}{\partial t^2} \rho(x,t) dt$  時，我們令  $u = t$ ， $dv = \frac{\partial^2}{\partial t^2} \rho(x,t) dt$ ，則  $du = dt$ ，

$v = \frac{\partial}{\partial t} \rho(x,t)$ 。因此由部份積分可以得到  $\int_0^{\infty} t \frac{\partial^2}{\partial t^2} \rho(x,t) dt$  為

$$\int_0^{\infty} t \frac{\partial^2}{\partial t^2} \rho(x,t) dt = t \frac{\partial}{\partial t} \rho(x,t) \Big|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} \frac{\partial}{\partial t} \rho(x,t) dt \quad (\text{A 1-2})$$

我們由分離變數法可以得知  $\rho(x,t)$  對時間是指數遞減的形式：

$$\rho(x,t) = \sum_i a_i w_i(x) e^{-\lambda_i t} + \rho_{ss}(x) \quad (\text{A 1-3})$$

因此 (A 1-2) 式中第一項

$$t \frac{\partial}{\partial t} \rho(x,t) \Big|_0^{\infty} = \lim_{t \rightarrow \infty} t \sum_i (-\lambda_i) a_i w_i(x) e^{-\lambda_i t} = 0 \quad (\text{A 1-4})$$

所以 (A 1-2) 式變成

$$\int_0^{\infty} t \frac{\partial^2}{\partial t^2} \rho(x, t) dt = - \int_0^{\infty} \frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) dt$$

$$= -\rho_{ss}(x) \quad (\text{A 1-5})$$

(A 1-5) 式便為積分後的結果。第一章的 1.7 節中的 (1-40) 式便利用到 (A 1-5) 式的結果。

我們同樣利用部分積分以及 (A 1-3) 式計算  $\int_0^{\infty} t^2 \frac{\partial^3}{\partial t^3} \rho(x, t) dt$ 。令

$$u = t^2, \quad dv = \frac{\partial^3}{\partial t^3} \rho(x, t) dt, \quad \text{則 } du = 2t dt, \quad v = \frac{\partial^2}{\partial t^2} \rho(x, t)$$

因此利用部份積分可以寫為

$$\int_0^{\infty} t^2 \frac{\partial^3}{\partial t^3} \rho(x, t) dt = t^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \rho(x, t) \Big|_0^{\infty} - 2 \int_0^{\infty} t \frac{\partial^2}{\partial t^2} \rho(x, t) dt \quad (\text{A 1-6})$$

利用 (A 1-3) 式，我們同樣可以得到 (A 1-6) 式中第一項為

$$t^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \rho(x, t) \Big|_0^{\infty} = \lim_{t \rightarrow \infty} t^2 \sum_i \lambda_i^2 a_i w_i(x) e^{-\lambda_i t} = 0 \quad (\text{A 1-7})$$

而 (A 1-5) 式第二項可以利用剛剛 (A 1-5) 式的結果。因此 (A 1-6)

式的積分結果為

$$\int_0^{\infty} t^2 \frac{\partial^3}{\partial t^3} \rho(x, t) dt = 2\rho_{ss}(x) \quad (\text{A 1-8})$$

(A 1-8) 式便為積分後的結果。(A 1-8) 式將應用於 (1-46) 式中。

### A1.2 利用部份積分改寫 $\int_0^h \frac{1}{D(x)K(x)} \int_x^h f(y)dydx$

在 1.7 及 1.8 節中，我們經常遭遇到此形式的積分，而透過部份積分轉換，可以將雙重積分的形式加以改寫。

令  $u = \int_x^h f(y)dy$ ， $dv = \frac{1}{D(x)K(x)}dx$ ；則我們可以得到  $du = -f(x)dx$ ，

$v = \int_0^x \frac{1}{D(y)K(y)}dy$ 。則  $\int_0^h \frac{1}{D(x)K(x)} \int_x^h f(y)dydx$  可以寫為

$$\int_0^h \frac{1}{D(x)K(x)} \int_x^h f(y)dydx = \int_x^h f(y)dy \int_0^x \frac{1}{D(y)K(y)}dy \Big|_0^h - \int_0^h \left( \int_0^x \frac{1}{D(y)K(y)}dy \right) (-f(x))dx \quad (\text{A 1-9})$$

我們可以很容易看出當上下限代入後，(A 1-9) 式的右側第一項為零。因此 (A 1-9) 式可改寫為

$$\int_0^h \frac{1}{D(x)K(x)} \int_x^h f(y)dydx = \int_0^h \left( \int_0^x \frac{1}{D(y)K(y)}dy \right) f(x)dx \quad (\text{A 1-10})$$

### A 1.3 利用格林函數 $G(x,y)$ 與邊界條件求解 $a(x,t)$ 以及 $a_{ss}(x)$ <sup>26</sup>

當擴散過程中有一階化學反應存在時，擴散方程式可寫為

$$\frac{\partial}{\partial y} D(y)K(y) \frac{\partial \rho(y,t)}{\partial y} - R(y)\rho(y,t) = \frac{\partial}{\partial t} \rho(y,t) \quad (\text{A 1-11})$$

其中  $\rho(y,t)$  為濃度， $D(y)$  為擴散係數， $K(y)$  為分配係數， $R(y)$  為一階反應的速率係數 (rate coefficient)。邊界條件為、 $\rho(0,t) = \rho_0$ 、 $\rho(h,t) = 0$ ，

起始條件為  $\rho(y,0) = 0$ 。令活性 (activity) 為

$$a(y,t) = \frac{\rho(y,t)}{K(y)} \quad (\text{A 1-12})$$

則 (A 1-12) 式可寫為

$$\frac{\partial}{\partial y} D(y)K(y) \frac{\partial a(y,t)}{\partial y} - R(y)K(y)a(y,t) = K(y) \frac{\partial}{\partial t} a(y,t) \quad (\text{A 1-13})$$

令運算子  $L_y$  為

$$L_y = -\frac{d}{dy} D(y)K(y) \frac{d}{dy} + R(y)K(y) \quad (\text{A 1-14})$$

定義此運算子在兩端皆為吸收性邊界時的格林函數為  $G(x,y)$ ，在此格林函數中的  $x$  為來源點 (source point)， $y$  為場點 (field point)。則  $G(x,y)$

滿足方程式

$$\frac{\partial}{\partial y} D(y)K(y) \frac{\partial G(x,y)}{\partial y} - R(y)K(y)G(x,y) = -\delta(x-y) \quad (\text{A 1-15})$$

其邊界條件令為

$$G(x,0) = G(x,h) = 0 \quad (\text{A 1-16})$$

我們將利用 (A 1-13) 式與 (A 1-15) 式解出  $a(y,t)$  與格林函數的關係。首先將 (A 1-13) 式及 (A 1-15) 式的第一項微分項展開，可以得到

$$DK \frac{\partial^2}{\partial y^2} a(y,t) + (DK)' \frac{\partial}{\partial y} a(y,t) - RKa(y,t) = K \frac{\partial}{\partial y} a(y,t) \quad (\text{A 1-17})$$

$$DK \frac{\partial^2}{\partial y^2} G(x,y) + (DK)' \frac{\partial}{\partial y} G(x,y) - RKG(x,y) = -\delta(x-y) \quad (\text{A 1-18})$$

其中為了算式的簡潔，將  $D(y)$ 、 $K(y)$ 、 $R(y)$  分別簡寫為  $D$ 、 $K$ 、 $R$ ，而  $(DK)'$  則代表  $DK$  對  $y$  的導數，即  $(DK)' = \frac{d}{dy} DK$ 。接著我們將設法消去  $RKa(y,t)$  以及  $RKG(x,y)$  項。將 (A 1-17) 式乘  $G(x,y)$ ，並將 (A 1-18) 式乘  $a(y,t)$ ，則得到

$$G(x,y) \left[ DK \frac{\partial^2}{\partial y^2} a(y,t) + (DK)' \frac{\partial}{\partial y} a(y,t) - RKa(y,t) \right] = G(x,y) K \frac{\partial}{\partial y} a(y,t) \quad (\text{A 1-19})$$

$$a(y,t) \left[ DK \frac{\partial^2}{\partial y^2} G(x,y) + (DK)' \frac{\partial}{\partial y} G(x,y) - RKG(x,y) \right] = -a(y,t) \delta(x-y) \quad (\text{A 1-20})$$

相減即得

$$\begin{aligned} & DK \left[ G(x,y) \frac{\partial^2}{\partial y^2} a(y,t) - a(y,t) \frac{\partial^2}{\partial y^2} G(x,y) \right] + (DK)' \left[ G(x,y) \frac{\partial}{\partial y} a(y,t) - a(y,t) \frac{\partial}{\partial y} G(x,y) \right] \\ & = G(x,y) K \frac{\partial}{\partial y} a(y,t) + a(y,t) \delta(x-y) \end{aligned} \quad (\text{A 1-21})$$

觀察 (A 1-21) 式中的第一個中括號內的差，可以發現



$$\begin{aligned}
& G(x, y) \frac{\partial^2}{\partial y^2} a(y, t) - a(y, t) \frac{\partial^2}{\partial y^2} G(x, y) \\
&= \frac{\partial}{\partial y} \left[ G(x, y) \frac{\partial}{\partial y} a(y, t) - a(y, t) \frac{\partial}{\partial y} G(x, y) \right] \tag{A 1-22}
\end{aligned}$$

若我們令

$$W(x, y, t) = G(x, y) \frac{\partial}{\partial y} a(y, t) - a(y, t) \frac{\partial}{\partial y} G(x, y) \tag{A 1-23}$$

則將 (A 1-22) 式代入 (A 1-21) 式後可寫為

$$DK \frac{\partial}{\partial y} W(x, y, t) + (DK)' W(x, y, t) = G(x, y) K \frac{\partial}{\partial y} a(y, t) + a(y, t) \delta(x - y) \tag{A 1-24}$$

上式左邊兩項便可以合併成為一個導數

$$\frac{\partial}{\partial y} [DKW(x, y, t)] = G(x, y) K \frac{\partial}{\partial y} a(y, t) + a(y, t) \delta(x - y) \tag{A 1-25}$$

利用 (A 1-25) 式我們可以很方便地求得  $a(y, t)$ ，只要將兩邊對  $y$  積分，由  $y = 0$  積分至  $y = h$  即可。注意到脈衝函數有積分取點的性質，

因此  $\int_0^h a(y, t) \delta(x - y) dy = a(x, t)$ ：

$$\int_0^h \frac{\partial}{\partial y} [DKW(x, y, t)] dy = \int_0^h G(x, y) K \frac{\partial}{\partial y} a(y, t) dy + \int_0^h a(y, t) \delta(x - y) dy$$

$$[DKW(x, y, t)]|_{y=h} - [DKW(x, y, t)]|_{y=0} = \int_0^h G(x, y) K \frac{\partial}{\partial y} a(y, t) dy + a(x, t)$$

$$a(x,t) = -\int_0^h G(x,y)K \frac{\partial}{\partial y} a(y,t)dy + [DKW(x,y,t)]|_{y=h} - [DKW(x,y,t)]|_{y=0} \quad (\text{A 1-26})$$

當任意二階的方程式，其邊界條件為一端定值而另一端為吸收性邊界，如 (A 1-11) 式，若該運算子在兩邊界皆為吸收性時的格林函數為已知，則上述方程的解可以 (A 1-26) 式表示之。我們將在 1.6 節以及 1.9 節分別在不同條件情況下用到 (A 1-26) 式，進一步說明如下。

一、在 1.6 節時，擴散過程中無化學反應，比較 (A 1-11) 式可視為  $R(y) = 0$ ，其擴散方程式寫為

$$\frac{\partial}{\partial y} D(y)K(y) \frac{\partial}{\partial y} a(y,t) = K(y) \frac{\partial}{\partial t} a(y,t) \quad (\text{A 1-27})$$

上式之邊界條件為以及  $G(x,y)$  的邊界條件分別為

$$a(0,t) = \rho_0/K(0), \quad a(h,t) = 0 \quad (\text{A 1-28})$$

$$G(x,0) = G(x,h) = 0 \quad (\text{A 1-16})$$

因此可以由 (A 1-25) 式的定義，求得  $W(x, y, t)$  在兩邊界處的值：

$$\begin{aligned} W(x,0) &= G(x,0) \left( \frac{\partial}{\partial y} a(y,t) \right)_{y=0} - a(0,t) \left( \frac{\partial}{\partial y} G(x,y) \right)_{y=0} \\ &= -\frac{\rho_0}{K(0)} \left( \frac{\partial}{\partial y} G(x,y) \right)_{y=0} \end{aligned} \quad (\text{A 1-29})$$

$$\begin{aligned}
W(x, h) &= G(x, h) \left( \frac{d}{dy} a_{ss}(y) \right)_{y=h} - a_{ss}(h) \left( \frac{\partial}{\partial y} G(x, y) \right)_{y=h} \\
&= 0
\end{aligned} \tag{A 1-30}$$

將 (A 1-29) 式以及 (A 1-30) 式代入 (A 1-26) 式中可得

$$\begin{aligned}
a(x, t) &= - \int_0^h G(x, y) K(y) \frac{\partial}{\partial y} a(y, t) dy + D(0) \rho_0 \left( \frac{\partial}{\partial y} G(x, y) \right)_{y=0} \\
a(x, t) &= \int_0^h -G(x, y) \frac{\partial}{\partial y} \rho(y, t) dy + D(0) \rho_0 \left( \frac{\partial}{\partial y} G(x, y) \right)_{y=0}
\end{aligned} \tag{A 1-31}$$

此式將應用在 1.5 節中的 (1-32) 式。

二、在 1.9 節時，擴散-反應方程式為

$$\frac{\partial}{\partial y} D(y) K(y) \frac{\partial}{\partial y} a(y, t) - R(y) K(y) a(y, t) = K(y) \frac{\partial}{\partial t} a(y, t) \tag{A 1-32}$$

在 1.9 節處要求取穩態時的活性，因此在穩態時，上式變成為

$$\frac{\partial}{\partial y} D(y) K(y) \frac{\partial}{\partial y} a_{ss}(y) - R(y) K(y) a_{ss}(y) = 0 \tag{A 1-33}$$

其中  $a_{ss}(y)$  為穩態時的活性。同樣地，穩態時  $\frac{\partial}{\partial t} a(y, \infty) = 0$ ，因此 (A 1-26)

式會變成

$$\begin{aligned}
a(x, \infty) &= - \int_0^h G(x, y) K \frac{\partial}{\partial y} a(y, \infty) dy + [DKW(x, y, \infty)]|_{y=h} - [DKW(x, y, \infty)]|_{y=0} \\
a_{ss}(x) &= [DKW(x, y, \infty)]|_{y=h} - [DKW(x, y, \infty)]|_{y=0}
\end{aligned} \tag{A 1-34}$$

其中我們可將  $W(x, y, \infty)$  簡寫為  $W_{ss}(x, y)$ ，其為

$$W(x, y, \infty) = W_{ss}(x, y) = G(x, y) \frac{d}{dy} a_{ss}(y) - a_{ss}(y) \frac{d}{dy} G(x, y) \quad (\text{A 1-35})$$

利用 (A 1-33) 式以及  $G(x, y)$  的邊界條件

$$a_{ss}(0) = \frac{\rho_0}{K(0)}, \quad a_{ss}(h) = 0 \quad (\text{A 1-36})$$

$$G(x, 0) = G(x, h) = 0 \quad (\text{A 1-37})$$

我們可以由 (A 1-35) 式，求出  $W_{ss}(x, y)$  在兩邊界處的值：

$$\begin{aligned} W_{ss}(x, 0) &= G(x, 0) \left( \frac{d}{dy} a_{ss}(y) \right)_{y=0} - a_{ss}(0) \left( \frac{\partial}{\partial y} G(x, y) \right)_{y=0} \\ &= -\frac{\rho_0}{K(0)} \left( \frac{\partial}{\partial y} G(x, y) \right)_{y=0} \end{aligned} \quad (\text{A 1-38})$$

$$\begin{aligned} W_{ss}(x, h) &= G(x, h) \left( \frac{d}{dy} a_{ss}(y) \right)_{y=h} - a_{ss}(h) \left( \frac{\partial}{\partial y} G(x, y) \right)_{y=h} \\ &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A 1-39})$$

將 (A 1-30) 以及 (A 1-31) 式代入 (A 1-28) 式，可以求得

$$a_{ss}(x) = D(0) \rho_0 \left( \frac{\partial}{\partial y} G(x, y) \right)_{y=0} \quad (\text{A 1-40})$$

此式將應用在 1.8 節的 (1-79) 式。

### A1.4 化簡格林函數的積分 $2 \int_0^h \left( \int_0^h K(x)K(y)G(x,y)G(y,x,x < y)dy \right) dx$

1.7 節以及 1.8 節中有一段較為冗長的格林函數積分之化簡過程，在此說明如下。假設格林函數  $G(x, y)$  滿足方程式

$$\frac{\partial}{\partial y} D(y)K(y) \frac{\partial}{\partial y} G(x, y) - R(y)K(y)G(x, y) = -\delta(x - y) \quad (\text{A 1-41})$$

以及邊界條件

$$G(0, y) = 0, \quad G(h, y) = 0 \quad (\text{A 1-42})$$

則我們可令運算子  $L_x$  為

$$L_x = -\frac{d}{dx} D(x)K(x) \frac{d}{dx} + R(x)K(x) \quad (\text{A 1-43})$$

假設此運算子有一齊性解為  $\phi(x)$ ，則可以發現  $\phi(x) \int \frac{1}{D(x')K(x')\phi^2(x')} dx'$  的形式也滿足齊性解，即

$$L_x \left[ \phi(x) \int \frac{1}{D(x')K(x')\phi^2(x')} dx' \right] = 0 \quad (\text{A 1-44})$$

我們可以取兩齊性解  $\phi_1(x)$ 、 $\phi_2(x)$  為

$$\phi_1(x) = \phi(x) \int_x^h \frac{1}{D(z)K(z)\phi^2(z)} dz \quad (\text{A 1-45})$$

$$\phi_2(x) = \phi(x) \int_0^x \frac{1}{D(z)K(z)\phi^2(z)} dz \quad (\text{A 1-46})$$

則我們可以利用兩齊性解將格林函數  $G(x, y)$  表示如下<sup>22, 26</sup>：

$$G(x, y) = \begin{cases} \frac{\phi_1(y)\phi_2(x)}{D(y)K(y)W\{\phi_1(y), \phi_2(y)\}} & x > y \\ \frac{\phi_1(y)\phi_2(x)}{D(y)K(y)W\{\phi_1(y), \phi_2(y)\}} & x < y \end{cases} \quad (\text{A 1-47})$$

其中  $W\{\phi_1(y), \phi_2(y)\}$  為  $\phi_1(y)$ 、 $\phi_2(y)$  的朗斯基行列式 (Wronskian) :

$$W\{\phi_1(y), \phi_2(y)\} = \begin{vmatrix} \phi_1(y) & \phi_2(y) \\ \frac{d}{dy}\phi_1(y) & \frac{d}{dy}\phi_2(y) \end{vmatrix} \quad (\text{A 1-48})$$

計算可得  $W\{\phi_1(y), \phi_2(y)\} = \frac{1}{D(y)K(y)} \int_0^h \frac{1}{D(z)K(z)\phi^2(z)} dz$ 。將  $W\{\phi_1(y), \phi_2(y)\}$  以

及  $\phi_1(y)$ 、 $\phi_2(y)$  代入，(A 1-47) 式變成

$$G(x, y) = \begin{cases} \frac{\phi(x)\phi(y) \int_0^y \frac{1}{D(z)K(z)\phi^2(z)} dz \int_x^h \frac{1}{D(z)K(z)\phi^2(z)} dz}{\int_0^h \frac{1}{D(z)K(z)\phi^2(z)} dz} & x > y \\ \frac{\phi(x)\phi(y) \int_0^x \frac{1}{D(z)K(z)\phi^2(z)} dz \int_y^h \frac{1}{D(z)K(z)\phi^2(z)} dz}{\int_0^h \frac{1}{D(z)K(z)\phi^2(z)} dz} & x < y \end{cases} \quad (\text{A 1-49})$$

接著回到我們所要討論的格林函數積分，首先將此格林函數的積分拆

成為  $y = 0 \sim x$  和  $y = x \sim h$  兩部份：

$$\begin{aligned} & 2 \int_0^h \left( \int_0^x K(x)K(y)G(x, y)G(y, x, x < y) dy \right) dx \\ & = 2 \int_0^h \left( \int_0^x K(x)K(y)G(x, y, x < y)G(y, x, x < y) dy \right) dx \\ & \quad + 2 \int_0^h \left( \int_x^h K(x)K(y)G(x, y, x > y)G(y, x, x < y) dy \right) dx \end{aligned} \quad (\text{A 1-50})$$

首先化簡第一個二重積分，先將  $G(x, y, x < y)$  以及  $G(y, x, x < y)$  代入並且

將  $x$  的函數以及  $y$  的函數分別整理成兩項：

$$\begin{aligned}
 & \int_0^h \left( \int_0^x K(x)K(y)G(x, y, x < y)G(y, x, x < y)dy \right) dx \\
 &= \int_0^h \left( \int_0^x \frac{K(x)\phi^2(x) \left( \int_x^h \frac{1}{DK\phi^2} dz \right)^2}{\int_0^h \frac{1}{DK\phi^2} dz} \frac{K(y)\phi^2(y) \left( \int_0^y \frac{1}{DK\phi^2} dz \right)^2}{\int_0^h \frac{1}{DK\phi^2} dz} dy \right) dx \\
 &= \int_0^h \left( \frac{K(x)\phi^2(x) \left( \int_x^h \frac{1}{DK\phi^2} dz \right)^2}{\int_0^h \frac{1}{DK\phi^2} dz} \int_0^x \frac{K(y)\phi^2(y) \left( \int_0^y \frac{1}{DK\phi^2} dz \right)^2}{\int_0^h \frac{1}{DK\phi^2} dz} dy \right) dx \quad (A 1-51)
 \end{aligned}$$

接著將 (A 1-51) 式利用 附錄 A 1.2 中的 (A 1-10) 式來改寫重積分，可以得到

$$\begin{aligned}
 & \int_0^h \left( \frac{K(x)\phi^2(x) \left( \int_x^h \frac{1}{DK\phi^2} dz \right)^2}{\int_0^h \frac{1}{DK\phi^2} dz} \int_0^x \frac{K(y)\phi^2(y) \left( \int_0^y \frac{1}{DK\phi^2} dz \right)^2}{\int_0^h \frac{1}{DK\phi^2} dz} dy \right) dx \\
 &= \int_0^h \left( \frac{K(x)\phi^2(x) \left( \int_0^x \frac{1}{DK\phi^2} dz \right)^2}{\int_0^h \frac{1}{DK\phi^2} dz} \int_x^h \frac{K(y)\phi^2(y) \left( \int_y^h \frac{1}{DK\phi^2} dz \right)^2}{\int_0^h \frac{1}{DK\phi^2} dz} dy \right) dx \\
 &= \int_0^h \left( \int_x^h K(x)K(y)G(x, y, x > y)G(y, x, x > y)dy \right) dx \quad (A 1-52)
 \end{aligned}$$

因此由 (A 1-51) 式及 (A 1-52) 式我們可以得知

$$\begin{aligned}
& \int_0^h \left( \int_0^x K(x)K(y)G(x, y, x < y)G(y, x, x < y)dy \right) dx \\
& = \int_0^h \left( \int_x^h K(x)K(y)G(x, y, x > y)G(y, x, x > y)dy \right) dx \tag{A 1-53}
\end{aligned}$$

因此 (A 1-50) 式中的第一項可以寫為

$$\begin{aligned}
& 2 \int_0^h \left( \int_0^x K(x)K(y)G(x, y, x < y)G(y, x, x < y)dy \right) dx \\
& = \int_0^h \left( \int_0^x K(x)K(y)G(x, y, x < y)G(y, x, x < y)dy \right) dx \\
& \quad + \int_0^h \left( \int_x^h K(x)K(y)G(x, y, x > y)G(y, x, x > y)dy \right) dx \\
& = \int_0^h \left( \int_0^h K(x)K(y)G(x, y)G(y, x)dy \right) dx \tag{A 1-54}
\end{aligned}$$

接著討論 (A 1-50) 式的第二項。首先格林函數的形式在 (A 1-49) 式中已經求出，因此利用 (A 1-49) 式進一步觀察 (A 1-50) 式的第二項，可以發現

$$K(x)K(y)G(x, y, x > y)G(y, x, x < y) = K(x)K(y)G(x, x)G(y, y) \tag{A 1-55}$$

將 (A 1-55) 式連續積分後可以利用附錄一中的 (A 1-10) 式改寫重積分，得到



$$\begin{aligned} \int_0^h \left( \int_x^h K(x)K(y)G(x,x)G(y,y)dy \right) dx &= \int_0^h K(x)G(x,x) \left( \int_x^h K(y)G(y,y)dy \right) dx \\ &= \int_0^h K(x)G(x,x) \left( \int_0^x K(y)G(y,y)dy \right) dx \quad (\text{A 1-56}) \end{aligned}$$

因此利用 (A 1-55) 式以及 (A 1-56) 式，可以將 (A 1-39) 式中的第

二項改寫為

$$\begin{aligned} & 2 \int_0^h \left( \int_x^h K(x)K(y)G(x,y,x > y)G(y,x,x < y)dy \right) dx \\ &= 2 \int_0^h \int_x^h K(x)K(y)G(x,x)G(y,y)dydx \\ &= \int_0^h \int_x^h K(x)K(y)G(x,x)G(y,y)dydx + \int_0^h \int_0^x K(x)G(x,x)K(y)G(y,y)dydx \\ &= \int_0^h \int_0^h K(x)K(y)G(x,x)G(y,y)dydx \quad (\text{A 1-57}) \end{aligned}$$

由 (A 1-54) 式以及 (A 1-57) 式，我們最終得以將 (A 1-50) 式化成

較簡潔的格林函數積分

$$\begin{aligned} & 2 \int_0^h \left( \int_0^h K(x)K(y)G(x,y)G(y,x,x < y)dy \right) dx \\ &= 2 \int_0^h \left( \int_0^x K(x)K(y)G(x,y,x < y)G(y,x,x < y)dy \right) dx \\ & \quad + 2 \int_0^h \left( \int_x^h K(x)K(y)G(x,y,x > y)G(y,x,x < y)dy \right) dx \\ &= \int_0^h \left( \int_0^h K(x)K(y)G(x,x)G(y,y)dy \right) dx + \int_0^h \left( \int_0^h K(x)K(y)G(x,y)G(y,x)dy \right) dx \quad (\text{A 1-58}) \end{aligned}$$

## 第二章 均相成核過程的延遲時間及平均第一經過時間

### 2.1 前言

均相成核 (homogeneous nucleation) 是指在原本單一相中，許多單體粒子 (monomer) 在沒有雜質或是介面物質催化的情形下聚集成多體粒子 (cluster or oligomer)。當多體粒子逐漸成長，便會在系統中形成新的一相 (phase)；新形成的一相便稱做為核 (nucleus)。均相成核在許多自然現象或是工程問題上都有重要的影響並值得深入討論，舉凡像冶金、半導體製程、大氣科學、膠體的形成<sup>1-4</sup> 等等。

均相成核的模型通常考慮多體粒子連續的加入或損失單體粒子。該模型在文獻上最早由 Becker 及 Döring<sup>5</sup> 所提出，並且可以利用液滴模型 (liquid drop model)<sup>6-7</sup> 來計算不同大小的核之間成核速率的速率係數 (rate coefficient)<sup>8</sup>。在液滴模型中，多體粒子被視為是一小塊的整體 (bulk)，液滴模型並假設多體粒子與整體的表面張力相同。

成核過程中粒子個數是離散的，但若是能夠把離散的成核過程用連續過程來討論，在數學處理上會方便許多。由於成核過程也是隨機過程的一種情況，因此若是能夠利用連續過程來表示那就可以利用 Fokker-Planck 微分方程來討論。

最早提出利用連續近似法 (continuum approximation) 來討論成

核模型的是 Frenkel<sup>9-10</sup>。Frenkel 的連續近似法是建立在 Becker 及 Döring<sup>5</sup> 所提出的離散的成核公式上，並將之連續化；但 Goodrich<sup>11</sup> 質疑 Frenkel 所考慮的非平衡狀態下的自由能改變可能有誤，並推導出不同於 Frenkel 的結果。另外 Clement 與 Wood<sup>12</sup> 的研究則考慮了平衡狀態下的成核並比較了離散及連續的結果；而 Goodrich 的公式在該系統下較為準確，只是該系統無法普遍代表所有成核系統。之後 Shizgal 與 Barrett<sup>8</sup> 提出一個連續近似的模型，並比較 Frenkel<sup>9-10</sup> 及 Goodrich<sup>11</sup> 的模型。該篇計算了三種連續模型以及離散成核方程式的穩態分佈以及延遲時間。結果顯示 Shizgal 與 Barrett<sup>8</sup> 的模型與離散的成核方程式較為接近。

近年來，Wu<sup>13</sup> 在連續近似法上得到很不錯的進展，並對 Frenkel<sup>9</sup>、Goodrich<sup>11</sup>、Shizgal 及 Barrett<sup>8</sup> 這三篇文章做了一些檢討。Wu<sup>13</sup> 並提到在利用連續近似法求取延遲時間時，擴散及成核兩者在數學上是等義的；可以說成核是隨機過程在離散座標中的一個例子。

擴散過程和成核過程兩者都是隨機過程的一種，不同之處在於，擴散過程是在位置座標上前後隨機移動；此刻的擴散物質下一刻可能會往位置座標變大的方向或往位置座標變小的方向擴散。而成核過程則是在個數的座標上隨機移動：核中的粒子數可能會往變大或變小的方向移動。

不過由於成核是在個數座標上移動，個數只有正整數具有非連續的性質，因此數學上的處理不同於擴散。本章的目的便是處理離散座標下單步跨距 (single step) 的成核。

## 2.2 成核過程的延遲時間：動力學方程式

實驗上，在觀測成核過程時，會先經歷一段無法觀察到核的時間，這是因為在這段時間中尚未有核形成，此段時間稱為誘導時間 (induction time)。此誘導時間內，成核是處於暫態 (transient state) 的過程，因此我們便以延遲時間來作為此誘導時間的估計。另外，在討論成核過程時，除了會根據給定的條件外，經常假設一開始即達到穩態 (steady state)，再做進一步的探討；但若是該系統中暫態持續的時間越長，則穩態假設所造成的誤差便可能越大。因此延遲時間也可評估穩態假設的可行性。

在均相成核時，一個個的單體粒子會逐漸聚集而形成多體粒子。在此過程中，由單體粒子形成多體粒子的自由能變化量，會隨著多體粒子的增大而先上升後下降，因此自由能變化量有一最大值，其最大值對應一臨界單體粒子個數，如圖 2-1 所示。這個自由能的變化圖告訴我們，成核的過程中有一能障的存在。若是所形成的多體粒子小於臨界的尺寸，則此多體粒子傾向萎縮；反之若是能夠越過能障，則傾向於凝聚成核。

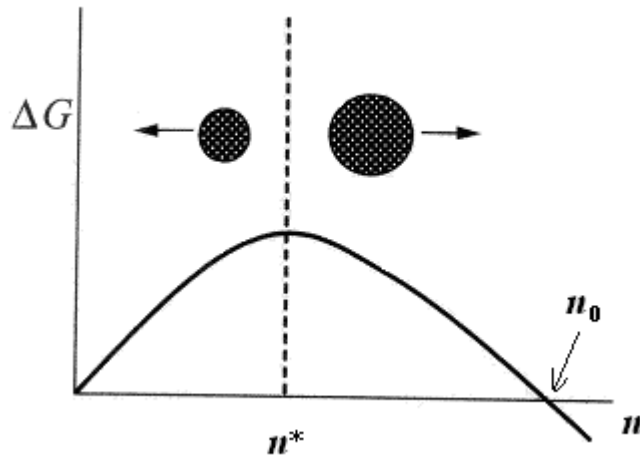


圖 2-1 成核時的自由能變化圖。圖中  $G$  為自由能， $n$  為多體粒子中所包含的單體粒子個數， $n^*$  為自由能變化最大時的粒子大小。[改編自：D. Kondepudi, *Introduction to Modern Thermodynamics* (John Wiley & Sons, Chichester, 2008), Fig. 14.4, p. 419.]<sup>14</sup>

定義  $n$  為一個多體粒子中所包含的單體粒子個數。而  $\rho_n$  則為包含  $n$  個單體的多體粒子的濃度。我們假定成核過程中存在一個臨界的多體粒子大小  $n = m$ ，當多體粒子成長至此臨界大小後便能夠持續增長而不再萎縮。在成核過程中，此  $m$  值便可對應於擴散過程中的吸收性邊界，數學上通常令吸收性邊界處的濃度為零。我們由圖 2-1 自由能變化圖可看出  $m$  應當大於  $n^*$ ，但並無強硬的限制  $m$  應當比  $n^*$  大多少；因此我們認為在  $n^* < m < n_0$  此範圍內的  $m$  值都是合理的。

本章中的推導是在單步跨距 (single step) 的假設之下，求取成核時的延遲時間及平均首度經過時間 (mean first passage time)。單步跨

距指的是多體粒子每一次成長萎縮的變化量都只有一個單體粒子。

本節假設單體粒子會持續補充，且保持穩定的單體濃度；而多體粒子成長至  $n=5$  時便達到臨界粒子大小，而不再萎縮；初始狀態為  $t=0$  時，系統內無多體粒子存在。邊界條件為一邊固定濃度，另一邊為吸收性。因此在數學上，我們在  $n=1$  處設立固定濃度邊界，即  $\rho_1 = \text{constant}$ ，並在  $n=5$  處設立吸收性邊界，即  $\rho_5 = 0$ ，初始條件為  $t=0$  時， $\rho_2(0)=0$ ， $\rho_3(0)=0$ ， $\rho_4(0)=0$ ，如圖 2-2 所示。本節將以單步跨距 (single step) 的假設，在上述邊界條件及起始條件下推導延遲時間及其二階時距。而由於其聯立方程式以及結果的規律性，並且我們可以利用該規則性以得知吸收性邊界置於任意正整數時的情形。

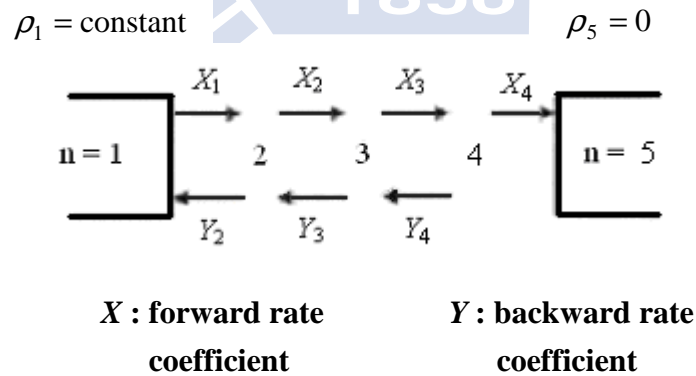


圖 2-2 成核示意圖。  $n=1$  處固定濃度，  $n=5$  為吸收性邊界。

如圖 2-2 的系統中，考慮粒子個數為  $n=2$  到  $n=4$  的多體粒子，我們首先將對其濃度  $\rho_n$  做質量結算 (mass balance)。定義在  $n-1$  及  $n$  間流

通的淨通量 (net flux)  $J_n$  為：

$$J_n = X_{n-1}\rho_{n-1} - Y_n\rho_n \quad (2-1)$$

其中  $X_n$  代表包含  $n$  個單體的多體粒子，成長至  $n+1$  個單體的增長速率係數 (forward rate coefficient)； $Y_n$  代表包含  $n$  個單體的多體粒子縮小至  $n-1$  個單體的萎縮速率係數 (backward rate coefficient)。定義  $Z_n$  是平衡時的濃度；平衡時由於遵守細緻平衡 (detailed balance) 的條件，會使得成長與萎縮的通量相等，即  $n$  至  $n+1$  之間淨通量為零。因此平衡時 (2-1) 式的淨通量寫為：

$$0 = X_n Z_n - Y_{n+1} Z_{n+1} \quad (2-2)$$

$\rho_n$  的質量結算則可以由 (2-1) 式前後淨通量的差所得到：

$$\frac{d\rho_n}{dt} = J_n - J_{n+1} \quad (2-3)$$

$$= X_{n-1}\rho_{n-1} - Y_n\rho_n - X_n\rho_n + Y_{n+1}\rho_{n+1}$$

$$= X_{n-1}Z_{n-1} \frac{\rho_{n-1}}{Z_{n-1}} - Y_n Z_n \frac{\rho_n}{Z_n} - X_n Z_n \frac{\rho_n}{Z_n} + Y_{n+1} Z_{n+1} \frac{\rho_{n+1}}{Z_{n+1}} \quad (2-4)$$

由 (2-2) 式可以發現  $X_n Z_n$  及  $Y_{n+1} Z_{n+1}$  是相等的，即

$$X_n Z_n = Y_{n+1} Z_{n+1} \quad (2-5)$$

(2-4) 式便可利用 (2-5) 式整理成

$$\begin{aligned}
\frac{d\rho_n}{dt} &= X_{n-1}Z_{n-1}\left(\frac{\rho_{n-1}}{Z_{n-1}} - \frac{\rho_n}{Z_n}\right) - X_nZ_n\left(\frac{\rho_n}{Z_n} - \frac{\rho_{n+1}}{Z_{n+1}}\right) \\
&= -X_{n-1}Z_{n-1}\left(\frac{\rho_n}{Z_n} - \frac{\rho_{n-1}}{Z_{n-1}}\right) + X_nZ_n\left(\frac{\rho_{n+1}}{Z_{n+1}} - \frac{\rho_n}{Z_n}\right)
\end{aligned} \tag{2-6}$$

(2-6)式便是我們對於多體粒子其濃度做質量結算後的通式。

利用 (2-6) 式，圖 2-2 中  $\rho_2$  到  $\rho_4$  的質量結算便寫為：

$$\frac{d\rho_2}{dt} = -X_1Z_1\left(\frac{\rho_2}{Z_2} - \frac{\rho_1}{Z_1}\right) + X_2Z_2\left(\frac{\rho_3}{Z_3} - \frac{\rho_2}{Z_2}\right) \tag{2-7.1}$$

$$\frac{d\rho_3}{dt} = -X_2Z_2\left(\frac{\rho_3}{Z_3} - \frac{\rho_2}{Z_2}\right) + X_3Z_3\left(\frac{\rho_4}{Z_4} - \frac{\rho_3}{Z_3}\right) \tag{2-7.2}$$

$$\frac{d\rho_4}{dt} = -X_3Z_3\left(\frac{\rho_4}{Z_4} - \frac{\rho_3}{Z_3}\right) + X_4Z_4\left(0 - \frac{\rho_4}{Z_4}\right) \tag{2-7.3}$$

注意我們在  $n=5$  處設置吸收性邊界，因此 (2-7.3) 式會少一個變數；而另外兩式則結構相同。我們將利用 (2-7) 式推導出此條件下的延遲時間及其二階時距，並且觀察其規律性。而我們將利用觀察出的規律性將結果推廣到吸收性邊界設立於  $n$  為任意正整數的情形。

### 2.3 成核過程的延遲時間：求解方程組以及結果的推廣

我們可以將 (2-7) 式中  $\rho_n/Z_n$  定義為活性 (activity)

$$a_n = \frac{\rho_n}{Z_n} \tag{2-8}$$

定義拉普拉斯轉換的符號為  $\mathcal{L}$ ，並定義  $\hat{a}$  (caret) 代表拉普拉斯轉換後的函數，即  $\hat{a} = \mathcal{L}\{a\}$ 。將 (2-8) 式代入 (2-7) 式中並取拉普拉斯轉換



(Laplace transform) ，則可得到

$$\mathcal{L}\left\{Z_2 \frac{da_2}{dt}\right\} = \mathcal{L}\{-X_1 Z_1(a_2 - a_1) + X_2 Z_2(a_3 - a_2)\} \quad (2-9.1)$$

$$\mathcal{L}\left\{Z_3 \frac{da_3}{dt}\right\} = \mathcal{L}\{-X_2 Z_2(a_3 - a_2) + X_3 Z_3(a_4 - a_3)\} \quad (2-9.2)$$

$$\mathcal{L}\left\{Z_4 \frac{da_4}{dt}\right\} = \mathcal{L}\{-X_3 Z_3(a_4 - a_3) + X_4 Z_4(0 - a_4)\} \quad (2-9.3)$$

上式中，根據拉普拉斯轉換的公式， $\mathcal{L}\left\{Z_n \frac{da_n}{dt}\right\} = Z_n[\hat{a}_n s - a_n(0)]$ 。由於

初始時成核範圍內無粒子，故  $a_2(0) = 0$ ， $a_3(0) = 0$ ， $a_4(0) = 0$ 。因此 (2-9)

式可以寫為

$$Z_2 s \hat{a}_2 = -X_1 Z_1(\hat{a}_2 - \hat{a}_1) + X_2 Z_2(\hat{a}_3 - \hat{a}_2) \quad (2-10.1)$$

$$Z_3 s \hat{a}_3 = -X_2 Z_2(\hat{a}_3 - \hat{a}_2) + X_3 Z_3(\hat{a}_4 - \hat{a}_3) \quad (2-10.2)$$

$$Z_4 s \hat{a}_4 = -X_3 Z_3(\hat{a}_4 - \hat{a}_3) + X_4 Z_4(0 - \hat{a}_4) \quad (2-10.3)$$

(2-10) 式中標上 ^ (caret) 代表將該變數取拉普拉斯轉換的結果，而  $s$

為拉普拉斯轉換的變數。

本節目的在求解 (2-10) 式的微分方程組並解出  $\hat{a}_4$ ，並分析所得  
到之解的規則性。最後可以利用此規則性推廣到  $n$  為任意正整數的情  
形。因此我們將 (2-10) 式移項整理後得到

$$\frac{\hat{a}_1}{\hat{a}_2} = X_2 Z_2 \left[ \left( \frac{1}{X_2 Z_2} \right) \left( \frac{1}{X_1 Z_1} \right) K_2 s + \left( \frac{1}{X_2 Z_2} + \frac{1}{X_1 Z_1} \right) \right] - \frac{X_2 Z_2}{X_1 Z_1} \frac{\hat{a}_3}{\hat{a}_2} \quad (2-11.1)$$

$$\frac{\hat{a}_2}{\hat{a}_3} = X_3 Z_3 \left[ \left( \frac{1}{X_3 Z_3} \right) \left( \frac{1}{X_2 Z_2} \right) Z_3 s + \left( \frac{1}{X_3 Z_3} + \frac{1}{X_2 Z_2} \right) \right] - \frac{X_3 Z_3}{X_2 Z_2} \frac{\hat{a}_4}{\hat{a}_3} \quad (2-11.2)$$

$$\frac{\hat{a}_3}{\hat{a}_4} = X_4 Z_4 \left[ \left( \frac{1}{X_4 Z_4} \right) \left( \frac{1}{X_3 Z_3} \right) Z_4 s + \left( \frac{1}{X_4 Z_4} + \frac{1}{X_3 Z_3} \right) \right] \quad (2-11.3)$$

由於  $n=1$  處是固定濃度邊界，即  $\rho_1$  為固定值。因此將  $a_1 = \frac{\rho_1}{Z_1}$  取拉普

拉斯轉換後可以得到

$$\hat{a}_1 = \frac{\rho_1}{Z_1} \frac{1}{s} \quad (2-12)$$

$\hat{a}_1$  為已知條件。因此 (2-11) 式中有三條方程式用以求解  $\hat{a}_2$ 、 $\hat{a}_3$ 、 $\hat{a}_4$  三個未知數。

我們主要想從 (2-11) 式中求得  $\hat{a}_4$ ，因為計算延遲時間必須先知道出口的通量，出口的通量為

$$J_{\text{out}}(t) = -X_4 Z_4 (0 - a_4(t)) \quad (2-13)$$

要解得  $\hat{a}_4$ ，我們打算將 (2-11) 式中的  $\frac{\hat{a}_3}{\hat{a}_4}$ 、 $\frac{\hat{a}_2}{\hat{a}_3}$ 、 $\frac{\hat{a}_1}{\hat{a}_2}$  連續相乘以得到  $\frac{\hat{a}_1}{\hat{a}_4}$ ；而由於  $\hat{a}_1$  為已知，如此便可得解  $\hat{a}_4$ 。

將 (2-11) 式連續相乘所得到  $\frac{\hat{a}_1}{\hat{a}_4}$ 、 $\frac{\hat{a}_2}{\hat{a}_4}$ 、 $\frac{\hat{a}_3}{\hat{a}_4}$  的結果列於附錄二中的 (A2-1)、(A2-2)、(A2-3) 式中。由於以上三項皆為  $s$  的多項式，因此可將  $\frac{\hat{a}_1}{\hat{a}_4}$  的形式表達為

$$\frac{\hat{a}_1}{\hat{a}_4} = X_4 Z_4 (A + Bs + Cs^2 + \dots) \quad (2-14)$$

$A$ 、 $B$ 、 $C$  可參見附錄二中的 (A2-3) 式，其為

$$A = \sum_{n=1}^4 \frac{1}{X_n Z_n} \quad (2-15.1)$$

$$B = \sum_{i=1}^3 \frac{1}{X_i Z_i} \sum_{j=i+1}^4 K_j \sum_{p=j}^4 \frac{1}{X_p Z_p} \quad (2-15.2)$$

$$C = \sum_{i=1}^2 \frac{1}{X_i Z_i} \sum_{j=i+1}^3 K_j \sum_{p=j}^3 \frac{1}{X_p Z_p} \sum_{q=p+1}^4 K_q \sum_{r=q}^4 \frac{1}{X_r Z_r} \quad (2-15.3)$$

由於我們目的是求取延遲時間的一階時距和二階時距，僅需將計算結果取到  $s$  的二次方即可。求取一階時距的延遲時間只需取到  $s$  的一次方，求取二階的延遲時間則只需取到  $s$  的二次方。

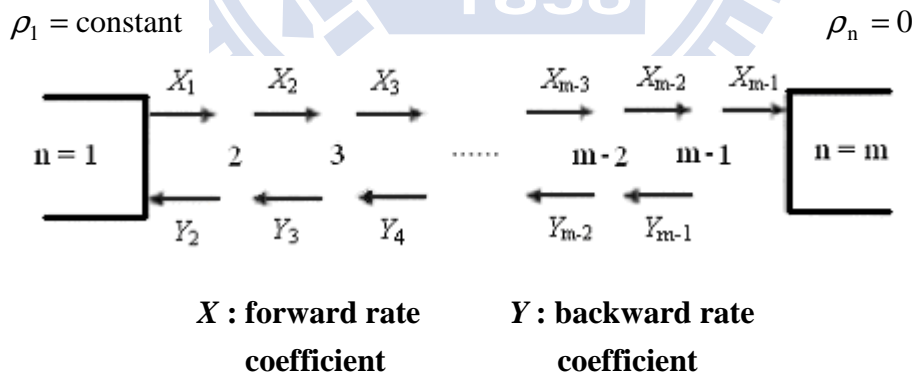


圖 2-3 成核示意圖。 $n=1$ 處為固定濃度邊界， $n=m$ 處為吸收性邊界。

接著我們可以將結果推廣到如圖 2-3 的情形中。由 (2-11) 式所求得的  $\frac{\hat{a}_1}{\hat{a}_4}$ 、 $\frac{\hat{a}_2}{\hat{a}_4}$ 、 $\frac{\hat{a}_3}{\hat{a}_4}$  具有一定的規則性，所求得的结果以及規則性紀

錄在附錄二的 A2.1 節中。利用此規則性我們可以推廣到更大的成核範圍的情形。在此例中所計算之吸收性邊界為  $n=5$  處，而若是應用此規則性我們可推廣到吸收性邊界為  $n=m$ ， $m$  為任意正整數的結果，如圖 2-3 所示。

在  $n=m$  的情形中，同樣地  $\hat{a}_1/\hat{a}_{m-1}$  是  $s$  的多項式，而我們只需取到  $s$  的二次方，因此  $\hat{a}_1/\hat{a}_{m-1}$  可以寫為

$$\frac{\hat{a}_1}{\hat{a}_{m-1}} = X_{m-1}Z_{m-1}[A_m + B_m s + C_m s^2 + \dots] \quad (2-16)$$

移項整理，並將 (2-11) 式代入， $\hat{a}_{m-1}$  可以寫為

$$\begin{aligned} \hat{a}_{m-1} &= \frac{\hat{a}_1}{X_{m-1}Z_{m-1}[A_m + B_m s + C_m s^2 + \dots]} \\ &= \frac{\rho_1}{Z_1} \frac{1}{X_{m-1}Z_{m-1}[A_m + B_m s + C_m s^2 + \dots]} \frac{1}{s} \end{aligned} \quad (2-17)$$

利用所得到的規則性，可以將 (2-15) 式推廣，得到  $A_m$ 、 $B_m$ 、 $C_m$  為

$$A_m = \sum_{n=1}^{m-1} \frac{1}{X_n Z_n} \quad (2-18.1)$$

$$B_m = \sum_{i=1}^{m-2} \frac{1}{X_i Z_i} \sum_{j=i+1}^{m-1} K_j \sum_{p=j}^{m-1} \frac{1}{X_p Z_p} \quad (2-18.2)$$

$$C_m = \sum_{i=1}^{m-3} \frac{1}{X_i Z_i} \sum_{j=i+1}^{m-2} K_j \sum_{p=j}^{m-2} \frac{1}{X_p Z_p} \sum_{q=p+1}^{m-1} K_q \sum_{r=q}^{m-1} \frac{1}{X_r Z_r} \quad (2-18.3)$$

如此我們便能計算  $n=m$  情形時的出口通量，以計算延遲時間。

## 2.4 成核過程的延遲時間：公式推導

$n = m$  情形時的出口通量為

$$J_{\text{out}}(t) = -X_{m-1}Z_{m-1}(0 - a_{m-1}(t)) \quad (2-19)$$

因此其拉普拉斯轉換為

$$\hat{J}_{\text{out}}(s) = X_{m-1}Z_{m-1}\hat{a}_{m-1}(s) \quad (2-20)$$

將 (2-17) 式的  $\hat{a}_{m-1}$  代入上式

$$\begin{aligned} \hat{J}_{\text{out}}(s) &= X_{m-1}Z_{m-1}\hat{a}_{m-1}(s) \\ &= \frac{\rho_1}{Z_1} \frac{1}{[A_m + B_m s + C_m s^2 + \dots]} \frac{1}{s} \end{aligned} \quad (2-21)$$

由 (2-21) 式可以求出穩態時的通量  $J_{ss}$  為

$$J_{ss} = \lim_{t \rightarrow \infty} J_{\text{out}}(t) = \lim_{s \rightarrow 0} s \hat{J}_{\text{out}}(s) = \frac{\rho_1}{Z_1} \frac{1}{A_m} \quad (2-22)$$

而延遲時間則根據前一章的定義 (1-5) 式為

$$t_L = \frac{\int_0^{\infty} t \frac{\partial}{\partial t} J_{\text{out}}(t) dt}{J_{ss}} \quad (2-23)$$

將 (2-23) 式改以利用  $\hat{J}_{\text{out}}(s)$  計算可以寫為：

$$t_L = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\int_0^t t' \frac{\partial}{\partial t'} J_{\text{out}}(t') dt'}{J_{ss}} = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\frac{d}{ds} s \hat{J}_{\text{out}}(s)}{J_{ss}} \quad (2-24)$$

因此將 (2-21) 式的  $\hat{J}_{\text{out}}(s)$  及 (2-22) 式的  $J_{ss}$  代入 (2-24) 式可以計算得到  $t_L = \frac{B_m}{A_m}$ ，其中  $A_m$ 、 $B_m$  可以用 (2-17.1) 及 (2-17.2) 式代入。

計算過程如下：

$$\begin{aligned} t_L &= \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\frac{d}{ds} s \hat{J}_{\text{out}}(s)}{J_{ss}} \\ &= \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\frac{d}{ds} \frac{\rho_1}{Z_1} \frac{1}{(A_m + B_m s + C_m s^2 + \dots)}}{\frac{\rho_1 - 1}{Z_1} A_m} \\ &= \lim_{s \rightarrow 0} A_m \frac{(B_m + 2C_m s + \dots)}{(A_m + B_m s + C_m s^2 + \dots)^2} \\ &= \frac{B_m}{A_m} \end{aligned} \quad (2-25)$$

$$= \left( \sum_{i=1}^{m-2} \frac{1}{X_i Z_i} \sum_{j=i+1}^{m-1} K_j \sum_{p=j}^{m-1} \frac{1}{X_p Z_p} \right) \left( \sum_{n=1}^{m-1} \frac{1}{X_n Z_n} \right)^{-1} \quad (2-26)$$

而延遲時間的二階時距根據前一章的定義 (1-6) 式為

$$t_L^{(2)} = \frac{\int_0^{\infty} t^2 \frac{\partial}{\partial t} J_{\text{out}}(t) dt}{J_{ss}} \quad (2-27)$$

同樣 (2-27) 式可以改寫為：

$$t_L^{(2)} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\int_0^t t'^2 \frac{\partial}{\partial t'} J_{\text{out}}(t') dt'}{J_{ss}} = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\frac{d^2}{ds^2} s \hat{J}_{\text{out}}(s)}{J_{ss}} \quad (2-28)$$

將 (2-21) 式的  $\hat{J}_{\text{out}}(s)$  及 (2-22) 式的  $J_{ss}$  代入 (2-28) 式可以計算得

到  $t_L^{(2)}$ 。過程如下：

$$\begin{aligned} t_L^{(2)} &= \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\frac{d^2}{ds^2} s \hat{J}_{\text{out}}(s)}{J_{ss}} \\ &= \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\frac{d^2}{ds^2} \frac{\rho_1}{Z_1} \frac{1}{(A_m + B_m s + C_m s^2 + \dots)}}{\frac{\rho_1}{Z_1} \frac{1}{A_m}} \\ &= \lim_{s \rightarrow 0} A_m \cdot \frac{d}{ds} \frac{(B_m + 2C_m s + \dots)}{(A_m + B_m s + C_m s^2 + \dots)^2} \\ &= \lim_{s \rightarrow 0} A_m \cdot \left[ -\frac{2C_m}{(A_m + B_m s + C_m s^2 + \dots)^2} + 2 \frac{(B_m + 2C_m s + \dots)^2}{(A_m + B_m s + C_m s^2 + \dots)^3} \right] \\ &= -2 \frac{C_m}{A_m} + 2 \frac{B_m^2}{A_m^2} \end{aligned} \quad (2-29)$$

$$\begin{aligned} &= -2 \left( \sum_{i=1}^{m-3} \frac{1}{X_i Z_i} \sum_{j=i+1}^{m-2} K_j \sum_{p=j}^{m-2} \frac{1}{X_p Z_p} \sum_{q=p+1}^{m-1} K_q \sum_{r=q}^{m-1} \frac{1}{X_r Z_r} \right) \left( \sum_{n=1}^{m-1} \frac{1}{X_n Z_n} \right)^{-1} \\ &\quad + 2 \left[ \sum_{n=2}^{m-1} \left( \left( \sum_{i=n}^{m-1} \frac{1}{X_i Z_i} \right) \left( \sum_{i=1}^{n-1} \frac{1}{X_i Z_i} \right) Z_n \right) \right]^2 \left( \sum_{n=1}^{m-1} \frac{1}{X_n Z_n} \right)^{-2} \end{aligned} \quad (2-30)$$

所得到的 (2-26) 式及 (2-30) 式也可以比較一下在相同的邊界條件

以及起始條件下，連續座標擴散的延遲時間表示式<sup>15</sup> (擴散範圍設為 0

至  $h$ )：

$$t_L = \frac{\int_0^h \frac{1}{D(x)K(x)} \int_x^h K(y) \int_y^h \frac{1}{D(z)K(z)} dz dy dx}{\int_0^h \frac{1}{D(x)K(x)} dx} \quad (2-31)$$

及延遲時間的二階時距表示式<sup>16</sup>：

$$t_L^{(2)} = 2(t_L)^2 - 2 \frac{\int_0^h \frac{1}{DK} \int_{x_1}^h K \int_{x_2}^h \frac{1}{DK} \int_{x_3}^h K \int_{x_4}^h \frac{1}{DK} dx dx_4 dx_3 dx_2 dx_1}{\int_0^h \frac{1}{D(x)K(x)} dx} \quad (2-32)$$

若將成核的增長速率係數  $X_n$  類比擴散係數  $D(x)$ ，平衡時的濃度  $Z_n$  類比分配係數  $K(x)$ ；並比較由連續處理所得之 (2-31) 式 (或 (2-32) 式) 及離散處理所得之 (2-26) 式 (或 (2-30) 式)。可以發現我們離散處理所得到的結果和連續的結果是能夠互相呼應的。



## 2.5 成核過程的平均首度經過時間：動力學關係式

本節中將利用相同於 2.2 節的方法，但不同的邊界條件及起始條件下，推導成核過程的平均首度經過時間 (mean first passage time, MFPT)。

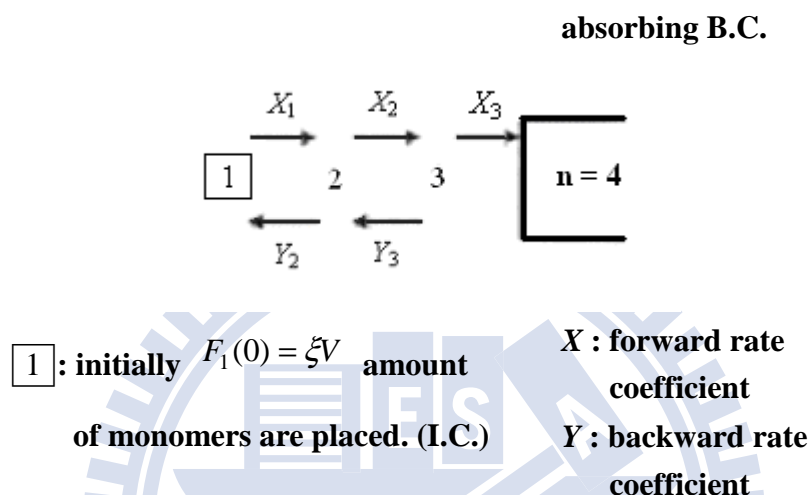


圖 2-4 成核示意圖。起始條件發生在  $n=1$  處。 $n=4$  為吸收性邊界。

在離散座標上，假設  $n=4$  處為臨界的多體粒子數，即粒子成長到此大小便能夠持續增長而不再萎縮，從此消失在系統範圍中而不再復返，因此我們可以假設  $\rho_4 = 0$ ，在數學上可對應為吸收性邊界。另外在此系統中，我們並不補充單體粒子，只有在  $t=0$  時置入一定量的單體粒子；令  $\rho_1(0) = \xi$ ， $V$  為系統的體積，則初始的單體粒子數量  $F_1(0)$  可寫為  $F_1(0) = \xi V$ 。當  $n=1$  時，由於此時的核已經不能再往下萎縮了，因此不會有前往或來自於  $n=0$  處的通量；所以  $n=0$  處的物理意義便對應數學上的反射性邊界條件，即該處通量為零。但由於  $n=0$  本身只是一個觀念而並不存在，因此在圖 2-4 中並不加以指出。此系統的邊界條

件及初始條件如圖 2-4 所示。

在圖 2-4 的系統中，當粒子成長達到  $n=4$  後便會離開我們所考慮的個數範圍而不再復返，因此我們可以求粒子成長達到臨界粒子數的平均所需時間。由於多體粒子只會達到臨界粒子數一次，之後便不斷增長而不再回到範圍內；因此粒子成長達到臨界粒子數的平均所需時間便是平均首度經過時間。

若我們假定系統的體積為定值  $V$ ；而包含  $n$  個單體粒子的多體粒子的總數為  $F_n$ ，則濃度與總數的關係可以寫為

$$F_n = V\rho_n \quad (2-33)$$

關於起始條件 (initial condition)，我們在  $t=0$  時，於  $n=1$  處放置總量為  $\xi V$  的粒子數，使得  $\rho_1(0) = \xi$ ， $\xi$  為定值。因此起始條件為  $t=0$  時， $\rho_1(0) = \xi$ ， $F_1(0) = \xi V$ 。

我們假設一次只有一個粒子大小的成長或脫附，即單步跨距的情形。利用 (2-6) 式，圖 2-4 中  $\rho_1$  到  $\rho_3$  的質量結算便寫為：

$$\frac{d\rho_1}{dt} = X_1 Z_1 \left( \frac{\rho_2}{Z_2} - \frac{\rho_1}{Z_1} \right) \quad (2-34.1)$$

$$\frac{d\rho_2}{dt} = -X_1 Z_1 \left( \frac{\rho_2}{Z_2} - \frac{\rho_1}{Z_1} \right) + X_2 Z_2 \left( \frac{\rho_3}{Z_3} - \frac{\rho_2}{Z_2} \right) \quad (2-34.2)$$

$$\frac{d\rho_3}{dt} = -X_2 Z_2 \left( \frac{\rho_3}{Z_3} - \frac{\rho_2}{Z_2} \right) + X_3 Z_3 \left( 0 - \frac{\rho_3}{Z_3} \right) \quad (2-34.3)$$

同樣的我們注意到邊界條件的影響，在第一式 (2-34.1) 中，會少一項淨通量項，這是因為不會有通往  $n=0$  的通量。而 (2-34.3) 式中，由於在  $n=4$  處  $\rho_4=0$ ，因此原本應當寫為  $\frac{\rho_4}{Z_4}$  的項為 0。

## 2.6 成核過程的平均首度經過時間：求解方程組以及結果的推廣

本節將求解 (2-34) 式。首先將 (2-34) 式以活性  $a_n = \rho_n/Z_n$  改寫，並將兩邊取拉普拉斯轉換，可以得到

$$\mathcal{L}\left\{Z_1 \frac{d}{dt} a_1\right\} = \mathcal{L}\{X_1 Z_1 (a_2 - a_1)\} \quad (2-35.1)$$

$$\mathcal{L}\left\{Z_2 \frac{d}{dt} a_2\right\} = \mathcal{L}\{-X_1 Z_1 (a_2 - a_1) + X_2 Z_2 (a_3 - a_2)\} \quad (2-35.2)$$

$$\mathcal{L}\left\{Z_3 \frac{d}{dt} a_3\right\} = \mathcal{L}\{-X_2 Z_2 (a_3 - a_2) + X_3 Z_3 (0 - a_3)\} \quad (2-35.3)$$

其中由拉普拉斯轉換的公式可以得知  $\mathcal{L}\left\{Z_n \frac{da_n}{dt}\right\} = Z_n [\hat{a}_n s - a_n(0)]$ 。

當  $t=0$  時，初始條件為  $a_1(0) = \rho_1(0)/Z_1 = \xi/Z_1$ ， $a_2(0) = 0$ ， $a_3(0) = 0$ 。保留  $a_1(0)$ ，先將  $a_2(0)$ 、 $a_3(0)$  代入 (2-35) 式中可以得到

$$Z_1 s \hat{a}_1 - Z_1 a_1(0) = X_1 Z_1 (\hat{a}_2 - \hat{a}_1) \quad (2-36.1)$$

$$Z_2 s \hat{a}_2 = -X_1 Z_1 (\hat{a}_2 - \hat{a}_1) + X_2 Z_2 (\hat{a}_3 - \hat{a}_2) \quad (2-36.2)$$

$$Z_3 s \hat{a}_3 = -X_2 Z_2 (\hat{a}_3 - \hat{a}_2) + X_3 Z_3 (0 - \hat{a}_3) \quad (2-36.3)$$

將 (2-36) 式各項移項整理後可以得到

$$\hat{a}_1 = \frac{X_1 Z_1}{Z_1 s + X_1 Z_1} \hat{a}_2 + \frac{1}{Z_1 s + X_1 Z_1} Z_1 a_1(0) \quad (2-37.1)$$

$$\hat{a}_2 = \frac{X_1 Z_1}{Z_2 s + X_1 Z_1 + X_2 Z_2} \hat{a}_1 + \frac{X_2 Z_2}{Z_2 s + X_1 Z_1 + X_2 Z_2} \hat{a}_3 \quad (2-37.2)$$

$$\hat{a}_3 = \frac{X_2 Z_2}{Z_3 s + X_2 Z_2 + X_3 Z_3} \hat{a}_2 \quad (2-37.3)$$

觀察 (2-37) 式，可以發現三條式子剛好可解出  $\hat{a}_1$ 、 $\hat{a}_2$ 、 $\hat{a}_3$  三個變數，

並將其以  $a_1(0)$  表示。

求解 (2-37) 式所得之結果列於附錄二 A2.2 節中。在表達所解出的 (2-37) 式之前，我們先定義兩個數列： $\gamma_{p,q}$  及  $\lambda_{p,q}$ 。利用此兩數列能夠方便地來表達 (2-37) 式解出的結果：

$$\hat{a}_1 = \frac{\gamma_{3,1}}{\lambda_{3,1}} Z_1 a_1(0) \quad (2-38.1)$$

$$\hat{a}_2 = \frac{\gamma_{3,2}}{\lambda_{3,1}} Z_1 a_1(0) \quad (2-38.2)$$

$$\hat{a}_3 = \frac{\gamma_{3,3}}{\lambda_{3,1}} Z_1 a_1(0) = \frac{1}{\lambda_{3,1}} \frac{X_3 Z_3}{Z_3 s + X_2 Z_2 + X_3 Z_3} Z_1 a_1(0) \quad (2-38.3)$$

$\gamma_{p,q}$  及  $\lambda_{p,q}$  的定義列於 (2-39) 與 (2-41) 式中。

事實上  $\gamma_{p,q}$  和 2.3 節所得到的 (2-18) 式具有相同的規則性，因此形式和 (2-18) 式相同。而  $\lambda_{p,q}$  數列則具有新的規則性。我們將在此節中利用  $\gamma_{p,q}$  及  $\lambda_{p,q}$  以方便結果的表達。

$\gamma_{p,q}$  是  $s$  的多項式，在此章節的討論中僅需利用到  $s$  的一次方項，

因此只取到  $\gamma_{p,q}$  的  $s$  一次方並定義如下。其中  $( )_{s1}$  代表取到  $s$  的一次方項並將高次忽略：

$$(\gamma_{p,q})_{s1} = \begin{cases} \sum_{i=q}^p \frac{1}{X_i Z_i} + \left( \sum_{i=q}^{p-1} \frac{1}{X_i Z_i} \sum_{j=i+1}^p Z_j \sum_{r=j}^p \frac{1}{X_r Z_r} \right) s & p > q \\ \frac{1}{X_p Z_p} & p = q \end{cases} \quad (2-39)$$

當  $q=1$  時， $\gamma_{p,1}$  與 (2-18) 式中的  $A$ 、 $B$  的關係為

$$(\gamma_{p,1})_{s1} = A_p + B_p s \quad (2-40)$$

同樣  $\lambda_{p,q}$  也僅需取到  $s$  的一次方項， $(\lambda_{p,q})_{s1}$  定義如下：

$$(\lambda_{p,q})_{s1} = 1 + \left( \sum_{i=q}^p Z_i \sum_{j=i}^p \frac{1}{X_j Z_j} \right) s \quad (2-41)$$

觀察 (2-38) 式，各項的分母皆為  $\lambda_{3,1}$ ，而分子各項不同；另外各項也皆有初始條件  $Z_1 a_1(0)$  的項。

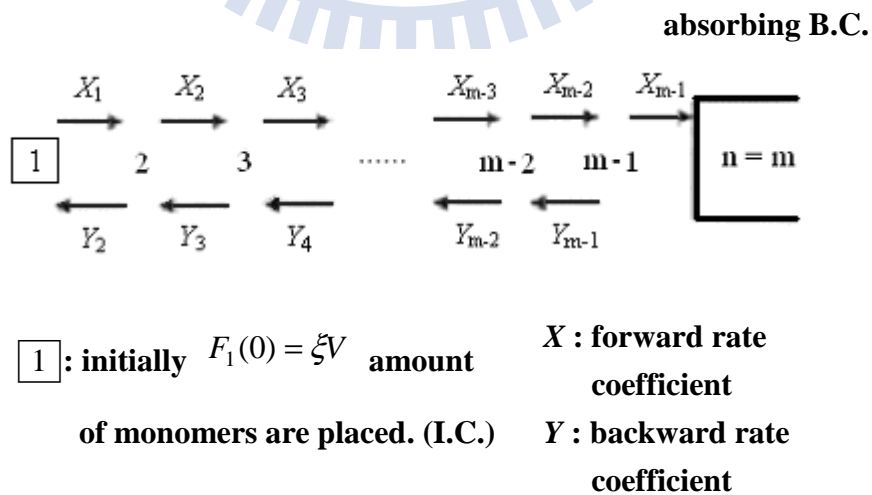


圖 2-5 成核示意圖。起始條件發生在  $n=1$  處。 $n=m$  處為吸收性邊界。

我們可以利用  $\gamma_{p,q}$  及  $\lambda_{p,q}$  的規則性方便的推廣到成核範圍為  $n = 1$

到  $n = m$  的結果，其示意圖如圖 2-5 所示。而其結果為

$$\hat{a}_1 = \frac{\gamma_{m-1,1}}{\lambda_{m-1,1}} Z_1 a_1(0) \quad (2-42.1)$$

$$\hat{a}_2 = \frac{\gamma_{m-1,2}}{\lambda_{m-1,1}} Z_1 a_1(0) \quad (2-42.2)$$

$$\hat{a}_3 = \frac{\gamma_{m-1,3}}{\lambda_{m-1,1}} Z_1 a_1(0) \quad (2-42.3)$$

⋮

$$\hat{a}_{m-1} = \frac{\gamma_{m-1,m-1}}{\lambda_{m-1,1}} Z_1 a_1(0) = \frac{\frac{1}{X_{m-1} Z_{m-1}}}{\lambda_{m-1,1}} Z_1 a_1(0) \quad (2-42.4)$$

## 2.7 成核過程的平均首度經過時間：公式推導

平均首度經過時間 (mean first passage time,  $t_{\text{mfp}}$ ) 為粒子到達吸收性邊界並逃逸而出的平均所需時間，其定義如下<sup>17</sup>：

$$\begin{aligned} t_{\text{mfp}} &= \int_0^{\infty} t \frac{\partial P(t)}{\partial t} dt \\ &= \int_0^{\infty} t dP(t) \end{aligned} \quad (2-43)$$

其中  $dP(t)$  為粒子在時間  $t$  時成長達到臨界多體粒子數的機率。由於成長達到臨界多體粒子數後，便會持續增長不再萎縮，因此隨著時間逐漸增加，未達臨界多體粒子數的粒子會逐漸減少，即分佈機率減少。

(2-43) 式的物理意義便是粒子平均離去所需的時間。

粒子達到臨界多體粒子數的機率為  $P(t)$ ，我們另定義在時間  $t$  時未成長達到臨界多體粒子數的機率為  $Q(t)$ ，則  $P(t)$  與  $Q(t)$  兩者的關係為：

$$P(t) = 1 - Q(t) \quad (2-44)$$

在時間  $t$  時，仍未達到臨界多體粒子數的機率，可以定義為時間  $t$  時未達臨界多體粒子數的多體粒子數目除以一開始置入範圍內的分子總數：

$$Q(t) = \frac{\sum_n n F_n(t)}{\sum_n n F_n(0)} \quad (2-45)$$

利用起始條件，即  $t=0$  時，僅在  $n=1$  處置入  $\xi V$  量的粒子；因此  $\sum_n n F_n(0) = \xi V$ 。而利用 (2-32) 式可以得到  $\sum_n n F_n(t) = V \sum_n n \rho_n(t)$ 。因此

(2-45) 式可寫為

$$Q(t) = \frac{V \sum_n n \rho_n(t)}{\xi V} = \frac{\sum_n n Z_n a_n(t)}{\xi} \quad (2-46)$$

由 (2-44) 式及 (2-46) 式可以得到  $dP(t)$  為

$$\begin{aligned} dP(t) &= -\frac{dQ(t)}{dt} dt \\ &= -\frac{d}{dt} \frac{\sum_n n Z_n a_n(t)}{\xi} dt \end{aligned} \quad (2-47)$$

因此將 (2-47) 式代入 (2-43) 式中便能夠計算  $t_{\text{mfp}}$ 。

為了方便計算，首先將 (2-43) 式取拉普拉斯轉換。注意起始條件為在  $n=1$  處置入  $\rho_0$  量的粒子；即  $t=0$ ， $\sum_n Z_n a_n(0) = \rho_0$  因此  $t_{\text{mfp}}$  可以利用  $\hat{a}_n$  計算為：

$$\begin{aligned}
 t_{\text{mfp}} &= \int_0^{\infty} t dP(t) \\
 &= -\lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t \frac{d}{dt} \frac{\sum_n n Z_n a_n(t)}{\xi} dt \\
 &= \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d}{ds} \left[ \frac{s \sum_n n Z_n \hat{a}_n(s) - \xi}{\xi} \right] \\
 &= \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d}{ds} \frac{s \sum_n n Z_n \hat{a}_n(s)}{\xi} \tag{2-48}
 \end{aligned}$$

我們將推導圖 2-5 中的平均首度經過時間。將 (2-42) 式中的各項  $\hat{a}_n$  代入 (2-48) 式中。由 (2-47) 式中可以看出  $\sum_n n Z_n \hat{a}_n$  的分子及分母都是  $s$  的多項式，因此我們可以令  $\sum_n n Z_n \hat{a}_n$  的形式為

$$\begin{aligned}
 \sum_{n=1}^{m-1} n Z_n \hat{a}_n &= \sum_{n=1}^{m-1} n Z_n \left( \frac{\gamma_{m-1,n}}{\lambda_{m-1,1}} \right) \\
 &= \frac{\alpha_0 + \alpha_1 s + \dots}{\beta_0 + \beta_1 s + \dots} Z_1 a_1(0) \tag{2-49}
 \end{aligned}$$

只要把  $\gamma_{p,q}$  以及  $\lambda_{p,q}$  以其定義 (2-39)、(2-41) 式代入即可得知  $\alpha_0$ 、

$\alpha_1$ 、 $\beta_0$ 、 $\beta_1$  為

$$\alpha_0 = \sum_{n=1}^{m-1} n Z_n \sum_{i=n}^{m-1} \frac{1}{X_i Z_i} \tag{2-50.1}$$



$$\alpha_1 = \sum_{n=1}^{m-2} nZ_n \sum_{i=n}^{m-2} \frac{1}{X_i Z_i} \sum_{j=i+1}^{m-1} Z_j \sum_{r=j}^{m-1} \frac{1}{X_r Z_r} \quad (2-50.2)$$

$$\beta_0 = 1 \quad (2-50.3)$$

$$\beta_1 = \sum_{i=1}^{m-1} Z_i \sum_{j=i}^{m-1} \frac{1}{X_j Z_j} \quad (2-50.4)$$

將 (2-49) 式代入 (2-48) 式可以得到平均首度經過時間：

$$\begin{aligned} t_{\text{mfp}} &= \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d}{ds} \left[ \frac{s \sum nZ_n \hat{a}_n(s)}{\xi} \right] \\ &= \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{\xi} \frac{d}{ds} \left[ \frac{\alpha_0 + \alpha_1 s + \dots}{\beta_0 + \beta_1 s + \dots} Z_1 a_1(0) \right] \\ &= \lim_{s \rightarrow 0} \frac{Z_1 a_1(0)}{\xi} \left[ \frac{\alpha_0 + 2\alpha_1 s + \dots}{\beta_0 + \beta_1 s + \dots} - \frac{s(\alpha_0 + \alpha_1 s + \dots)(\beta_1 + \dots)}{(\beta_0 + \beta_1 s + \dots)^2} \right] \\ &= \frac{\alpha_0}{\beta_0} \end{aligned} \quad (2-51)$$

$$= \sum_{n=1}^{m-1} nZ_n \sum_{i=n}^{m-1} \frac{1}{X_i Z_i} \quad (2-52)$$

這是平均首度經過時間的推導結果。

而二階時距的平均首度經過時間定義為

$$t_{\text{mfp}}^{(2)} = \int_0^{\infty} t^2 dP(t) \quad (2-53)$$

取拉普拉斯轉換並將 (2-47) 及 (2-49) 式代入後則可以得到

$$t_{\text{mfp}}^{(2)} = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t t^2 \left( -\frac{d}{dt} \frac{\sum nZ_n a_n(t)}{\xi} \right) dt$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{1}{\xi} \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d^2}{ds^2} \left[ s \sum_n n Z_n \hat{a}_n - 1 \right] \\
&= -\frac{1}{\xi} \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d}{ds} \left[ \sum_n n Z_n \hat{a}_n + s \frac{d}{ds} \sum_n n Z_n \hat{a}_n \right] \\
&= -\frac{1}{\xi} \lim_{s \rightarrow 0} \left[ \frac{d}{ds} \sum_n n Z_n \hat{a}_n + \frac{d}{ds} \sum_n n Z_n \hat{a}_n + s \frac{d^2}{ds^2} \sum_n n Z_n \hat{a}_n \right] \\
&= -\frac{1}{\xi} \lim_{s \rightarrow 0} \left[ 2 \frac{d}{ds} \sum_n n Z_n \hat{a}_n \right] \\
&= -\lim_{s \rightarrow 0} 2 \cdot \left[ \frac{d (\alpha_0 + \alpha_1 s + \dots)}{ds (\beta_0 + \beta_1 s + \dots)} \right] \\
&= -\lim_{s \rightarrow 0} 2 \cdot \left[ \frac{(\alpha_1 + \dots)}{(\beta_0 + \beta_1 s + \dots)} - \frac{(\alpha_0 + \alpha_1 s + \dots)(\beta_1 + \dots)}{(\beta_0 + \beta_1 s + \dots)^2} \right] \\
&= 2 \left[ \frac{\alpha_0 \beta_1}{\beta_0^2} - \frac{\alpha_1}{\beta_0} \right] = 2 \frac{\alpha_0^2}{\beta_0^2} - 2 \frac{\alpha_1}{\beta_0} \tag{2-54}
\end{aligned}$$

$$= 2 \left[ \sum_{n=1}^{m-1} n Z_n \left( \sum_{i=n}^{m-1} \frac{1}{X_i Z_i} \right) \right]^2 - 2 \sum_{n=1}^{m-2} n Z_n \sum_{i=n}^{m-2} \frac{1}{X_i Z_i} \sum_{j=i+1}^{m-1} Z_j \sum_{r=j}^{m-1} \frac{1}{X_r Z_r} \tag{2-55}$$

所得到的平均首度經過時間及其二階時距的結果如 (2-52) 及 (2-55) 式所示。

我們可以稍微比較一下在連續系統下的解。根據 Chen<sup>16</sup> 在擴散問題中所得到的結果， $x=0$  處為反射性邊界而  $x=h$  處為吸收性邊界，起始時將粒子放置於  $x=x_0$  處時，其平均首度經過時間為

$$t_{\text{mfp}} = \int_{x_0}^h \frac{1}{D(x)K(x)} \int_0^x K(y) dy dx \tag{2-56}$$

而平均首度經過時間之二階時距為<sup>16</sup>

$$\begin{aligned}
t_{\text{mfp}}^{(2)} &= 2 \int_{x_0}^h \frac{1}{D(x)K(x)} \int_0^x K(y) \int_y^h \frac{1}{D(z)K(z)} \int_0^z K(z') dz' dz dy dx \\
&= 2(t_{\text{mfp}})^2 - 2 \int_{x_0}^h \frac{1}{DK} \int_0^x K \int_{x_0}^y \frac{1}{DK} \int_0^z K(z') dz' dz dy dx
\end{aligned} \tag{2-57}$$

(2-56) 式與 (2-57) 式中，擴散範圍的上限為  $x = h$  而下限為  $x = 0$ ，初始條件為  $x_0$  處有粒子；而在本節的成核過程中，成核範圍的上限為  $n = m - 1$ ，下限為  $n = 1$ ，初始條件為  $n = 1$  處有粒子。將 (2-56) 式與 (2-57) 式離散化，並將上下限分別改為  $m - 1$  與  $1$ ， $x_0 = 1$ ，則可得到離散化的型態為

$$\begin{aligned}
t_{\text{mfp}} &= \sum_{i=1}^{m-1} \frac{1}{D_i K_i} \sum_{j=1}^i K_j \\
&= \sum_{i=1}^{m-1} K_i \sum_{j=i}^{m-1} \frac{1}{D_j K_j}
\end{aligned} \tag{2-58}$$

以及

$$t_{\text{mfp}}^{(2)} = (t_{\text{mfp}})^2 - \sum_{n=1}^{m-2} \frac{1}{D_n K_n} \sum_{i=1}^n K_i \sum_{j=2}^i \frac{1}{D_j K_j} \sum_{r=2}^j K_r \tag{2-59}$$

而我們得到在成核系統中的延遲時間以及其二階時距為 (2-52) 式以及 (2-55) 式：

$$t_{\text{mfp}} = \sum_{n=1}^{m-1} n Z_n \sum_{i=n}^{m-1} \frac{1}{X_i Z_i} \tag{2-52}$$

$$t_{\text{mfp}}^{(2)} = 2 \left[ \sum_{n=1}^{m-1} n Z_n \left( \sum_{i=n}^{m-1} \frac{1}{X_i Z_i} \right) \right]^2 - 2 \sum_{n=1}^{m-2} n Z_n \sum_{i=n}^{m-2} \frac{1}{X_i Z_i} \sum_{j=i+1}^{m-1} Z_j \sum_{r=j}^{m-1} \frac{1}{X_r Z_r} \quad (2-55)$$

$$= (t_{\text{mfp}})^2 - 2 \left( \sum_{i=1}^{m-2} \frac{1}{X_i Z_i} \sum_{n=1}^i n Z_n \sum_{r=2}^n \frac{1}{X_r Z_r} \sum_{j=2}^r Z_j \right) \quad (2-60)$$

若將成核的增長速率係數  $X_n$  類比擴散係數  $D_n$ ，平衡時的濃度  $Z_n$  類比分配係數  $K_n$ ，則我們可以比較平均首度經過時間在成核以及擴散中的異同。

比較 (2-52) 式以及 (2-58) 式，兩者的差別在於 (2-52) 式中有較為特殊的  $nZ_n$  函數，造成此現象的原因在於擴散與成核本質上的不同。舉例來說，在擴散中若  $x=1$  處有兩個粒子，則此兩粒子擴散到  $x=2$  處還是兩個粒子；而在成核中若  $n=1$  處有兩個單體粒子，則此兩單體粒子到了  $n=2$  處會變成只有一個  $n=2$  的多體粒子。即成核過程中粒子每前進一步都需要額外消耗一個單體粒子，在擴散過程中並無此現象。此現象的影響表現在，時間  $t$  時仍未達到臨界多體粒子數的機率  $Q(t)$  中，即 (2-45) 式

$$Q(t) = \frac{\sum_n n F_n(t)}{\sum_n n F_n(0)} \quad (2-45)$$

在擴散過程中，時間  $t$  時尚未達到吸收性邊界的機率為

$$Q(t) = \frac{\sum_n \rho_n(t)}{\sum_n \rho_n(0)} \quad (2-61)$$

我們可以看出兩者的不同。

## 2.8 模擬水蒸氣凝結的計算結果

我們也利用 (2-26)、(2-30)、(2-52)、(2-55) 式的結果做一些數值上的計算。我們所假定的成核過程  $A \rightarrow B$  是水蒸氣的凝結，A 相為一個水蒸氣分子，也就是單體粒子 (monomer)，而 B 相是水滴。我們計算延遲時間所設立的物理圖像如同圖 2-3 所示，計算平均首度經過時間所設立的物理圖像如同圖 2-5 所示。

成核時會有所謂的臨界尺寸  $n^*$ ，在該處自由能的變化是最大值；成長大過臨界尺寸之後，自由能變化會下降，如圖 2-6 所示。將吸收性邊界令為  $n = m$  處，其必須大於臨界尺寸  $n^*$ ，在此我們設定吸收性邊界為自由能變化下降至零之處。因此必須先做圖以求其自由能變化，才能決定  $m$ 。決定  $m$  之後利用公式求出成長速率係數  $X_n$  和平衡時的濃度  $Z_n$  即可利用推導出的 (2-26)、(2-30)、(2-52)、(2-55) 式做計算。

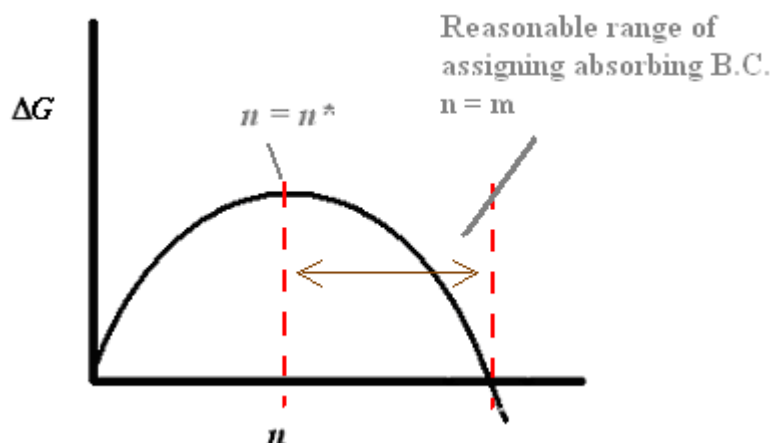


圖 2-6 臨界尺寸  $n^*$  及吸收性邊界  $n = m$  示意圖。

均相成核其自由能變化 $\Delta G$ 為<sup>10</sup>

$$\Delta G = n(\phi_B - \phi_A) + 4\pi r^2 \sigma \quad (2-62)$$

其中 $\phi$ 為化學位能 (chemical potential)， $\phi_A$ 、 $\phi_B$ 指的是一個分子的化學位能。 $r$ 為吸收性邊界處的多體粒子的半徑， $\sigma$ 為表面張力。若我們假定水蒸氣為理想氣體，則 $\phi_B - \phi_A$ 可以寫成

$$\phi_B - \phi_A = -kT \ln \frac{P}{P_{\text{sat}}} \quad (2-63)$$

$T$ 為溫度， $P$ 為壓力， $P_{\text{sat}}$ 為飽和蒸氣壓， $P/P_{\text{sat}}$ 稱為過飽和比 (supersaturation ratio)。 $r$ 為多體粒子半徑，和其所包含之單體粒子個數 $n$ 有關係。若我們假設多體粒子皆為球形，則 $r$ 與 $n$ 的關係可以推導如下

$$nv_B = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (2-64)$$

因此

$$r = \left( \frac{3}{4} \frac{nv_B}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2-65)$$

其中 $v_B$ 為B相中一個分子的體積。在275.2 K時，水的密度為1 g/cm<sup>3</sup>，一莫耳的水體積約為18 cm<sup>3</sup> = 1.8×10<sup>-5</sup> m<sup>3</sup>，因此一個水分子的體積約為 $v_B = 3 \times 10^{-29}$  m<sup>3</sup>。將(2-63)及(2-65)式代入(2-62)式後，得到自由能變化為

$$\Delta G(n) = -nkT \ln \frac{P}{P_{\text{sat}}} + 4\pi\sigma \left(\frac{3}{4} \frac{nv_B}{\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (2-66)$$

設定  $T = 275.2 \text{ K}$ ，此時  $P_{\text{sat}} = 0.705 \times 10^3 \text{ N/m}^2$ ， $\sigma = 7.5 \times 10^{-2} \text{ N/m}$ 。另外若設定成核時  $P / P_{\text{sat}} = 5$ 。則我們利用 (2-66) 式計算，計算結果  $\Delta G$  最大值的位置為  $n^* = 56$ 。事實上由於極值的一次微分為零，因此我們可以將 (2-66) 式對  $n$  微分一次並令其為零。因此可以得到  $n^*$  與各參數間的關係為

$$n^* = \frac{\left(\frac{8}{3} \pi \sigma\right)^3 \left(\frac{3}{4} \frac{v_B}{\pi}\right)^2}{\left(kT \ln \frac{P}{P_{\text{sat}}}\right)^3} \quad (2-67)$$

利用上式計算所得的結果為  $n^* = 55.64$ ，與  $n^* = 56$  的結果符合。利用不同的方法驗算可以確保程式無誤以降低人為疏失的風險。

接著利用公式求出圖 2-3 及圖 2-5 中的成長速率係數  $X_n$  和平衡時的濃度  $Z_n$ ，以代替 (2-26)、(2-30)、(2-52)、(2-55) 式中的擴散係數  $D_n$  和分配係數  $K_n$ 。平衡時的濃度  $Z_n$  可在求得自由能變化後，根據波茲曼分佈 (Boltzmann distribution) 計算為

$$Z_n = Z_1 \exp(-\Delta G / kT) \quad (2-68)$$

我們可設定  $Z_1 = 1$ 。事實上在計算延遲時間和平均第一經過時間以及兩者的二階時距時， $Z_1$  會被消去而不影響計算結果。

關於計算的成長速率係數  $X_n$ ，由於考慮到整理出的公式之整齊

性，因此我們採用並未採用 Frenkel<sup>18</sup> 的定義，而使用 Frisch<sup>19</sup> 的定義；兩者差別在於 Frisch 的定義其下標  $n$  值比 Frenkel 的小 1，而公式的內容兩者是互通的。其公式為<sup>19</sup>

$$X_n = 4\pi \left( \frac{3M}{4\pi\rho_B} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{P}{\sqrt{2\pi MkT}} (n+1) \quad (2-69)$$

其中  $M$  為一個分子的質量， $\rho_B$  為 B 相的密度。

Frisch<sup>19</sup> 也做過成核過程之延遲時間的研究，我們則利用不同的做法得到延遲時間。在 Frisch 的研究中，是在時間領域 (time domain) 中進行推導，需要處理對時間的微分方程式以及對粒子個數的差分方程式。我們則選擇在拉普拉斯領域 (Laplace domain) 中進行推導，拉普拉斯轉換可將微分方程式轉換為較易處理的代數方程式；而我們不透過差分方程式，而是觀察其規則性而得以將其推廣至任意個數的系統，過程較為簡易。

要計算成核過程的延遲時間和平均首度經過時間，只要將  $X_n$  及  $Z_n$  代入 (2-26)、(2-52) 式中即可。對於水蒸氣的凝結，根據 Frisch<sup>19</sup> 在  $T = 275.2 \text{ K}$ ， $P/P_{\text{sat}} = 5$ ，延遲時間約為  $t_L = 1.6 \times 10^{-7} \sim 1.9 \times 10^{-7} \text{ sec}$ 。而我們在相同的條件下，利用我們推導所得的 (2-25) 式計算，其結果為  $t_L = 1.8 \times 10^{-7} \sim 2.9 \times 10^{-7} \text{ sec}$ ，兩者在同一數量級但有些許誤差。關於誤差的來源，我們認為是由於 Frisch 使用了連續的延遲時間公式來估計，以方便積分計算；而我們則使用非連續的延遲時間公式 (2-25)



式，直接利用電腦做計算。事實上，由於成核是在離散的個數座標上進行，因此我們認為離散的延遲時間公式與真實情形較為相近。

而對於延遲時間以及平均首度經過時間的比較，我們計算兩者在不同的  $P/P_{\text{sat}}$  下之值，並做圖於圖 2-7 中。在圖 2-7 中，我們可以發現兩者在壓力  $P$  增大時，平均首度經過時間與延遲時間皆減少；也就是說兩者皆預測壓力增大時，成核的誘導時間會減少，此點與物理現象符合。另外，雖然兩者在趨勢上有共同點，但在計算結果上，兩者卻有不小的差距。Markov<sup>20</sup> 提到，水蒸氣的凝結在  $T = 300\text{K}$ ， $P/P_{\text{sat}} = 4$  時，誘導時間約為  $10^{-8}$  秒；因此實驗上難以偵測而文獻上也大多只查到理論模擬的結果。Yasuoka<sup>21</sup> 利用分子動力學 (molecular dynamics) 的理論作計算，在  $T = 350\text{K}$ ， $P/P_{\text{sat}} = 14.6$  時誘導時間為  $4 \times 10^{-10}$  秒。而在同樣的條件下，我們計算的平均首度經過時間為  $1.8272 \times 10^{-9}$  秒。由於在觀察成核的誘導時間時，是不會在觀察過程中加入單體粒子的。因此我們認為平均首度經過時間應當是較佳的估計方式。

表 2-1 在  $P/P_{\text{sat}} = 5$  時所得到的計算結果

計算條件			
溫度/ K	275.15	$\rho_B / (\text{kg/m}^3)$	1000
$P/P_{\text{sat}}$	5	$v_B / (\text{m}^3)$	$3 \times 10^{-29}$
飽和蒸氣壓/ Pa	$0.705 \times 10^3$	表面張力/ (N/m)	$7.5 \times 10^{-2}$
計算所得之延遲時間 / sec			
吸收性邊界	Frisch	本文	
$m = 61$	$1.566 \times 10^{-7}$	$1.891 \times 10^{-7}$	
$m = 67$	$1.674 \times 10^{-7}$	$2.224 \times 10^{-7}$	
$m = 78$	$1.854 \times 10^{-7}$	$2.9318 \times 10^{-7}$	
臨界尺寸 $n^* = 56$			

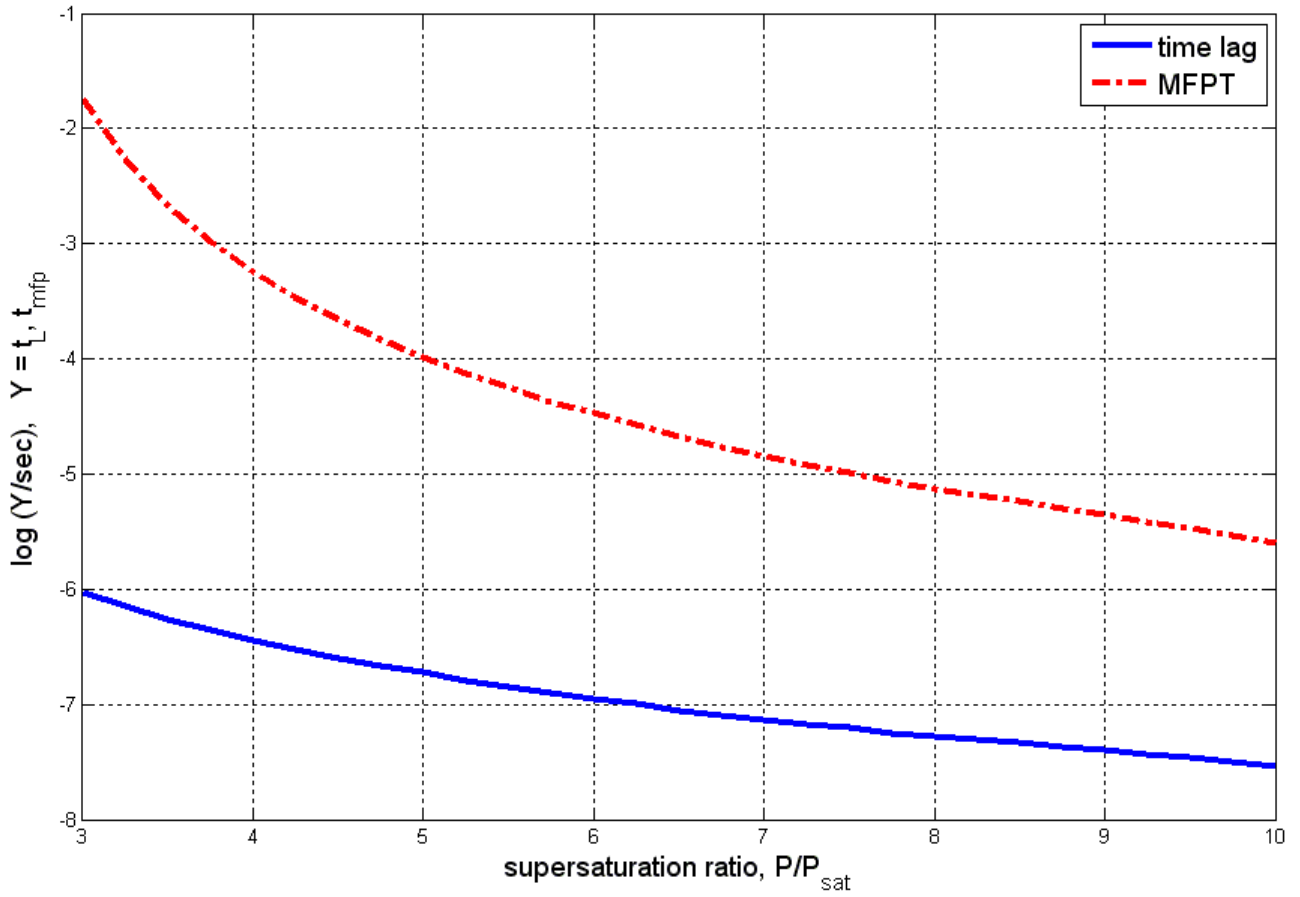


圖 2-7  $P/P_{sat}$  改變時，延遲時間與平均首度經過時間的變化情形。  
 ( $P/P_{sat}$  改變，其餘計算條件同表 2-1，吸收邊界為  $m = 1.1 n^*$ 。)

## 参考文献

1. A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications* (John Wiley & Sons, New York, 1986), pp. 417-451.
2. W. Dreyer and F. Duderstadt, *J. Stat. Phys.* **123**, 55 (2006).
3. W. H. Marlow, *Aerosol Microphysics I* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1980), pp. 24-32.
4. V. I. Dubinko, A. A. Turkin, D. I. Vainshtein, and H. W. den Hartog, *J. Nucl. Mater.* **304**, 117 (2002).
5. R. Becker and W. Döring, *Ann. Physik* **24**, 719 (1935).
6. C. T. R. Wilson, *Phil. Trans. Roy. Soc. London. Ser. A*, **193**, 289 (1900).
7. C. L. Briant and J. J. Burton, *J. Atmos. Sci.* **33**, 1357 (1976).
8. B. Shizgal and J. C. Barrett, *J. Chem. Phys.* **91**, 6505 (1989).
9. J. Frenkel, *J. Chem. Phys.* **7**, 538 (1939).
10. J. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids* (Dover Publications, New York, 1955), Chap. VII, pp. 366-426.
11. F. C. Goodrich, *Proc. Roy. Soc. London. Ser. A*, **227**, 167 (1964).
12. C. F. Clement and M. H. Wood, *Proc. Roy. Soc. London. Ser. A*, **371**, 553 (1980).

- 13.D. T. Wu, *J. Chem. Phys.* **97**, 2644 (1992).
- 14.D. Kondepudi, *Introduction to Modern Thermodynamics* (John Wiley & Sons, Chichester, 2008), Fig. 14.4, p. 419.
- 15.J. S. Chen and J. L. Fox, *J. Chem. Phys.* **89**, 2278 (1988).
- 16.J. S. Chen and W. Y. Chang, *J. Chem. Phys.* **112**, 4723 (2000).
- 17.G. H. Weiss, *Adv. Chem. Phys.* **13**, 1 (1967).
- 18.J. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids* (Dover Publications, New York, 1955), pp. 390-395.
- 19.H. L. Frisch and C. C. Carlier, *J. Chem. Phys.* **54**, 4326 (1971).
- 20.I. V. Markov, *Crystal Growth for Beginners : Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth, and Epitaxy*, 2<sup>nd</sup> ed. (World Scientific Publishing, Singapore, 2003), p. 148.
- 21.K. Yasuoka and M. Matsumoto, *Fluid Phase Equilib.* **144**, 369 (1998).

## 附錄二

### A2.1 由 (2-14) 式求解之結果及其規則性

在求解(2-14) 式時，我們求出了  $\frac{\hat{a}_1}{\hat{a}_4}$ 、 $\frac{\hat{a}_2}{\hat{a}_4}$ 、 $\frac{\hat{a}_3}{\hat{a}_4}$  的結果，並且其結果有一定的規則性。在本節中，我們將列出所求得的  $\frac{\hat{a}_1}{\hat{a}_4}$ 、 $\frac{\hat{a}_2}{\hat{a}_4}$ 、 $\frac{\hat{a}_3}{\hat{a}_4}$  以方便觀察，並討論其規則性。

我們將結果列出如下，其中  $(\ )_{s^2}$  代表取到  $s$  的二次方項：

$$\frac{\hat{a}_3}{\hat{a}_4} = X_4 Z_4 \left[ \left( \frac{1}{X_4 Z_4} \right) \left( \frac{1}{X_3 Z_3} \right) Z_4 s + \left( \frac{1}{X_4 Z_4} + \frac{1}{X_3 Z_3} \right) \right] \quad (\text{A 2-1})$$

$$\begin{aligned} \frac{\hat{a}_2}{\hat{a}_4} &= X_4 Z_4 \left[ \left( \frac{1}{X_4 Z_4} \right) Z_4 \left( \frac{1}{X_3 Z_3} \right) Z_3 \left( \frac{1}{X_2 Z_2} \right) s^2 \right] \\ &+ X_4 Z_4 \left[ \left( \frac{1}{X_4 Z_4} \right) Z_4 \left( \frac{1}{X_3 Z_3} + \frac{1}{X_2 Z_2} \right) s + \left( \frac{1}{X_4 Z_4} + \frac{1}{X_3 Z_3} \right) Z_3 \left( \frac{1}{X_2 Z_2} \right) s \right] \\ &+ X_4 Z_4 \left[ \frac{1}{X_4 Z_4} + \frac{1}{X_3 Z_3} + \frac{1}{X_2 Z_2} \right] \end{aligned} \quad (\text{A 2-2})$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\hat{a}_1}{\hat{a}_4} \right)_{s^2} &= X_4 Z_4 \left[ \left( \frac{1}{X_4 Z_4} \right) Z_4 \left( \frac{1}{X_3 Z_3} \right) Z_3 \left( \frac{1}{X_2 Z_2} + \frac{1}{X_1 Z_1} \right) s^2 \right. \\ &\quad \left. + \left( \frac{1}{X_4 Z_4} \right) Z_4 \left( \frac{1}{X_3 Z_3} + \frac{1}{X_2 Z_2} \right) Z_2 \left( \frac{1}{X_1 Z_1} \right) s^2 \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \left( \frac{1}{X_4 Z_4} + \frac{1}{X_3 Z_3} \right) Z_3 \left( \frac{1}{X_2 Z_2} \right) Z_2 \left( \frac{1}{X_1 Z_1} \right) s^2 \Big] \\
& + X_4 Z_4 \left[ \left( \frac{1}{X_4 Z_4} \right) Z_4 \left( \frac{1}{X_3 Z_3} + \frac{1}{X_2 Z_2} + \frac{1}{X_1 Z_1} \right) s \right. \\
& \quad + \left( \frac{1}{X_4 Z_4} + \frac{1}{X_3 Z_3} \right) Z_3 \left( \frac{1}{X_2 Z_2} + \frac{1}{X_1 Z_1} \right) s \\
& \quad \left. + \left( \frac{1}{X_4 Z_4} + \frac{1}{X_3 Z_3} + \frac{1}{X_2 Z_2} \right) Z_2 \left( \frac{1}{X_1 Z_1} \right) s \right] \\
& + X_4 Z_4 \left[ \frac{1}{X_4 Z_4} + \frac{1}{X_3 Z_3} + \frac{1}{X_2 Z_2} + \frac{1}{X_1 Z_1} \right] \tag{A 2-3}
\end{aligned}$$

若是仔細觀察(A 2-1)、(A 2-2)、(A 2-3) 式所得到  $\frac{\hat{a}_3}{\hat{a}_4}$ 、 $\frac{\hat{a}_2}{\hat{a}_4}$ 、 $\left( \frac{\hat{a}_1}{\hat{a}_4} \right)_{s^2}$  的

各項，可以發現推導所得的結果具有一定的規則性。首先注意到各項

中都有  $\sum_n \frac{1}{X_n Z_n}$  的級數。在  $s$  的零次方項中， $\sum_n \frac{1}{X_n Z_n}$  的級數只有一項；

而  $s$  的一次方項中則有兩項  $\sum_n \frac{1}{X_n Z_n}$  的級數相乘； $s$  的二次方項中則有

三項  $\sum_n \frac{1}{X_n Z_n}$  的級數相乘。第二點， $s$  的一次方項中則有兩項  $\sum_n \frac{1}{X_n Z_n}$  的

級數相乘，因此  $\sum_n \frac{1}{X_n Z_n}$  的級數有一個中斷處； $s$  的二次方項中則有三

項  $\sum_n \frac{1}{X_n Z_n}$  的級數相乘，因此有兩個中斷處  $\sum_n \frac{1}{X_n Z_n}$  的級數；級數中斷

處和該項中的  $Z_n$  會有互相呼應的關係。關於第二點的說明，舉例來說

(A2-3) 式中有一個  $s$  的二次方項是

$$f(s) = \left( \frac{1}{X_4 Z_4} \right) Z_4 \left( \frac{1}{X_3 Z_3} + \frac{1}{X_2 Z_2} \right) Z_2 \left( \frac{1}{X_1 Z_1} \right) s^2 \tag{A 2-4}$$

可以注意到該項包含有  $Z_4$  及  $Z_2$ ，因此級數的中斷處便發生在  $\frac{1}{X_4 Z_4}$  及  $\frac{1}{X_2 Z_2}$  處，兩者互相呼應。

此規則性可以幫助我們很方便地檢查計算結果是否有誤，並且有助於預測不同個數範圍的計算結果，甚至是  $s$  更高次方的結果。

## A2.2 由 (2-41) 式求解之結果及其規則性

$\hat{a}_1$ 、 $\hat{a}_2$ 、 $\hat{a}_3$  的分子與分母都是  $s$  的多項式，而我們將分子與分母都分別只取到  $s$  的一次方。因此我們定義  $[\ ]_{s1}$  為將分子與分母分別只取到  $s$  的一次方，結果列出如下：

$$\begin{aligned}
 [\hat{a}_1]_{s1} = & \left\{ \left[ \left( \frac{1}{X_3 Z_3} \right) \left( \frac{1}{X_2 Z_2} + \frac{1}{X_1 Z_1} \right) Z_3^s + \left( \frac{1}{X_3 Z_3} + \frac{1}{X_2 Z_2} \right) \left( \frac{1}{X_1 Z_1} \right) Z_2^s \right] \right. \\
 & + \left. \left[ \frac{1}{X_3 Z_3} + \frac{1}{X_2 Z_2} + \frac{1}{X_1 Z_1} \right] \right\} \left\{ \left( \frac{1}{X_3 Z_3} \right) Z_3^s + \left( \frac{1}{X_3 Z_3} + \frac{1}{X_2 Z_2} \right) Z_2^s \right. \\
 & + \left. \left. \left( \frac{1}{X_3 Z_3} + \frac{1}{X_2 Z_2} + \frac{1}{X_1 Z_1} \right) Z_1^{s+1} \right\}^{-1} \quad (A\ 2-5)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [\hat{a}_2]_{s1} = & \left\{ \left( \frac{1}{X_3 Z_3} \right) \left( \frac{1}{X_2 Z_2} \right) K_3^s + \left( \frac{1}{X_3 Z_3} + \frac{1}{X_2 Z_2} \right) \right\} \left\{ \left( \frac{1}{X_3 Z_3} \right) Z_3^s + \left( \frac{1}{X_3 Z_3} + \frac{1}{X_2 Z_2} \right) Z_2^s \right. \\
 & + \left. \left. \left( \frac{1}{X_3 Z_3} + \frac{1}{X_2 Z_2} + \frac{1}{X_1 Z_1} \right) Z_1^{s+1} \right\}^{-1} \quad (A\ 2-6)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [\hat{a}_3]_{s1} = & \left( \frac{1}{X_3 Z_3} \right) \left\{ \left( \frac{1}{X_3 Z_3} \right) Z_3^s + \left( \frac{1}{X_3 Z_3} + \frac{1}{X_2 Z_2} \right) Z_2^s + \left( \frac{1}{X_3 Z_3} + \frac{1}{X_2 Z_2} + \frac{1}{X_1 Z_1} \right) Z_1^{s+1} \right\}^{-1} \\
 & \quad (A\ 2-7)
 \end{aligned}$$



若配合 (2-42) 及 (2-44) 式所定義的  $\gamma_{p,q}$  及  $\lambda_{p,q}$  :

$$(\gamma_{p,q})_{S1} = \begin{cases} \sum_{i=q}^p \frac{1}{X_i Z_i} + \left( \sum_{i=q}^{p-1} \frac{1}{X_i Z_i} \sum_{j=i+1}^p Z_j \sum_{r=j}^p \frac{1}{X_r Z_r} \right)^s & p > q \\ \frac{1}{X_p Z_p} & p = q \end{cases} \quad (2-36)$$

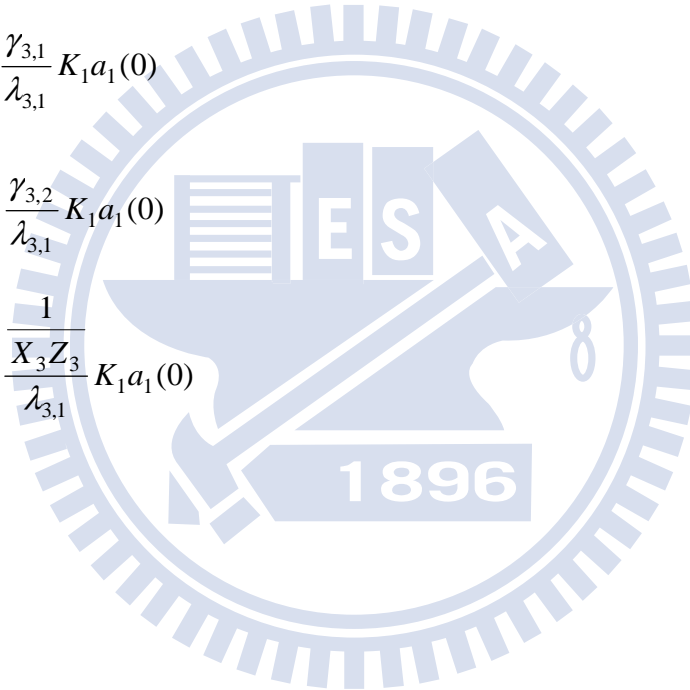
$$(\lambda_{p,q})_{S1} = 1 + \left( \sum_{i=q}^p Z_i \sum_{j=i}^p \frac{1}{X_j Z_j} \right)^s \quad (2-38)$$

則可以將 (A 2-5)、(A 2-6)、(A 2-7) 式寫為 (2-45) 式的形式：

$$\hat{a}_1 = \frac{\gamma_{3,1}}{\lambda_{3,1}} K_1 a_1(0) \quad (2-45.1)$$

$$\hat{a}_2 = \frac{\gamma_{3,2}}{\lambda_{3,1}} K_1 a_1(0) \quad (2-45.2)$$

$$\hat{a}_3 = \frac{1}{\lambda_{3,1} X_3 Z_3} K_1 a_1(0) \quad (2-45.3)$$



## 附錄二

### A2.3 計算成核過程的延遲時間及平均第一經過時間之程式碼

計算軟體：MATLAB

版本：7.4.0.287 (R2007a)

參數輸入：

設定計算之物質為水蒸氣→水。程式中之變數， $m$  為一個分子的質量， $v$  為一個分子的體積， $surface\_tension$  為表面張力， $\rho$  為密度。 $S\_index$  為飽和因子 (saturation factor)， $T$  為溫度， $P\_sat$  為飽和蒸氣壓。

參數輸出：

延遲時間為  $TL$ ，二階時距的延遲時間為  $TL\_2nd$ ，平均第一經過時間為  $Tmfp$ ，二階時距的平均第一經過時間為  $Tmfp\_2nd$ 。 $g\_critical$  為位能最大值處的臨界尺寸。

\*\*\*\*\*

%-----常數及物質設定-----

$k= 1.38066*10^{-23};$

$m= 18*10^{-3}/(6*10^{23});$

$v= 18/(6*10^{23})*10^{-6};$

$Z1= 1;$

$surface\_tension= 75*10^{-3};$

$\rho= m/v;$

%-----環境條件參數設定-----

```

T= 275.2;
P_sat= 0.705*10^3;
S_index=3:10;
%S_index= [3 4 5 10 20 30 50 100];
%S_index= 3:0.5:7;

i1= 0;
number= 1000;
for S= S_index
i1= i1+1;
P= S*P_sat;

%-----計算開始，建立 E、A 及 Z 並求 n 及 g_critical-----
beta= P/(2*pi*m*k*T)^0.5;
g_critical(i1)= ( 2/3*4*pi*surface_tension/(k*T*log(P/P_sat)) )^3*(3/4*m/rho/pi)^2;
for g= 1:number
r(g)= (3/4*g*m/rho/pi)^(1/3);
E(g)= -g*k*T*log(P/P_sat) + 4*pi*r(g)^2*surface_tension;
if E(g) > 0
n(i1)= g;
end
Z(g)= Z1*exp(-E(g)/k/T);
A(g)= (4*pi)^(1/3)*3^(2/3)*v^(2/3)*(g+1)^(2/3)*beta;

x(i1)= max(E);
x(i1)= x(i1)/k/T;

%-----建立 DK_inverse 順便累加於 Y-----
Y= 0;
for g= 1:n(i1)
DK(g)= A(g+1)*Z(g);
DK_inverse(g)= (DK(g))^-1;
Y= Y+DK_inverse(g);
end

%-----計算 TL-----
X= 0;
for g= 2:n(i1)

```

```

temp= 0;
for i= 1:g-1
temp= temp + DK_inverse(i);
end
temp2 =0;
for i= g:n(i1)
temp2= temp2 + DK_inverse(i);
end
X= X+ temp*temp2*Z(g);
end

```

TL(1,i1)= X/Y;

```

%-----計算 TL_2nd-----
X_2nd= 0;
for j= 3:n(i1)
for g= 1:j-2
temp= 0;
for i= 1:j-g-1
temp= temp + DK_inverse(i);
end
temp2 =0;
for i= j-g:j-1
temp2= temp2 + DK_inverse(i);
end
temp3= 0;
for i= j:n(i1)
temp3= temp3 + DK_inverse(i);
end
end
X_2nd= X_2nd+ temp*temp2*temp3*Z(j)*Z(j-g);
end

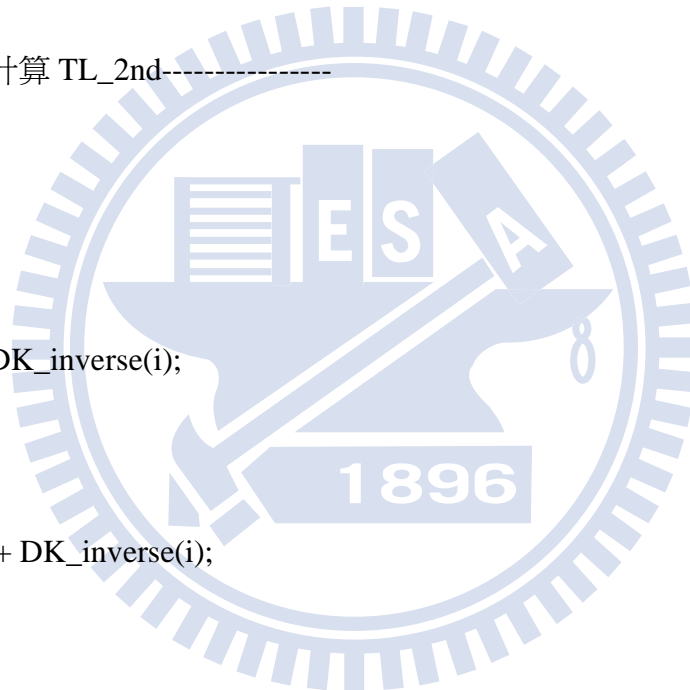
```

TL\_2nd(1,i1)= 2\*(X/Y)^2-2\*X\_2nd/Y;

```

%-----計算 Tmfp-----
alpha_0= 0;
for g= 1:n(i1)

```



```

temp= 0;
for i= g:n(i1)
temp= temp + DK_inverse(i);
end
alpha_0= alpha_0+ temp*Z(g);
end

```

```

Tmfp(1,i1)= alpha_0;

```

```

%-----計算 Tmfp_2nd-----

```

```

alpha_1= 0;
for j= 1:n(i1)-1
temp3= 0;
for g= j+1:n(i1)
temp= 0;
for i= g:n(i1)
temp= temp + DK_inverse(i);
end
temp2= 0;
for i= j:g-1
temp2= temp2 + DK_inverse(i);
end
temp3= temp3 + temp*temp2*Z(g)*Z(j);
end
alpha_1= alpha_1+ temp3;
end
beta_1= 0;
for g= 1:n(i1)
temp= 0;
for i= g:n(i1)
temp= temp + DK_inverse(i);
end
beta_1= beta_1 + temp*Z(g);
end

```

```

Tmfp_2nd(1,i1)= -2*alpha_1+2*alpha_0*beta_1;

```

```

%-----傳輸距陣-----

```

```

T_0th= [1 0; 0 1];
T_1st= [0 0; 0 0];
T_2nd= [0 0; 0 0];
clear temp0 temp1 temp2 temp 3
for g= 1:n(i1)
D= A(g+1);
K= Z(g);
h= 1;

a11= 1;
a12= -h/D/K;
a21= 0;
a22= 1;
b11= 1/2*h^2/D;
b12= -1/6*h^3/D/D/K;
b21= -h*K;
b22= 1/2*h^2/D;
c11= 1/24*h^4/D^2;
c12= -1/120*h^5/D^3/K;
c21= -1/6*h^3/D*K;
c22= 1/24*h^4/D^2;
temp0= [a11 a12; a21 a22];
temp1= [b11 b12; b21 b22];
temp2= [c11 c12; c21 c22];
T_2nd= T_0th*temp2 + T_1st*temp1 + T_2nd*temp0;
T_1st= T_0th*temp1 + T_1st*temp0;
T_0th= T_0th*temp0;
End

```

```

TL(2,i1)= T_1st(1,2)/T_0th(1,2)
%tL2=2*(tL^2-c12/a12);
Tmfp(2,i1)= T_1st(2,2)/T_0th(2,2)
%tr2=2*(tr^2-c22/a22);
end

```

```

log_TL= log10(TL);
log_TL_2nd= log10(TL_2nd);
log_Tmfp= log10(Tmfp);

```

```
log_Tmfp_2nd= log10(Tmfp_2nd);
```

```
%-----輸出及作圖-----
```

```
%圖 2-7
```

```
figure(1)
```

```
fig_1= plot(S_index, log10(TL(1,:)));
```

```
set(fig_1,'LineWidth',3);
```

```
title('log(time lag) v.s. supersaturation ratio','fontsize',14);
```

```
xlabel('supersaturation ratio, P/P_s_a_t','fontsize',14);
```

```
ylabel('log(TL)','fontsize',14);
```

```
grid on
```

```
%圖 2-8
```

```
figure(2)
```

```
fig_1= plot(S_index, log10(Tmfp(1,:)));
```

```
set(fig_1,'LineWidth',3);
```

```
title('log(mean first passage time) v.s. supersaturation ratio','fontsize',14);
```

```
xlabel('supersaturation ratio, P/P_s_a_t','fontsize',14);
```

```
ylabel('log(Tmfp)','fontsize',14);
```

```
grid on
```

```
%圖 2-9
```

```
figure(3)
```

```
fig_1= plot(S_index, log10(TL_relative(1,:)));
```

```
set(fig_1,'LineWidth',3);
```

```
title('log[(t_L)_r_e_l_a_t_i_v_e] v.s. supersaturation ratio','fontsize',14);
```

```
xlabel('supersaturation ratio, P/P_s_a_t','fontsize',14);
```

```
ylabel('log((t_L)_r_e_l_a_t_i_v_e)','fontsize',14);
```

```
grid on
```

```
%圖 2-10
```

```
figure(4)
```

```
fig_1= plot(S_index, log10(Tmfp_relative(1,:)));
```

```
set(fig_1,'LineWidth',3);
```

```
title('log[(t_m_f_p)_r_e_l_a_t_i_v_e] v.s. supersaturation ratio','fontsize',14);
```

```
xlabel('supersaturation ratio, P/P_s_a_t','fontsize',14);
```

```
ylabel('log((t_m_f_p)_r_e_l_a_t_i_v_e)','fontsize',14);
```

```
grid on
```

### 第三章 膠體的穩定性

#### 3.1 前言

膠體 (colloid) 由不相溶的兩相所構成。一相相當於真溶液中的溶劑，能夠作為分散的介質，稱為連續相 (continuous phase)；而另一相則均勻地分散於連續相中，稱為分散相 (dispersed phase)。由於兩相不相溶，因此兩相並不稱為溶質與溶劑。典型的膠體其分散相粒子大約在 1~1000 奈米左右<sup>1</sup>。膠體具有豐富且複雜的物理現象而且蘊含了很多界面科學的原理，是科學研究的一大領域。近年來，科學家利用膠體的特性發展出溶膠-凝膠法 (sol-gel)，也廣泛地應用在各種奈米材料的合成中<sup>2-4</sup>，使得膠體研究更具有實際的應用價值。

膠體間的作用力不但複雜，且不易測量。現今所用的理論，主要是整合由 Derjaguin、Landau、Verwey、Overbeek 四位科學家所提出的研究成果，並稱為 DLVO 理論<sup>5-8</sup>。DLVO 理論認為，膠體會有分散或凝結的狀態，是因為膠體間同時存在著引力和斥力。引力來自於凡得瓦力 (van der Waals force)，斥力來自於膠體粒子帶有的電荷<sup>9</sup>。在此兩種力的作用疊加之下，會造成一道位能障礙，阻止膠體粒子凝結；但是若能夠越過此能障，便進入引力大於斥力的範圍，進而造成凝結。



關於 DLVO 理論的發展，引力部分由 Hamaker<sup>10</sup> 成功地將兩質點間的凡得瓦力，推廣到兩球體的情形。而較複雜的斥力位能部分，是以 Poisson-Boltzmann 方程式為基礎，日後逐漸發展。最早由 Gouy<sup>11</sup> 和 Chapman<sup>12</sup> 利用 Poisson-Boltzmann 方程式分析了兩平行帶電板間的位能分佈。當推廣至球體時，由於在球座標下，Poisson-Boltzmann 無法求得解析解<sup>13</sup>，因此 Derjaguin<sup>14</sup> 提出一個相當簡化的模型。膠體粒子只在表面帶電，Derjaguin 便假設膠體粒子接近時，只需考慮兩個球面最接近處的交互作用。Derjaguin<sup>14-15</sup> 的假設雖稍嫌簡略，但在當時算是奠定了 DLVO 理論的基礎。而在近代的膠體研究中，由於 DLVO 理論的預測無法滿足實驗所觀察到的現象，因此更多的交互作用也陸續被提出並深入研究。如流體力學對粒子間交互作用的影響<sup>16-17</sup>、表面電荷非固定的模型<sup>18</sup>、離子吸附所佔據的大小<sup>19-21</sup> 等。

久置的膠體會凝結是膠體經常被討論的特性。根據 DLVO 理論，膠體的凝結源自於膠體本身的引力斥力以及布朗運動的特性，因此本質上是一種在位能場下進行的擴散行為。凝結的容易與否則存在著穩定比 (stability ratio) 這個判斷標準。穩定比是由 Fuchs<sup>22</sup> 所提出，其物理意義為在一個給定的能障之下，每次的凝結平均需要多少次的碰撞；因此穩定比越高的膠體，其分散相越能夠保持分散狀態。

本章試圖使用平均首度經過時間的相對比 (relative mean first

passage time,  $(t_{\text{mfp}})_{\text{relative}}$ ) 解釋穩定比，在各種條件下計算所得的相對平均首度經過時間均相當接近穩定比。也就是說穩定比與相對平均首度經過時間是相當接近的概念，較高的穩定性代表著膠體粒子結合需要較長的時間。在計算平均首度經過時間時，我們選擇利用擴散中的傳輸距陣<sup>23-25</sup> (transmission matrix) 演算法簡便地計算相對平均首度經過時間，同時也是估計穩定比的一個新途徑。最後我們利用最陡下降斜率法 (the method of steepest descents) 對穩定比提出了一個近似的計算結果。

### 3.2 膠體的引力位能及斥力位能公式

在膠體中，分散相的粒子之間同時存在有引力及斥力，交互作用之下會形成位能障礙。能夠越過能障的碰撞會導致凝結；而未能越過能障的粒子則保持分散的狀態。膠體粒子的引力來自於凡得瓦力 (van der Waals force)，凡得瓦力包含三種情況下的作用力：偶極-偶極力、氫鍵、倫敦分散力 (London dispersion force)。而膠體粒子間的引力屬於倫敦分散力。倫敦分散力指的是瞬時下的電荷不均勻，其所發出非永久的電偶極所產生的引力。

一般來說原子間的倫敦分散力是以  $\frac{1}{r^6}$  的趨勢減弱， $r$  為距離，作用範圍大概是在奈米的尺度。但當原子聚集成膠體粒子時，作用力的

加成使得衰減趨緩，變成以  $\frac{1}{r^2}$  的趨勢衰退。我們稱這種力為 Hamaker 力或是長距離凡得瓦力 (long-range van der Waals force)。

關於引力位能，我們可以利用 Hamaker<sup>10</sup> 提出的公式來計算：

$$V_A = -A \frac{1}{12} \left\{ \frac{\eta}{\xi^2 + \xi\eta + \xi} + \frac{\eta}{\xi^2 + \xi\eta + \xi + \eta} + 2 \ln \frac{\xi^2 + \xi\eta + \xi}{\xi^2 + \xi\eta + \xi + \eta} \right\} \quad (3-1)$$

其中  $V_A$  為引力位能， $A$  為 Hamaker 常數 (Hamaker constant)，其單位為焦耳 (joule)，Hamaker 常數與物質間的倫敦分散力有關。 $\xi$  及  $\eta$  則為代表粒子間大小比例的無因次參數，見 (3-2)、(3-3) 式。定義  $a$  為粒子半徑， $x$  代表粒子表面到表面的最短距離。則  $\xi$  及  $\eta$  可以定義如下

$$\xi = \frac{x}{2a} \quad (3-2)$$

$$\eta = \frac{a_2}{a_1} \quad (3-3)$$

為簡化計算，假設膠體粒子的大小相同，即  $\eta=1$ ，代入 (3-1) 式後可以得到

$$V_A = -\frac{A}{12} \left\{ \frac{1}{\xi^2 + 2\xi} + \frac{1}{\xi^2 + 2\xi + 1} + 2 \ln \frac{\xi^2 + 2\xi}{\xi^2 + 2\xi + 1} \right\} \quad (3-4)$$

(3-4) 式即為我們計算所使用的引力位能公式。

另外，不同於源自凡得瓦力的引力，膠體粒子間存在的斥力則來自於同性電荷所產生的斥力。帶有電性的膠體粒子，其粒子間會因為靜電力而有斥力位能，其位能可以用 Derjaguin<sup>14</sup> 所提出的公式作計

算。定義一個參數  $\kappa$ ，稱為 Debye-Hückel 參數 (Debye-Hückel parameter)：

$$\kappa = \left( \frac{e^2 \sum C_i z_i^2}{\epsilon_r \epsilon_0 kT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3-5)$$

$\kappa^{-1}$  稱為 Debye 長度 (Debye length)。 (3-5) 式中， $e$  為一個電子的電量， $C_i$  為溶液中的電解質  $i$  的濃度， $z_i$  為電解質  $i$  的價數， $\epsilon_0$  為真空中的電容率 (permittivity of free space)， $\epsilon_r$  為介電常數 (dielectric constant)， $k$  為波茲曼常數 (Boltzmann constant)， $T$  為溫度。

根據 Derjaguin<sup>14</sup> 所提出的公式，當表面電位  $\phi$  低於 25mV 時，斥力位能可利用  $\kappa$  表示為：

$$V_R = 2\pi\epsilon_r\epsilon_0 a\phi^2 [\ln(1 + \exp(-2a\kappa\xi))] \quad (3-6)$$

總位能  $V_T$  則為引力位能 (1-4) 式與斥力位能 (1-6) 式的和

$$V_T = V_A + V_R \quad (3-7)$$

### 3.3 穩定比

膠體粒子在溶液中進行著布朗運動 (Brownian motion)，因而有了動能；而膠體粒子之間存在著位能障礙，阻止兩膠體粒子接觸。因此所謂的碰撞包括兩種情形，膠體粒子互相靠近，但動能並不足以克服位能障礙，則兩膠體粒子無法接觸，便無法造成凝結；也有可能動能足以克服位能障礙，則兩粒子便能夠互相接觸而造成凝結。

膠體容易凝結與否，通常以穩定比 (stability ratio) 來作為定量描述的工具。而穩定比越高，膠體越不容易凝結，而較容易保持分散狀態，我們稱其為較穩定。穩定比  $W$  可由 Overbeek<sup>28</sup> 所提出的公式來計算

$$W = \frac{J_{\text{rapid}}}{J_{\text{slow}}} \quad (3-8)$$

無能障時的凝結又稱為快速凝結 (rapid coagulation)，能障存在時的凝結稱為緩慢凝結 (slow coagulation)； $J_{\text{rapid}}$  與  $J_{\text{slow}}$  則分別為快速凝結的通量以及緩慢凝結的通量。

對於快速凝結的通量  $J_{\text{rapid}}$  與緩慢凝結的通量  $J_{\text{slow}}$ ，可以利用 Smoluchowski 所推導的理論來計算，其結果並由 Overbeek<sup>26</sup> 在書中整理成英文版本並且詳加討論。因此我們引用 Smoluchowski 的理論，快速凝結的通量為：

$$J_{\text{rapid}} = 16\pi D a n_0 \quad (3-9)$$

其中  $D$  為擴散係數， $a$  為膠體粒子的半徑， $n_0$  溶液中單體粒子的濃度。

緩慢凝結的通量為：

$$J_{\text{slow}} = \frac{8\pi D n_0}{\int_{2a}^{\infty} e^{\frac{V_T(r)}{kT}} \frac{dr}{r^2}} \quad (3-10)$$

(3-10) 式中  $V_T$  代表總位能， $r$  為兩粒子中心的距離。將 (3-9) 式以及

(3-10) 式代入 (3-8) 式中，得到穩定比  $W$  可以計算為：

$$\begin{aligned} W &= 2a \int_{2a}^{\infty} e^{\frac{V_T(r)}{kT}} \frac{dr}{r^2} \\ &= 2 \int_2^{\infty} e^{\frac{V_T(h)}{kT}} \frac{dh}{h^2} \end{aligned} \quad (3-11)$$

(3-11) 式中， $h$  為無因次化後的粒子中心距離，定義為

$$h = \frac{r}{a} \quad (3-12)$$

改用無因次群作為變數，可以避免單位計算錯誤的問題，計算上較為方便。利用 (3-7) 式計算總位能後代入 (3-11) 式，我們便可以計算穩定比。

最後關於估計擴散係數  $D$  的公式，我們可以利用愛因斯坦關係式 (Einstein relation) 來作估計。愛因斯坦關係式為

$$D = \frac{kT}{B} \quad (3-13)$$

其中  $B$  為介質的阻力係數 (friction coefficient)。假設是球型物體在低流速的流體中運動，其阻力係數可用史托克定律 (Stoke's law) 表示為

$$B = 6\pi\tau a \quad (3-14)$$

其中  $\tau$  為流體的黏度 (viscosity)。假設粒子 1 的擴散係數為  $D_1$ ，粒子 2 的擴散係數為  $D_2$ ；若將座標原點固定在一粒子上，考慮其相對運動，則另一粒子的有效擴散係數為  $D = D_1 + D_2$ 。因此在我們的計算中，有效擴散係數須乘以兩倍<sup>27</sup>。將 (3-14) 式代入 (3-13) 式中並乘以兩倍，可得到

$$D = 2 \frac{kT}{6\pi\tau a} \quad (3-15)$$

25°C 的水中，黏度為  $\tau = 8.937 \times 10^{-4} \text{ pa} \cdot \text{s}$ 。令膠體的半徑為  $a = 10^{-7} \text{ m}$ ，則可計算出  $D = 4.8847 \times 10^{-12}$ 。

### 3.4 傳輸矩陣演算法簡介

擴散方程式能夠描述物質輸送時，隨著時間的經過，各個位置的濃度變化情形。擴散方程式內雖然保有完整的資訊，但要求解擴散方程式經常是曠日費時且困難重重。因此若能夠利用演算法來計算所求的參數，便能夠省去求解方程式的麻煩，而傳輸矩陣 (transmission matrix) 便是很好的演算法。

Siegel<sup>23</sup> 在研究薄膜的擴散現象時，發現對於均質的薄膜系統，若將擴散方程式轉換至拉普拉斯域 (Laplace domain)，則轉換後流入端的濃度及通量和流出端的濃度及通量有線性的關係。此線性關係可以利用一個  $2 \times 2$  的矩陣來表示，此矩陣便是傳輸矩陣。Chen<sup>24-25</sup> 則改進了 Siegel<sup>23</sup> 的傳輸矩陣 (transmission matrix) 法，使傳輸矩陣能夠處理起始條件不為零的情形，如此才得以計算平均首度經過時間 (mean first passage time)。另外 Chen<sup>25</sup> 也利用泰勒級數 (Taylor's series) 展開，研究傳輸矩陣的元素，發現展開後各階距 (moment) 的係數可以用擴散係數及分配係數 (partition coefficient) 以重複積分的方式計算。使傳輸矩陣不只能夠做數值上的計算，還能以連續積分的方式表達延遲時間、平均首度經過時間。要利用傳輸矩陣法，首先考慮一維的擴散，並將整個擴散範圍視為許多均質薄膜的串聯；因此先將擴散範圍劃分為許多區塊，每個區塊即代表一個均質薄膜。每個區塊各有



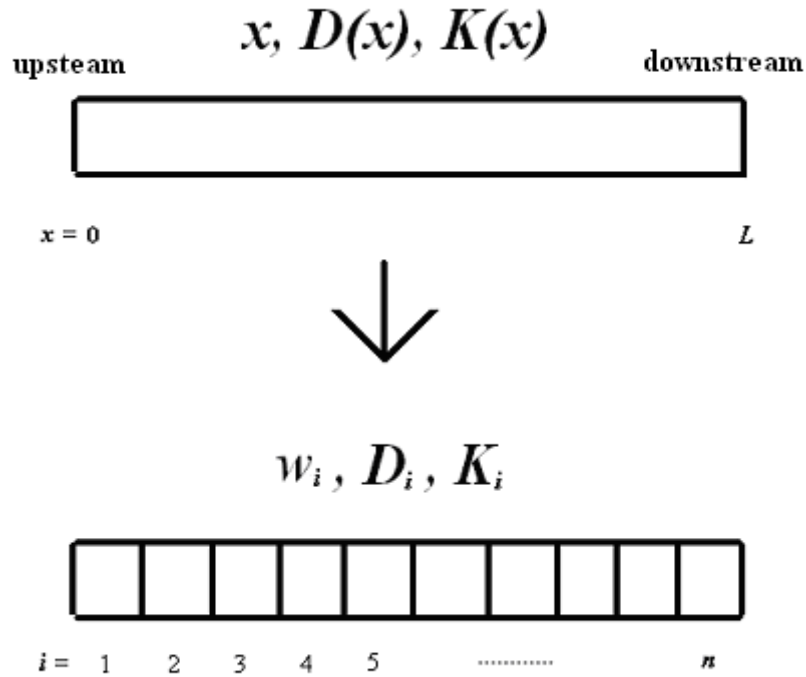


圖 3-1 將連續的擴散範圍劃分為許多均質的區塊。

其擴散係數、分配係數、以及該區塊的厚度，如圖 1-1 所示。

對於一個位置的分配係數， $K(x)$ ，我們定義為

$$K(x) = \exp\left(-\frac{V_T(x)}{kT}\right) \quad (3-16)$$

其中  $V_T(x)$  為  $x$  位置的位能。而對於一個區塊的分配係數，我們則以區塊正中央位置的分配係數，來代表整個區塊的分配係數。 $D(x)$  在我們的計算中是常數，故  $D_i = D$ 。而我們也將每個區塊劃分為相同的寬度，故  $h_i$  也是常數。此計算法類似於黎曼和 (Riemann sum) 求積分。

定義  $D_i$ 、 $K_i$ 、 $w_i$  分別為區塊  $i$  的擴散係數、分配係數、區塊厚度；

則區塊  $i$  的傳輸距陣，可以利用該區塊的參數以及拉普拉斯轉換的變數  $s$  寫為

$$T_i(s) = \begin{bmatrix} \cosh(q_i w_i) & -\frac{\sinh(q_i w_i)}{D_i q_i K_i} \\ -D_i q_i K_i \sinh(q_i w_i) & \cosh(q_i w_i) \end{bmatrix} \quad (3-17)$$

$q_i$  的定義為

$$q_i(s) = \left( \frac{s + k_{\text{rxn}, i}}{D_i} \right)^{1/2} \quad (3-18)$$

其中  $k_{\text{rxn}, i}$  為有一階化學反應 (first-order reaction) 時，區塊  $i$  的反應速率常數。不過在本章中，我們將膠體的凝結視作為在位能場下粒子的擴散行為，擴散過程中不含有化學反應，因此  $k_{\text{rxn}, i} = 0$ ，

$$q_i(s) = \left( \frac{s}{D_i} \right)^{1/2}。$$

活性 (activity) 的定義為

$$a(x, t) = \frac{\rho(x, t)}{K(x)} \quad (3-19)$$

通量 (flux) 的定義為

$$J(x, t) = -D(x)K(x) \frac{d}{dx} \frac{\rho(x, t)}{K(x)} \quad (3-20)$$

其中  $\rho(x, t)$  為時間  $t$  時， $x$  處的濃度； $D(x)$  為擴散係數。

我們可以定義擴散範圍的一端為上游 (upstream)，另一端為下游 (downstream)。區塊編號的定義，第一個區塊由上游處開始算起，最後一個區塊則為下游。在 Chen<sup>24-25</sup> 的推導中，當起始條件為擴散範圍

內無粒子，即  $\rho(x,0)=0$ ，上下游的活性以及通量之間的關係可以利用傳輸矩陣表達為

$$\begin{bmatrix} \hat{a}_d(s) \\ \hat{J}_d(s) \end{bmatrix} = T_n(s)T_{n-1}(s)\cdots T_1(s) \begin{bmatrix} \hat{a}_u(s) \\ \hat{J}_u(s) \end{bmatrix} \quad (3-21)$$

其中  $a$  代表活性， $J$  代表通量；下標  $u$  代表上游，下標  $d$  代表下游；標有  $\wedge$  (caret) 代表將該變數取拉普拉斯轉換的結果，如  $\hat{a}(s) = \mathcal{L}\{a(t)\}$ 。

根據 Chen<sup>24</sup> 的推導，當起始條件為脈衝函數 (Dirac delta function) 的形式，即  $t=0$  時， $\rho(x,0) = \delta(x-x_0)$ ；此時上下游的活性以及通量之間的關係為

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} \hat{a}_d(s) \\ \hat{J}_d(s) \end{bmatrix} &= T_n(s)T_{n-1}(s)\cdots T_1(s) \begin{bmatrix} \hat{a}_u(s) \\ \hat{J}_u(s) \end{bmatrix} + T_n(s)T_{n-1}(s)\cdots T_{m+1}(s) \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \\ &= T_{\text{total}}(s) \begin{bmatrix} \hat{a}_u(s) \\ \hat{J}_u(s) \end{bmatrix} + T^*(s) \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} T_{(11)}(s) & T_{(12)}(s) \\ T_{(21)}(s) & T_{(22)}(s) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{a}_u(s) \\ \hat{J}_u(s) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} T_{(11)}^* & T_{(12)}^* \\ T_{(21)}^* & T_{(22)}^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (3-22)$$

(3-22) 式中  $m$  為  $x_0$  所座落的區塊，即起始條件中，脈衝發生處的區塊編號。

### 3.5 利用傳輸矩陣法計算平均第一經過時間與延遲時間

膠體的凝結是在位能場下進行布朗運動，我們可以將膠體的凝結以擴散的觀點來看，並計算其平均第一經過時間及延遲時間。平均第一經過時間之示意圖及其邊界條件如圖 3-2 所示。

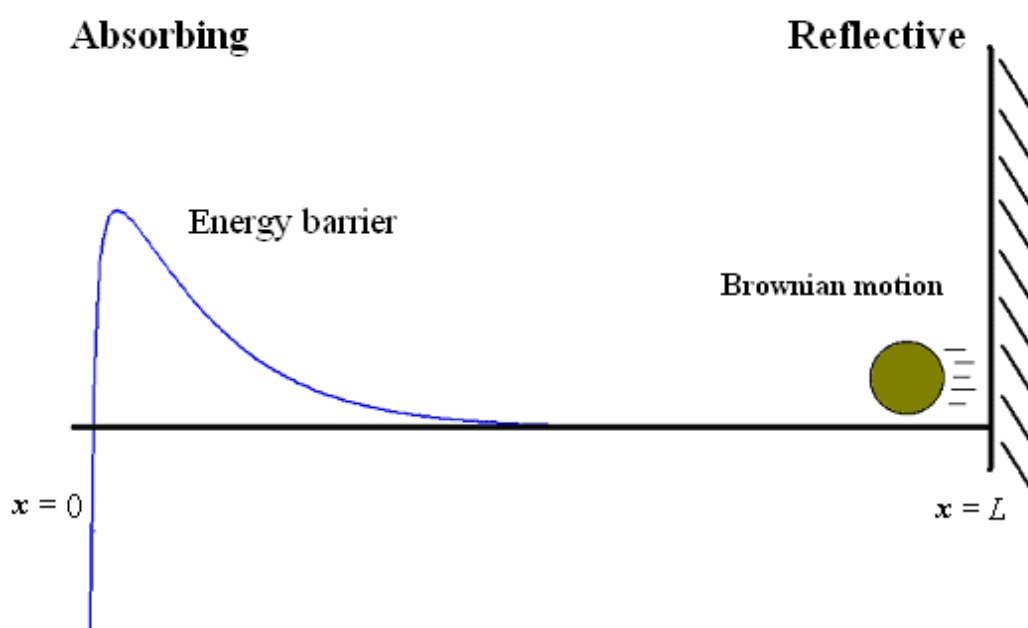


圖 3-2 計算平均首度經過時間的示意圖。進行布朗運動的膠體粒子，在位能場下嘗試越過能障。越過能障到達吸收性邊界便會造成凝結。

在圖 3-2 中，我們將凝結視為將一個粒子 A 放置在  $x=0$  處固定不動，而另一個粒子 B 從  $x=L$  出發進行布朗運動；並且定義  $x=0$  處為上游， $x=L$  處定義為下游。關於邊界條件的設置，因粒子 B 到達  $x=0$  處則兩粒子凝結，故上游處設定為吸收性 (absorbing boundary condition) 邊界，即  $\hat{a}_u(s)=0$ 。下游處我們設置反射性邊界 (reflective boundary condition)，即  $\hat{j}_d(s)=0$ ；但粒子 B 並非真的無法跑出

$x = L$  的邊界，而是因為即使粒子 B 由  $x = L$  跑出去了，也會有其他粒子嘗試與粒子 A 凝結而頂替粒子 B 的地位，看起來就像粒子 B 一直都在，故設置反射性邊界。

球座標下，只考慮徑向方向的擴散方程式寫為

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} DKr^2 \frac{\partial}{\partial r} \frac{\rho(r,t)}{K} = \frac{\partial}{\partial t} \rho(r,t) \quad (3-23)$$

其中  $r$  是球座標的徑向座標，也是膠體粒子間中心到中心的距離。我們將把 (3-23) 式改寫為相同於一維座標下的擴散方程式，如此才能夠使用傳輸距陣來計算平均首度經過時間及延遲時間。首先定義  $r_{\text{unit}}$  為 1 公尺，並且令

$$\tilde{r} = \frac{r}{r_{\text{unit}}} \quad (3-24)$$

將 (3-23) 式兩邊同乘以  $r^2/r_{\text{unit}}^2$ ，可以整理成

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r} DK \frac{r^2}{r_{\text{unit}}^2} \frac{\partial}{\partial r} \frac{\rho(r,t)}{K} &= \frac{\partial}{\partial t} \left[ \frac{r^2}{r_{\text{unit}}^2} \rho(r,t) \right] \\ \frac{\partial}{\partial r} DK \frac{r^2}{r_{\text{unit}}^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ \frac{\rho(r,t)}{K} \frac{\tilde{r}^2}{\tilde{r}^2} \right] &= \frac{\partial}{\partial t} \left[ \frac{r^2}{r_{\text{unit}}^2} \rho(r,t) \right] \\ \frac{\partial}{\partial r} DK \tilde{r}^2 \frac{\partial}{\partial r} \left[ \frac{\rho(r,t)}{K} \frac{\tilde{r}^2}{\tilde{r}^2} \right] &= \frac{\partial}{\partial t} \left[ \tilde{r}^2 \rho(r,t) \right] \end{aligned} \quad (3-25)$$

若我們令  $\tilde{K}(r)$ 、 $\tilde{\rho}(r,t)$  為

$$\tilde{K}(r) = \tilde{r}^2 K(r) \quad (3-26)$$

$$\tilde{\rho}(r,t) = \tilde{r}^2 \rho(r,t) \quad (3-27)$$

則 (3-25) 式可以寫為

$$\frac{\partial}{\partial r} D \tilde{K} \frac{\partial}{\partial r} \frac{\tilde{\rho}(r,t)}{\tilde{K}} = \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}(r,t) \quad (3-28)$$

(3-28) 式便對應一維的擴散方程式。因此我們只要將原本傳輸距陣中的  $K$  改寫為  $\tilde{K}$ ， $\rho$  改寫為  $\tilde{\rho}$ ，便能夠利用傳輸距陣計算球座標中徑向擴散的問題。

定義在球座標中徑向的擴散，其每個區塊的傳輸距陣為  $\tilde{T}_i(s)$ 。當無化學反應時， $\tilde{T}_i(s)$  可寫為

$$\tilde{T}_i(s) = \begin{bmatrix} \cosh\left(\frac{w_i}{D_i} s\right) & -\frac{\sinh\left(\frac{w_i}{D_i} s\right)}{\tilde{K}_i} \\ -\tilde{K}_i \sinh\left(\frac{w_i}{D_i} s\right) & \cosh\left(\frac{w_i}{D_i} s\right) \end{bmatrix} \quad (3-29)$$

其中  $w_i$  為區塊  $i$  的厚度。因此 (3-28) 式中上、下游的通量與濃度的關係，在起始條件為範圍內無粒子時可以寫為

$$\begin{bmatrix} \hat{\tilde{a}}_d(s) \\ \hat{\tilde{J}}_d(s) \end{bmatrix} = \tilde{T}_n(s) \tilde{T}_{n-1}(s) \cdots \tilde{T}_1(s) \begin{bmatrix} \hat{\tilde{a}}_u(s) \\ \hat{\tilde{J}}_u(s) \end{bmatrix} \quad (3-30)$$

其中  $\tilde{a}$ 、 $\tilde{J}$  定義為

$$\tilde{a}(r,t) = \frac{\tilde{\rho}(r,t)}{\tilde{K}(r)} \quad (3-31)$$

$$\tilde{J}(r,t) = -D(r) \tilde{K}(r) \frac{\partial}{\partial r} \frac{\tilde{\rho}(r,t)}{\tilde{K}(r)} \quad (3-32)$$

當起始條件為第  $m$  區塊有脈衝函數型態的起始條件時，上、下游的  
 通量與濃度的關係則可以寫為

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} \hat{\tilde{a}}_d(s) \\ \hat{\tilde{J}}_d(s) \end{bmatrix} &= \tilde{T}_n(s)\tilde{T}_{n-1}(s)\cdots\tilde{T}_1(s) \begin{bmatrix} \hat{\tilde{a}}_u(s) \\ \hat{\tilde{J}}_u(s) \end{bmatrix} + \tilde{T}_n(s)\tilde{T}_{n-1}(s)\cdots\tilde{T}_{m+1}(s) \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} \tilde{T}_{(11)}(s) & \tilde{T}_{(12)}(s) \\ \tilde{T}_{(21)}(s) & \tilde{T}_{(22)}(s) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{\tilde{a}}_u(s) \\ \hat{\tilde{J}}_u(s) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \tilde{T}_{(11)}^* & \tilde{T}_{(12)}^* \\ \tilde{T}_{(21)}^* & \tilde{T}_{(22)}^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (3-33)$$

將邊界條件代入 (3-33) 式中，圖 3-2 的擴散可利用傳輸矩陣寫  
 為

$$\begin{bmatrix} \hat{\tilde{a}}_d(s) \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \tilde{T}_{(11)} & \tilde{T}_{(12)} \\ \tilde{T}_{(21)} & \tilde{T}_{(22)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ \hat{\tilde{J}}_u(s) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (3-34)$$

由 (3-34) 式可以求得  $\hat{\tilde{J}}_u(s)$  為

$$\hat{\tilde{J}}_u(s) = -\frac{1}{\tilde{T}_{(22)}(s)} \quad (3-35)$$

(3-35) 式中求得的  $\hat{\tilde{J}}_u(s)$  將來計算平均首度經過時間。

平均首度經過時間 (mean first passage time,  $t_{\text{mfp}}$ ) 為粒子到達吸  
 收性邊界並逃逸而出的平均所需時間，其定義如下：

$$t_{\text{mfp}} = \int_0^{\infty} t dP(t) \quad (3-36)$$

其中  $dP(t)$  為粒子在時間  $t \rightarrow t+dt$  之內離開擴散範圍的機率。離去的機  
 率  $P(t)$  可以寫成該瞬間會離去的粒子數除以各時間離去的粒子數總  
 合。令  $J_{\text{out}}(t)$  為離開擴散範圍的通量，則在時間  $t \rightarrow t+dt$  離去的粒子數  
 為  $J_{\text{out}}(t)dt$ 。因此在時間  $t \rightarrow t+dt$  離去的機率，即  $dP(t)$ ，可以寫成：

$$dP(t) = \frac{J_{\text{out}}(t)dt}{\int_0^{\infty} J_{\text{out}}(t)dt} \quad (3-37)$$

將 (3-37) 式中的  $J_{\text{out}}(t)$  以  $\tilde{J}_{\text{out}}(t)$  代入，並將 (3-37) 式代入 (3-36)

式，可得：

$$t_{\text{mfp}} = \frac{\int_0^{\infty} t\tilde{J}_{\text{out}}(t)dt}{\int_0^{\infty} \tilde{J}_{\text{out}}(t)dt} = \frac{\lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t t'\tilde{J}_{\text{out}}(t')dt'}{\lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t \tilde{J}_{\text{out}}(t')dt'} \quad (3-38)$$

定義  $L$  為拉普拉斯轉換的符號， $s$  為拉普拉斯轉換的變數，標示  $\hat{\ } (caret)$  代表拉普拉斯轉換後的函數，即  $\hat{J}_{\text{out}}(s) = \mathcal{L}\{\tilde{J}_{\text{out}}(t)\}$ 。(3-38) 式可利終值定理 (final value theorem)

$$\lim_{t \rightarrow \infty} f(t) = \lim_{s \rightarrow 0} s \cdot \hat{f}(s) \quad (3-39)$$

改寫為

$$t_{\text{mfp}} = \frac{\lim_{s \rightarrow 0} s \cdot \mathcal{L}\left[\int_0^t t'\tilde{J}_{\text{out}}(t')dt'\right]}{\lim_{s \rightarrow 0} s \cdot \mathcal{L}\left[\int_0^t \tilde{J}_{\text{out}}(t')dt'\right]} = \frac{\lim_{s \rightarrow 0} s \cdot \frac{1}{s} \mathcal{L}[t\tilde{J}_{\text{out}}(t)]}{\lim_{s \rightarrow 0} s \cdot \frac{1}{s} \mathcal{L}[\tilde{J}_{\text{out}}(t)]}$$

$$= \lim_{s \rightarrow 0} \frac{-\frac{d}{ds} \hat{J}_{\text{out}}(s)}{\hat{J}_{\text{out}}(s)} \quad (3-40)$$

我們只要把  $\hat{J}_{\text{out}}(s)$  代入 (3-40) 式便能做相當簡便的計算。

在圖 3-2 中， $x=0$  處定義為上游，因此上游通量便是出口通量，

即  $\hat{J}_u(s) = \hat{J}_{\text{out}}(s)$ 。故將 (3-35) 式代入 (3-40) 式中，可得到



$$t_{\text{mfp}} = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{-\frac{d}{ds} \left( -\frac{1}{\tilde{T}_{(22)}(s)} \right)}{-\frac{1}{\tilde{T}_{(22)}(s)}} = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\frac{d}{ds} \tilde{T}_{(22)}(s)}{\tilde{T}_{(22)}(s)} \quad (3-41)$$

事實上，稍加計算可得到  $\tilde{T}_{(22)}(0) = 1$ 。因此 (3-41) 式可簡化為

$$t_{\text{mfp}} = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d}{ds} \tilde{T}_{(22)}(s) \quad (3-42)$$

$\tilde{T}_{(22)}(s)$  為  $s$  的多項式<sup>25</sup>，因此我們只要計算  $\tilde{T}_{(22)}(s)$  的一次項係數即可求得  $t_{\text{mfp}}$ 。

另外我們也計算延遲時間，並觀察是否與穩定比相近。我們可以令起始條件為範圍內無粒子；上游處為吸收性邊界，即  $\hat{a}_u(s) = 0$ ；下游處為固定濃度邊界，即  $\hat{a}_d(s) = \frac{\rho_0}{\tilde{K}(h)s}$ 。 $\rho_0$  代表濃度的值，其為常數。由於起始時範圍內無粒子，因此可利用 (3-30) 式，其為：

$$\begin{bmatrix} \hat{a}_d(s) \\ \hat{J}_d(s) \end{bmatrix} = \tilde{T}_n(s) \tilde{T}_{n-1}(s) \cdots \tilde{T}_1(s) \begin{bmatrix} \hat{a}_u(s) \\ \hat{J}_u(s) \end{bmatrix} \quad (3-43)$$

將邊界條件代入 (3-43) 式後便可以得到傳輸距陣為

$$\begin{bmatrix} \frac{\rho_0}{\tilde{K}(h)s} \\ \hat{J}_d(s) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \tilde{T}_{(11)}(s) & \tilde{T}_{(12)}(s) \\ \tilde{T}_{(21)}(s) & \tilde{T}_{(22)}(s) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ \hat{J}_u(s) \end{bmatrix} \quad (3-44)$$

(3-44) 式代表兩條方程式，其中一條整理後可以得到  $\hat{J}_u(s)$  為

$$\begin{aligned} \frac{\rho_0}{\tilde{K}(h)s} &= \tilde{T}_{(12)}(s) \hat{J}_u(s) \\ \hat{J}_u(s) &= \frac{1}{\tilde{T}_{(12)}(s)} \frac{\rho_0}{\tilde{K}(h)s} \end{aligned} \quad (3-45)$$

延遲時間在拉普拉斯領域中可以寫為<sup>24-25</sup>

$$t_L = \lim_{s \rightarrow 0} - \frac{\frac{d}{ds} s \hat{J}_u(s)}{s \hat{J}_u(s)} \quad (3-46)$$

將 (3-34) 式的  $\hat{J}_u(s)$  代入 (3-35) 式中後，可以得到延遲時間為

$$\begin{aligned} t_L &= \lim_{s \rightarrow 0} - \frac{\frac{d}{ds} s \left( \frac{1}{\tilde{T}_{(12)}(s)} \frac{\rho_0}{\tilde{K}(h)} \frac{1}{s} \right)}{s \left( \frac{1}{\tilde{T}_{(12)}(s)} \frac{\rho_0}{\tilde{K}(h)} \frac{1}{s} \right)} \\ &= \lim_{s \rightarrow 0} - \frac{\frac{d}{ds} \frac{1}{\tilde{T}_{(12)}(s)}}{\frac{1}{\tilde{T}_{(12)}(s)}} = \lim_{s \rightarrow 0} - \frac{\frac{1}{(\tilde{T}_{(12)}(s))^2} \frac{d}{ds} \tilde{T}_{(12)}(s)}{\frac{1}{\tilde{T}_{(12)}(s)}} \\ &= \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\frac{d}{ds} \tilde{T}_{(12)}(s)}{\tilde{T}_{(12)}(s)} \end{aligned} \quad (3-47)$$

$\tilde{T}_{(12)}(s)$  為  $s$  的多項式，因此我們只要計算  $\tilde{T}_{(12)}(s)$  的常數項以及一次項係數即可求得  $t_L$ 。

定義無位能變化時的平均第一經過時間及延遲時間分別為  $t_{\text{mfp}}^\circ$  以及  $t_L^\circ$ 。則我們可利用  $t_{\text{mfp}}^\circ$  以及  $t_L^\circ$  作為參考值，定義平均第一經過時間的相對比 (relative mean first passage time,  $(t_{\text{mfp}})_{\text{relative}}$ ) 為

$$(t_{\text{mfp}})_{\text{relative}} = \frac{t_{\text{mfp}}}{t_{\text{mfp}}^\circ} \quad (3-48)$$

而延遲時間的相對比 (relative time lag,  $(t_L)_{\text{relative}}$ ) 則為

$$(t_L)_{\text{relative}} = \frac{t_L}{t_L^\circ} \quad (3-49)$$

$t_{\text{mfp}}^{\circ}$  以及  $t_{\text{L}}^{\circ}$  的計算方式，只要把位能令為  $V(x) = 0$ ，每個傳輸矩陣的分配係數  $K_i$  得到為 1，即可以相同的方式計算。



### 3.6 位能、穩定比、平均首度經過時間、延遲時間的計算結果

在本節中我們首先利用 3.2 節中的 (3-4) 式與 (3-6) 式計算引力與斥力位能，其為

$$V_A = -\frac{A}{12} \left\{ \frac{1}{\xi^2 + 2\xi} + \frac{1}{\xi^2 + 2\xi + 1} + 2 \ln \frac{\xi^2 + 2\xi}{\xi^2 + 2\xi + 1} \right\} \quad (3-50)$$

$$V_R = 2\pi\epsilon_r\epsilon_0 a\phi^2 [\ln(1 + \exp(-2a\kappa\xi))] \quad (3-51)$$

總位能  $V_T$  為引力位能與斥力位能的和，即  $V_T = V_A + V_R$ 。得出總位能後便可利用 (3-14) 式計算穩定比，其為

$$W = 2 \int_2^{\infty} e^{-\frac{V_T(h)}{kT}} \frac{dh}{h^2} \quad (3-52)$$

並比較相同位能下計算所得的平均首度經過時間的相對比  $(t_{\text{mfp}})_{\text{relative}}$

$$t_{\text{mfp}} = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d}{ds} \tilde{T}_{(22)}(s) \quad (3-53)$$

$$(t_{\text{mfp}})_{\text{relative}} = \frac{t_{\text{mfp}}}{t_{\text{mfp}}^{\circ}} \quad (3-54)$$

以及延遲時間的相對比  $(t_L)_{\text{relative}}$

$$t_L = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\frac{d}{ds} \tilde{T}_{(12)}(s)}{\tilde{T}_{(12)}(s)} \quad (3-55)$$

$$(t_L)_{\text{relative}} = \frac{t_L}{t_L^{\circ}} \quad (3-56)$$

計算的環境我們假設是在 25°C 水中的膠體凝結。計算條件如表

3-1 所列，分別計算  $z = 1、2、3$  時的穩定比、相對的平均首度經過時間、相對的延遲時間、能障高度，並畫出幾個電解質濃度下的位能曲線以便觀察其位能隨著電解質濃度的改變。作圖於圖 3-3 到圖 3-8 中，圖中  $C$  代表電解質濃度。

我們也改變 Hamaker 常數  $A$  的值，以代表不同物質之引力常數；同時也改變表面電位  $\phi$  的值。我們分別計算  $A = 0.7 \times 10^{-20} \text{ J}、1.2 \times 10^{-20} \text{ J}、1.7 \times 10^{-20} \text{ J}、2.2 \times 10^{-20} \text{ J}$  時，表面電位為  $\phi = 25\text{mV}、20\text{mV}、10\text{mV}、5\text{mV}$ ，電解質價數固定為  $z = 1$  時的穩定比及相對的平均首度經過時間對電解質濃度的曲線。

表 3-1 圖 3-3 到圖 3-8 的計算條件

溫度/K	介電常數	粒子半徑/m	擴散係數/ $\text{m}^2\text{s}^{-1}$
298	78.54	$10^{-7}$	$4.88 \times 10^{-12}$
表面電位/V	Hamaker 常數/ $10^{-20}\text{J}$		
$15 \times 10^{-3}$	2		

表 3-2 烴類、聚苯乙烯、雲母在水中之 Hamaker 常數。(表中  $n$  代表碳數。)

物質	烴類 ( $n = 5 \sim 16$ )	聚異戊二烯	雲母 (棕、綠)
Hamaker 常數/ $10^{-20}\text{J}$	0.336~0.540	0.743	1.98、2.14

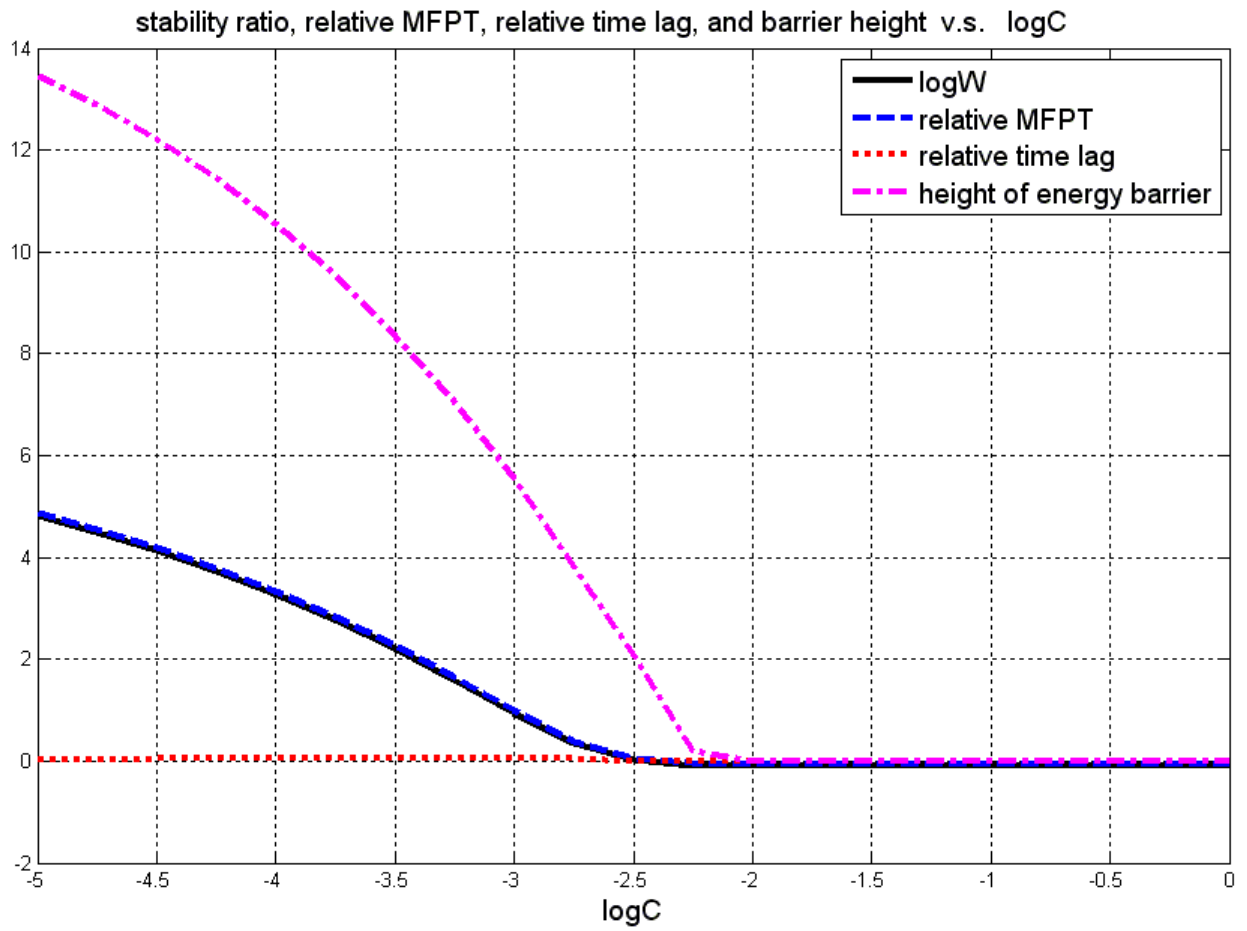


圖 3-3 1-1 價電解質濃度改變對穩定比、平均首度經過時間的相對比 (relative MFPT)、延遲時間的相對比 (relative time lag)、能障高度之影響。

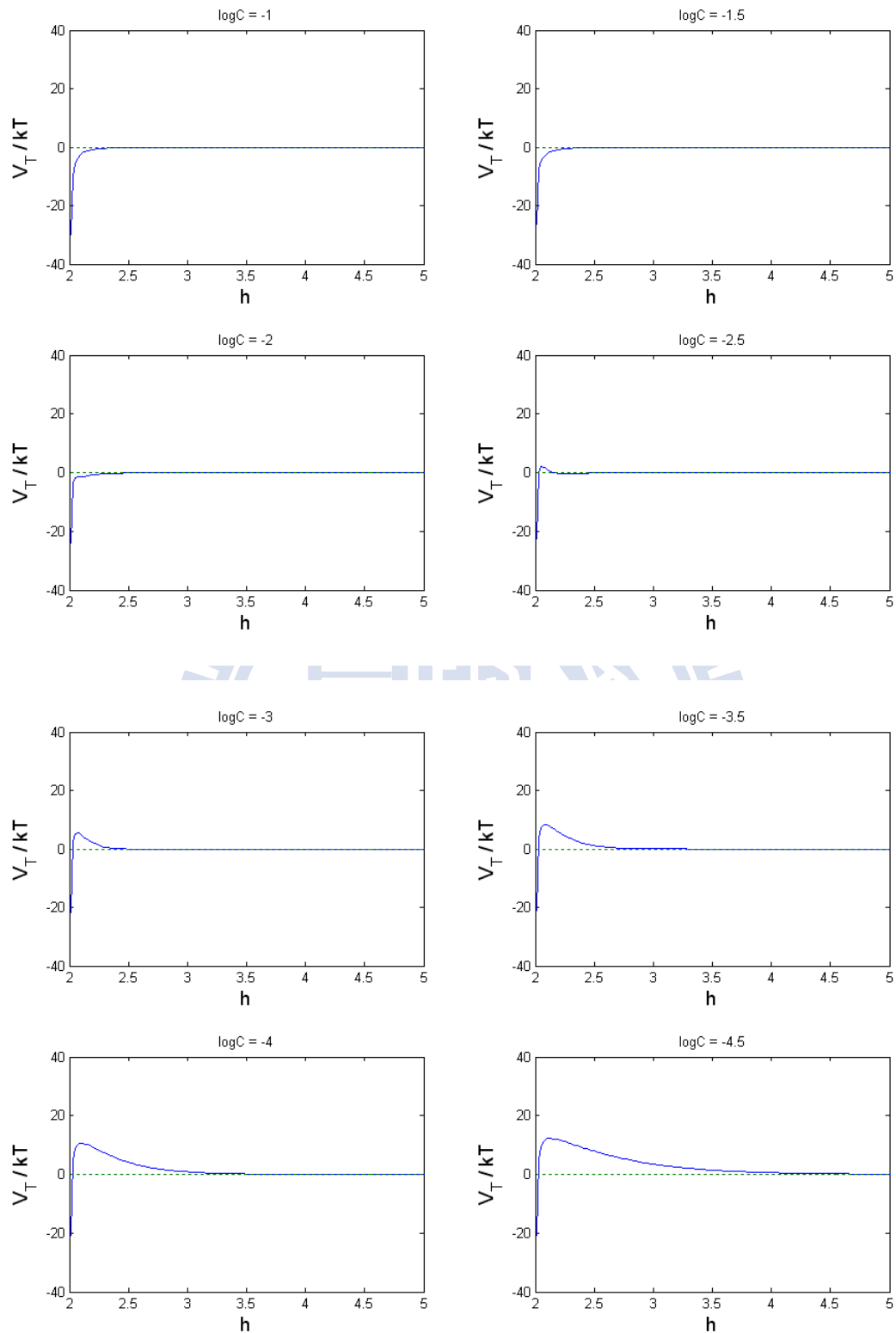


圖 3-4 1-1 價電解質濃度改變時，位能曲線隨  $h = r/a$  的變化。  
其中  $r$  為兩膠體粒子中心的距離， $a$  為粒子半徑。

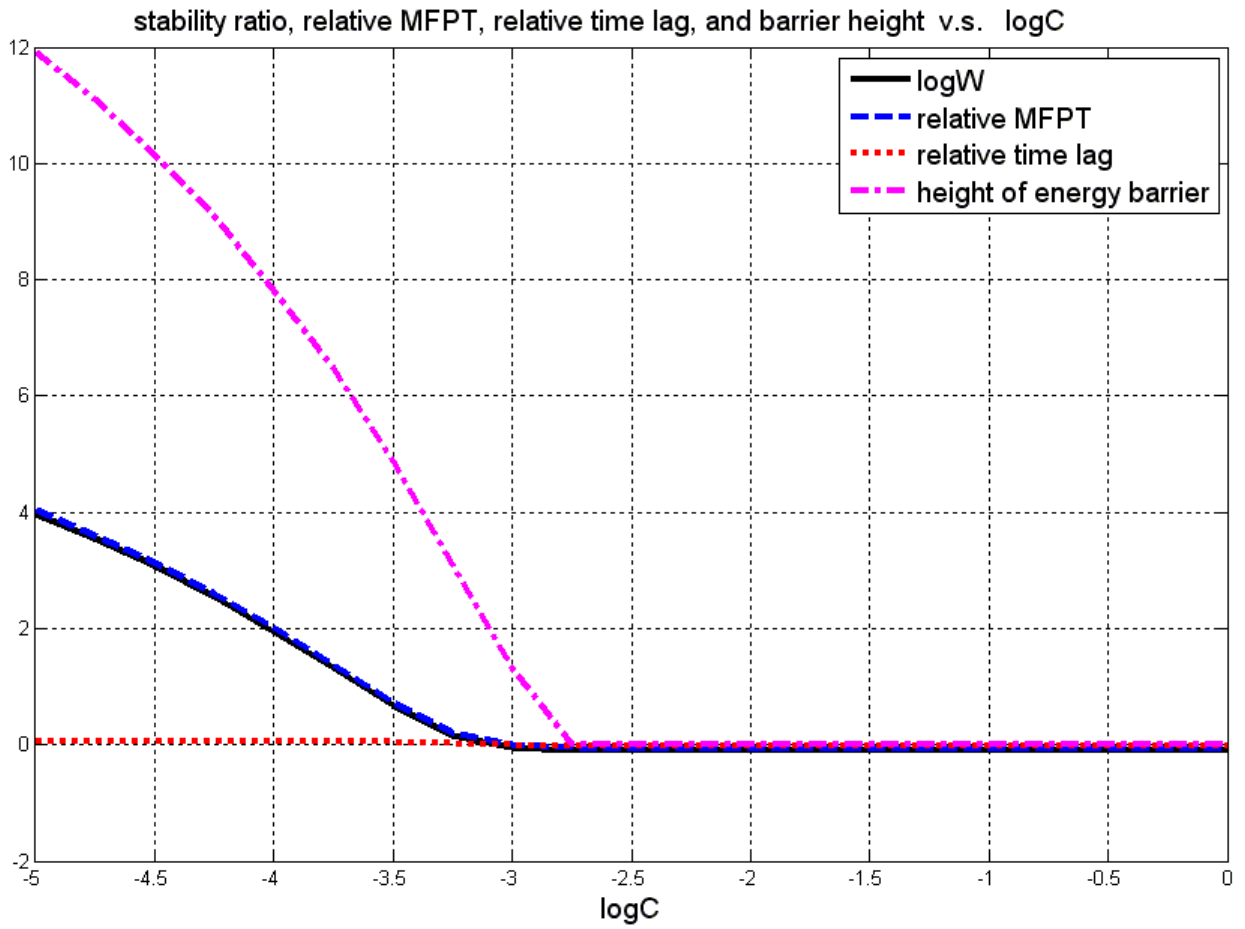


圖 3-5 2-2 價電解質濃度改變對穩定比、平均首度經過時間的相對比 (relative MFPT)、延遲時間的相對比 (relative time lag)、能障高度之影響。



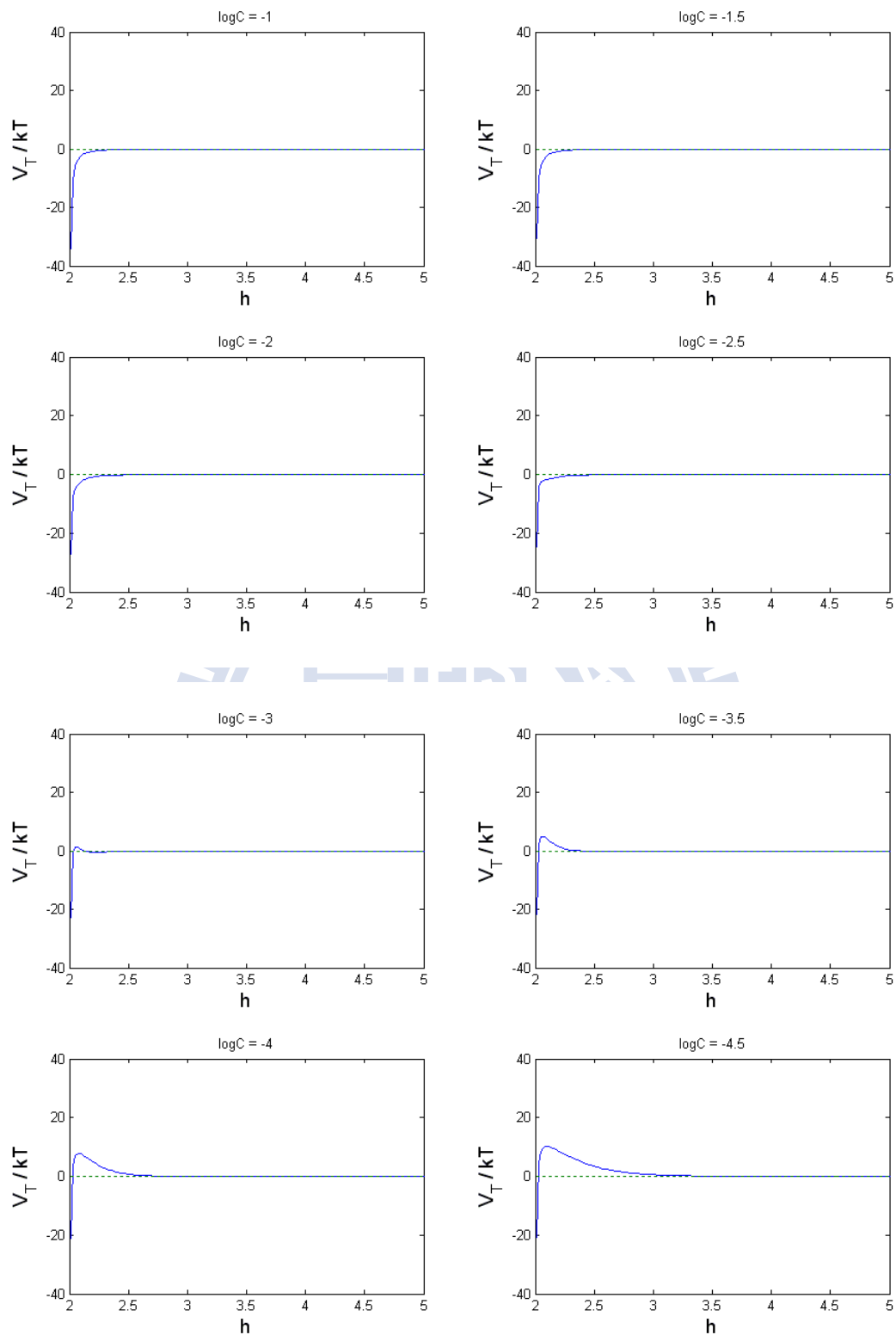


圖 3-6 2-2 價電解質濃度改變時，位能曲線隨  $h = r/a$  的變化。  
 其中  $r$  為兩膠體粒子中心的距離， $a$  為粒子半徑。

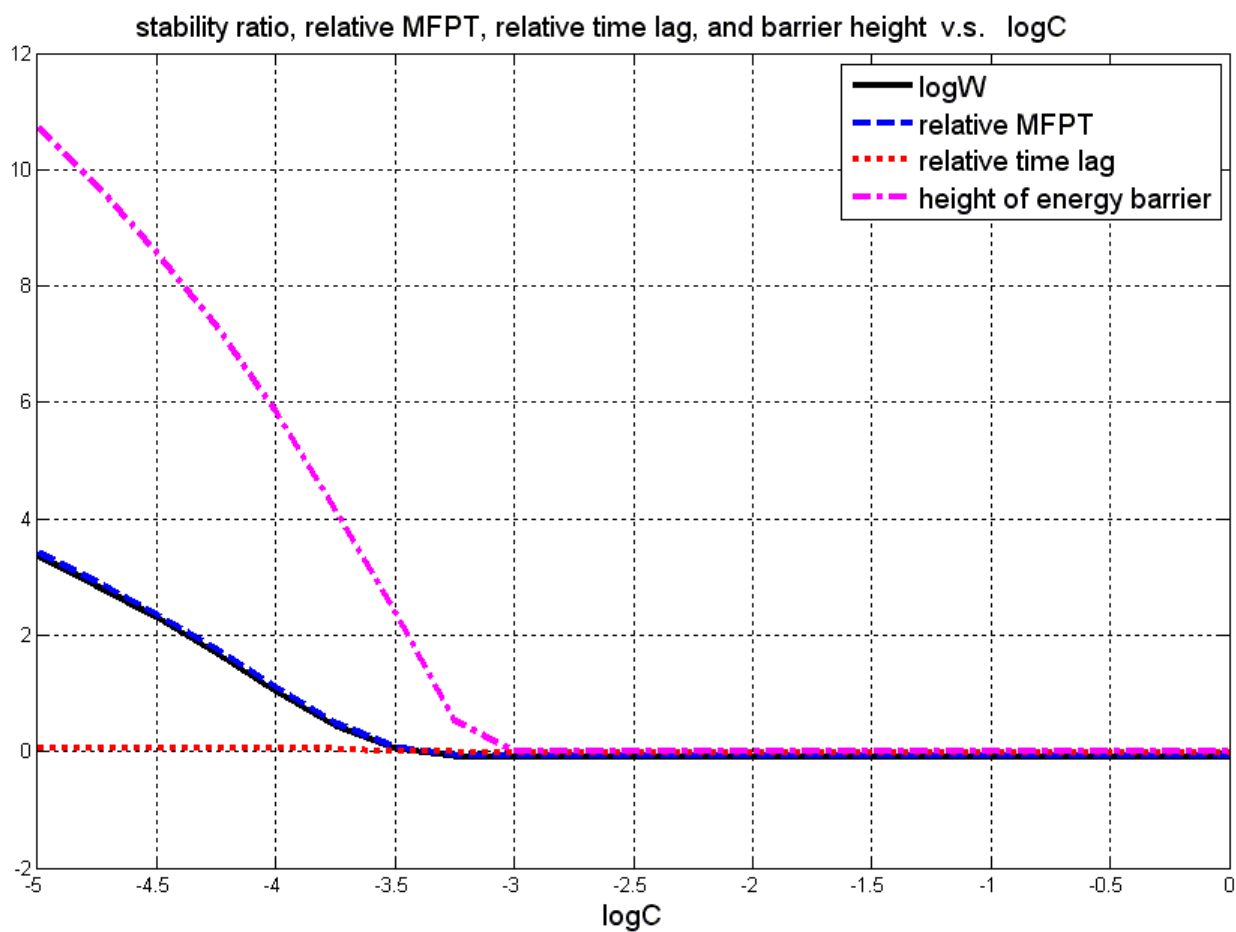


圖 3-7 3-3 價電解質濃度改變對穩定比、平均首度經過時間的相對比 (relative MFPT)、延遲時間的相對比 (relative time lag)、能障高度之影響。

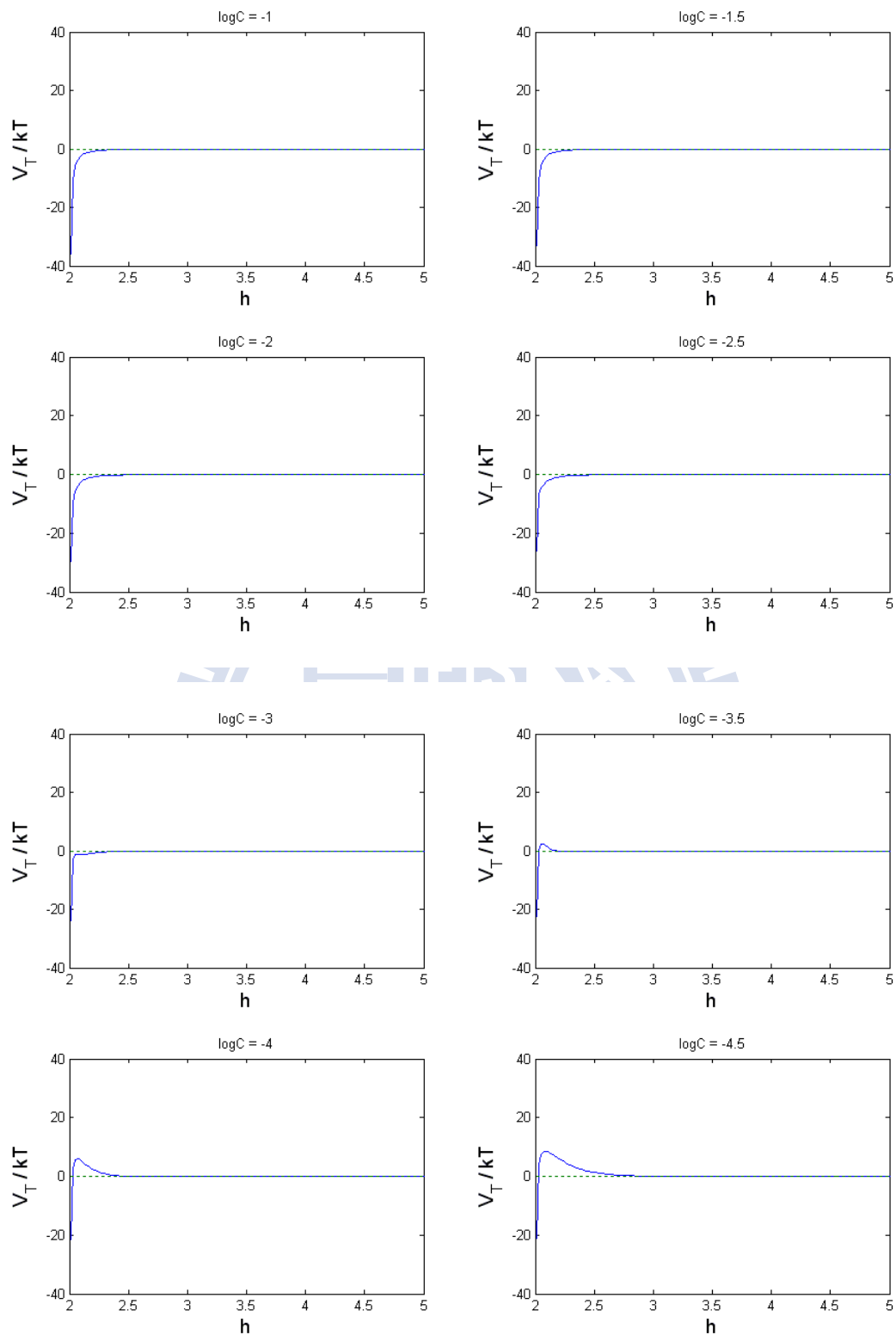


圖 3-8 3-3 價電解質濃度改變時，位能曲線隨  $h = r/a$  的變化。  
 其中  $r$  為兩膠體粒子中心的距離， $a$  為粒子半徑。

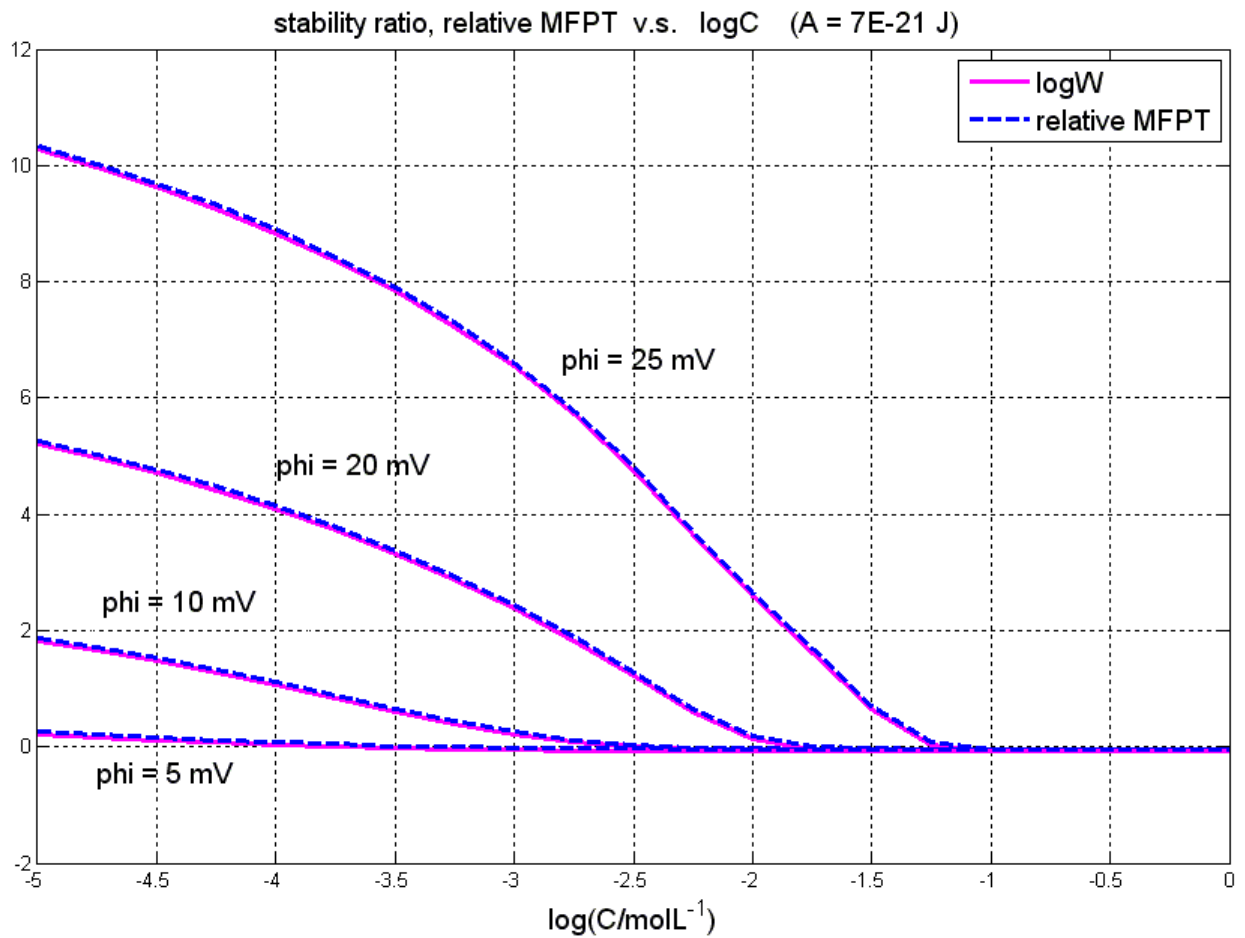


圖 3-9 改變 Hamaker 常數為  $A = 0.7 \times 10^{-20}$  J，1-1 價電解質濃度改變在不同表面電位下對穩定比及平均首度經過時間的相對比之影響。

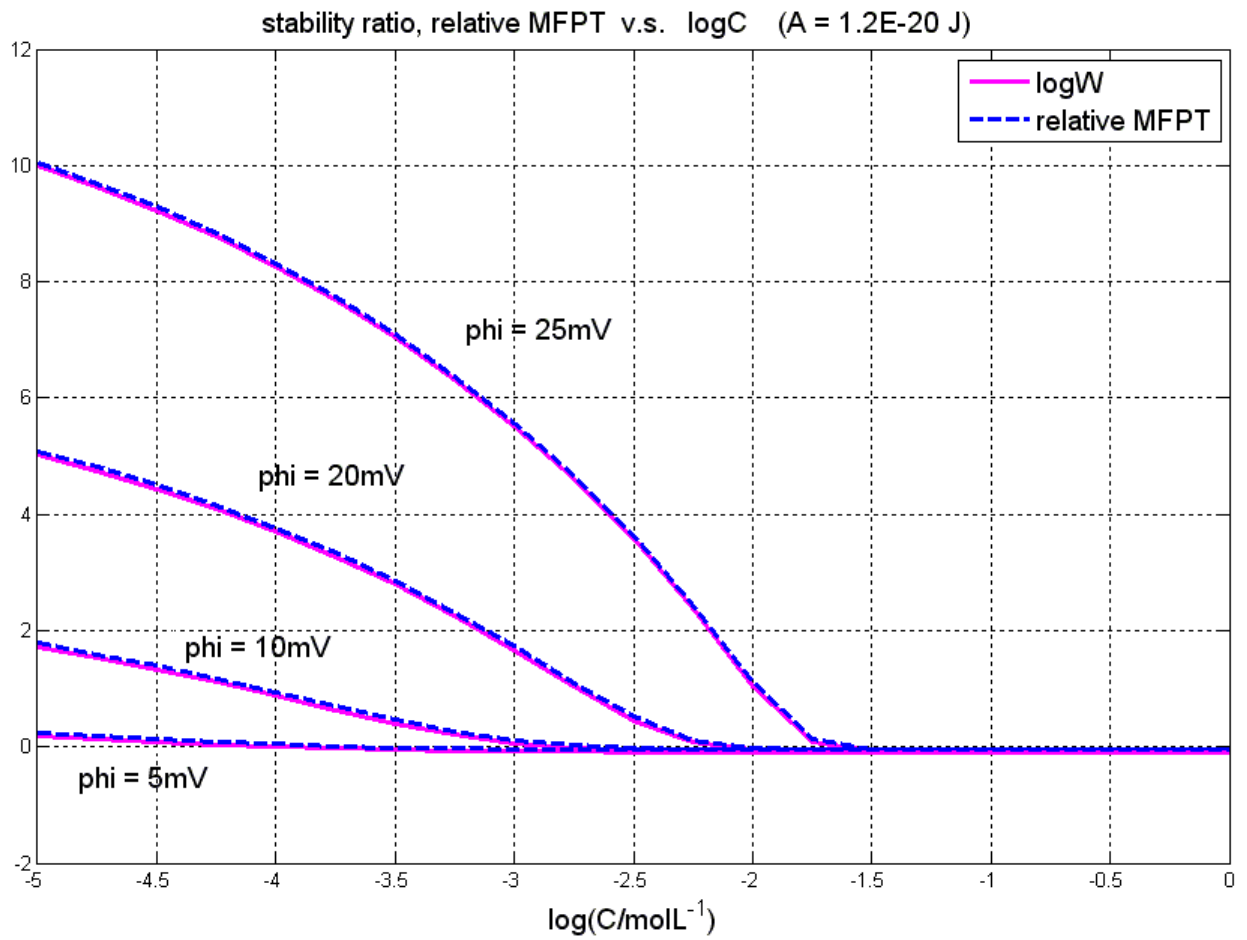


圖 3-10 改變 Hamaker 常數為  $A = 1.2 \times 10^{-20} \text{ J}$ ，1-1 價電解質濃度改變在不同表面電位下對穩定比及平均首度經過時間的相對比之影響。

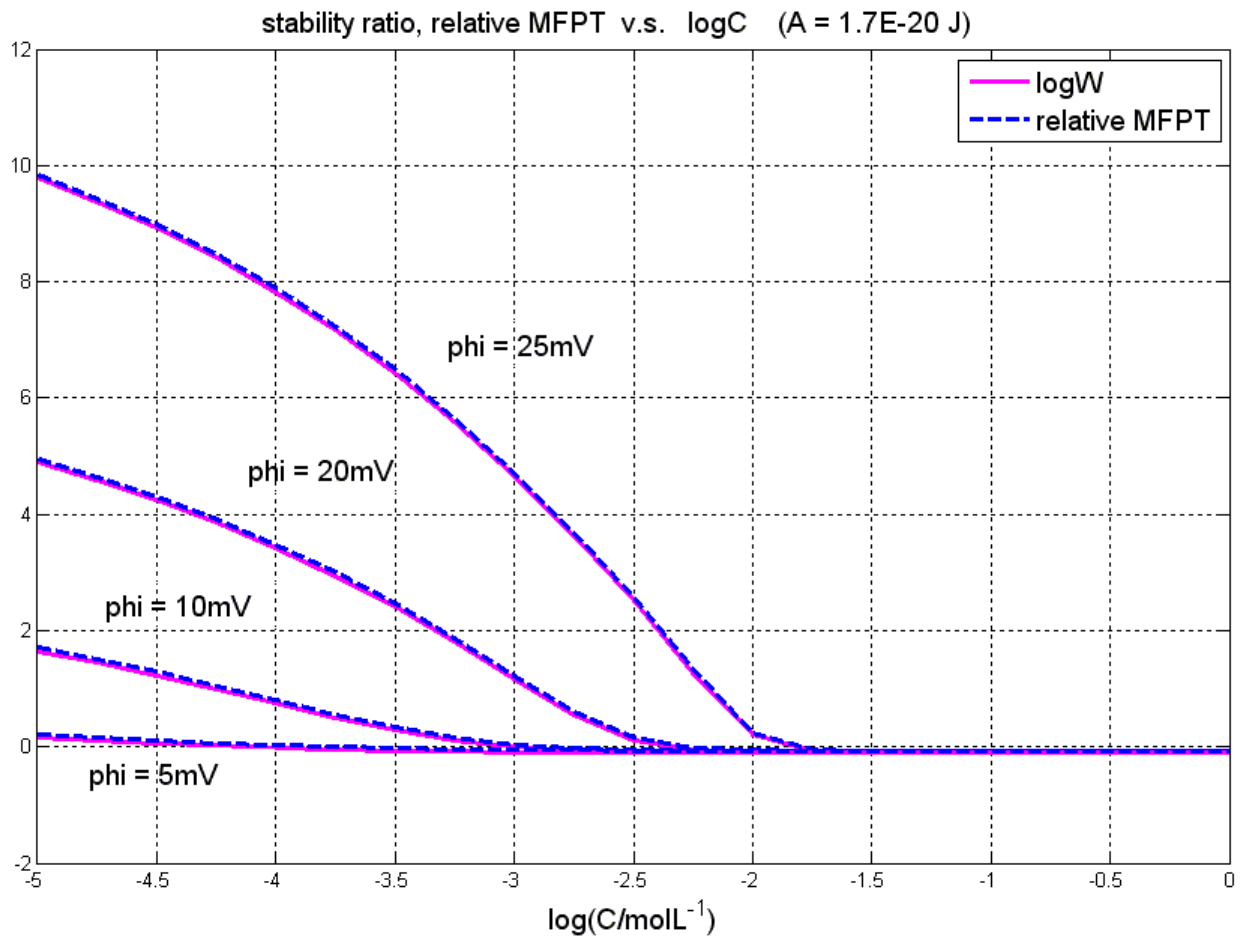


圖 3-11 改變 Hamaker 常數為  $A = 1.7 \times 10^{-20} \text{ J}$ ，1-1 價電解質濃度改變在不同表面電位下對穩定比及平均首度經過時間的相對比之影響。

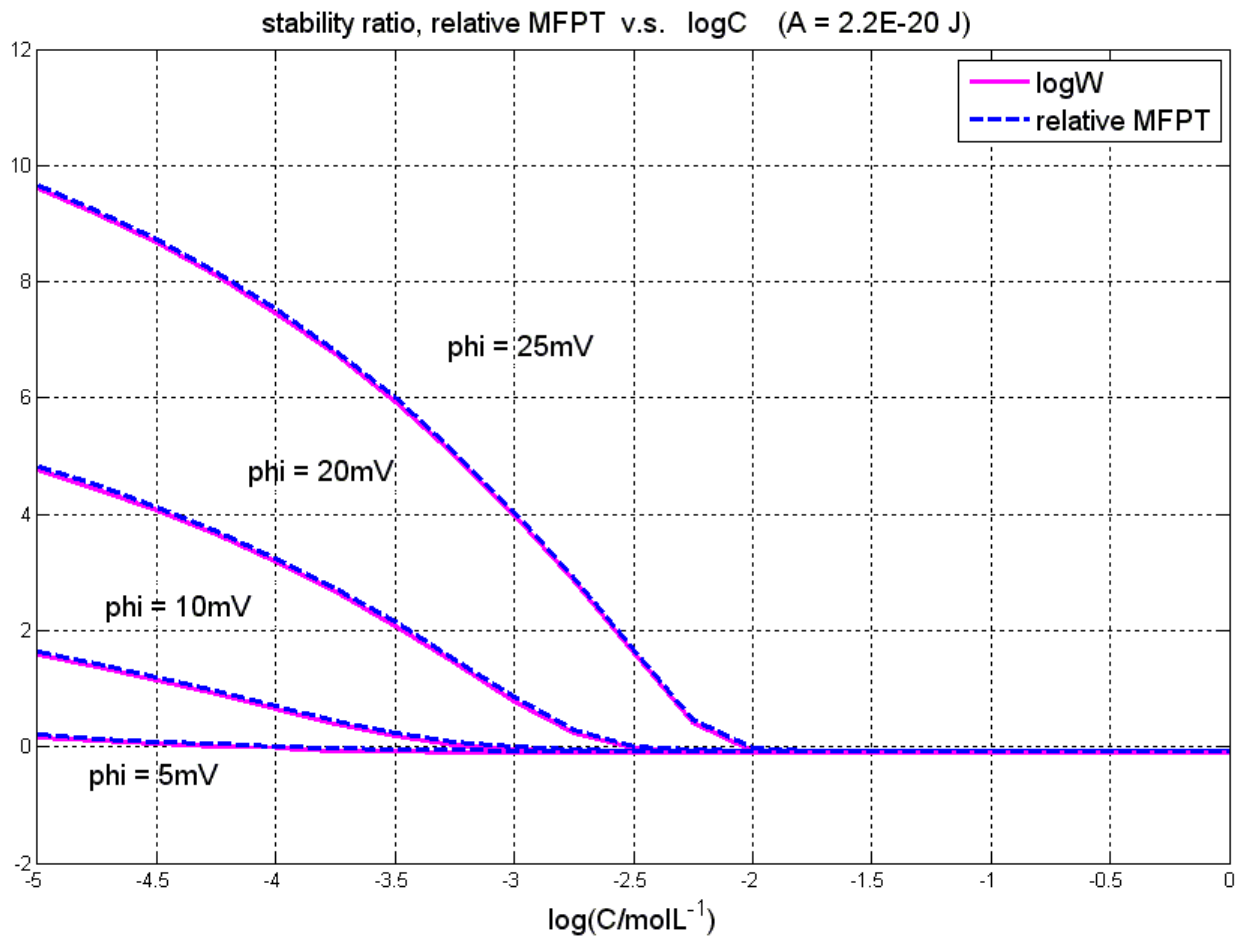


圖 3-12 改變 Hamaker 常數為  $A = 2.2 \times 10^{-20} \text{ J}$ ，1-1 價電解質濃度改變在不同表面電位下對穩定比及平均首度經過時間的相對比之影響。

在圖 3-3 到圖 3-8 中，我們改變電解質的價數，分別計算 1-1 價、2-2 價、3-3 價電解質，在電解質濃度改變時的穩定比 (stability ratio)、平均首度經過時間的相對比 (relative MFPT) 以及延遲時間的相對比 (relative time lag)；另外，我們也將不同電解質濃度時的位能作圖列出。

由以上各圖我們可以看出，平均首度經過時間的相對比不論是趨勢或是值都相當接近穩定比；而延遲時間的相對比則與穩定比有相當的落差。事實上平均首度經過時間的邊界條件比較符合膠體的物理情形，而求取延遲時間時，由於邊界條件會不斷地補充粒子以保持固定濃度邊界，因此與實際物理情形相去甚遠。所以平均首度經過時間較適合用來估計穩定比是比較合理的。

我們可以發現穩定比與相對的平均首度經過時間都隨著電解質濃度減少而升高。這是因為在電解質濃度低時，斥力位能較大，因此形成了較高的位能障礙，阻止兩膠體粒子凝結。由圖 3-4、3-6、3-8 中可以看出電解質濃度改變對位能障礙的影響。

由穩定比以及平均首度經過時間的相對比曲線中，我們可以看到大致有一個轉折點。電解質濃度小於此轉折點時，穩定比以及平均首度經過時間的相對比逐漸攀升。此轉折點的電解質濃度大致是能障開始形成的濃度，也就是所謂的臨界凝結電解質濃度 (critical coagula-



tion concentration)。臨界凝結電解質濃度在 3.9 節中會有較詳細的討論。

在圖 3-9 到圖 3-12 中，我們則計算 Hamaker 常數  $A = 7 \times 10^{-21} \text{ J} \sim 2.2 \times 10^{-20} \text{ J}$ ，表面電位  $\phi = 5 \text{ mV} \sim 25 \text{ mV}$  的範圍中，電解質價數  $z = 1$ ，粒子半徑  $a = 10^{-7} \text{ m}$  時的穩定比及平均首度經過時間的相對比對電解質濃度的改變。由圖中可以發現在合理的範圍中不論如何改變 Hamaker 常數及表面電位，穩定比與平均首度經過時間的相對比皆相當接近。

我們也將不同價數的電解質，其濃度改變時對穩定比的影響作圖於圖 3-13 中。可以發現電解質價數增大時，相同電解質濃度下穩定比會減小。這是因為電性的效應可由 Debye-Hückel 參數  $\kappa$  表示

$$\kappa = \left( \frac{e^2 \sum C_i z_i^2}{\epsilon_r \epsilon_0 kT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3-57)$$

由 (3-57) 式中可看出電解質價數增加相當於電解質濃度增加，而電解質濃度增加會使得斥力減小，能障降低，利於凝結。

我們也固定電解質價數為 1-1 價，並將 Hamaker 常數改變時，穩定比的變化圖作圖於圖 3-14 中。Hamaker 常數越小，引力就越弱，斥力相對顯得較強。故 Hamaker 常數越小能障會越大。因此 Hamaker 常數越小穩定比會越大。

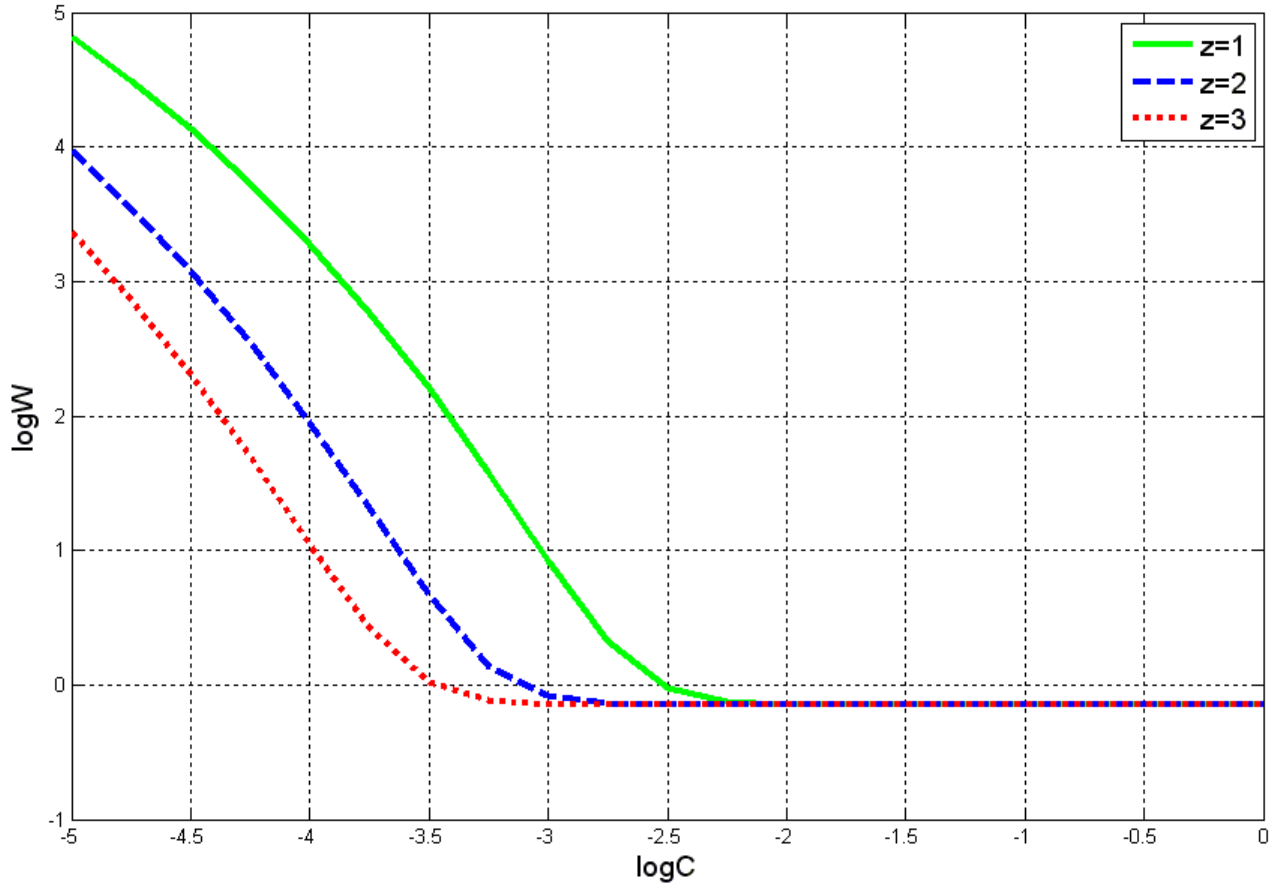


圖 3-13 在  $A = 2 \times 10^{-20} \text{ J}$  時，不同價數的電解質對穩定比的影響。  
 (  $T = 298 \text{ K}$  ,  $\varphi = 15 \text{ mV}$  ,  $a = 10^{-7} \text{ m}$  ,  $D = 78.54$  ,  $A = 2 \times 10^{-20} \text{ J}$  ,  $z = 1, 2, 3$  )

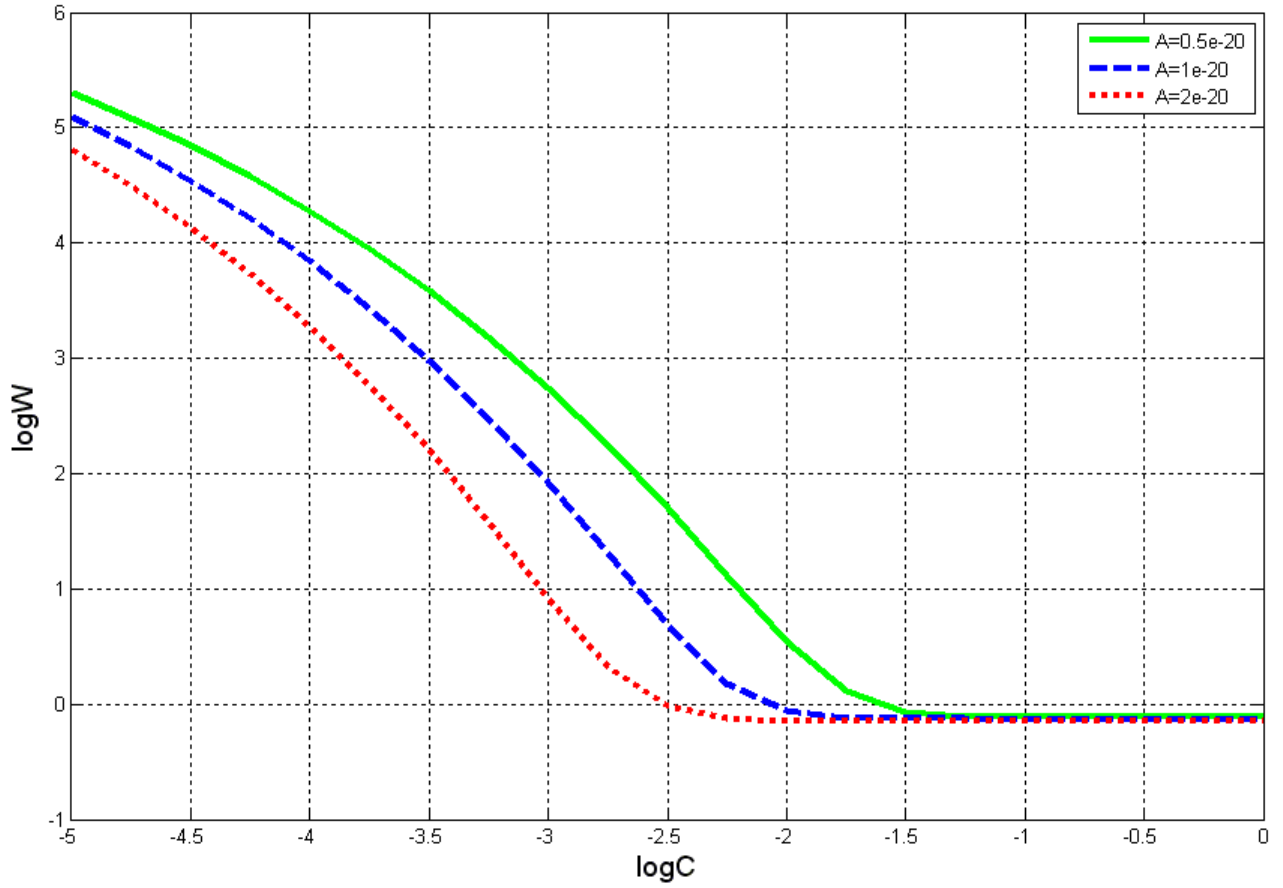


圖 3-14 同是 1-1 價電解質時，不同的 Hamaker 常數對穩定比的影響。  
 (  $T = 298K$  ,  $\varphi = 15mV$  ,  $a = 10^{-7}m$  ,  $D = 78.54$  ,  $A = 0.5 \times 10^{-20}$  ,  $1 \times 10^{-20}$  ,  $2 \times 10^{-20}$  )

### 3.7 利用最陡下降斜率法<sup>28</sup>推導穩定比的近似計算

穩定比描述膠體粒子碰撞時，越過能障的難易程度。由於能障高度越高，粒子越不容易越過能障；而穩定比越高，也代表粒子越不容易凝結。因此在定性上我們可以理解膠體的穩定性與能障高度之增加而增加，如圖 3-15 所示，但定量上穩定性與能障高度的關係則無從得知。本節將利用最陡下降斜率法<sup>28</sup> (the method of steepest descents) 推導穩定比的近似計算，推導所得的 (3-66) 式能夠在定量上反映穩定比與能障高度的關係，且計算上也不須經由數值積分。

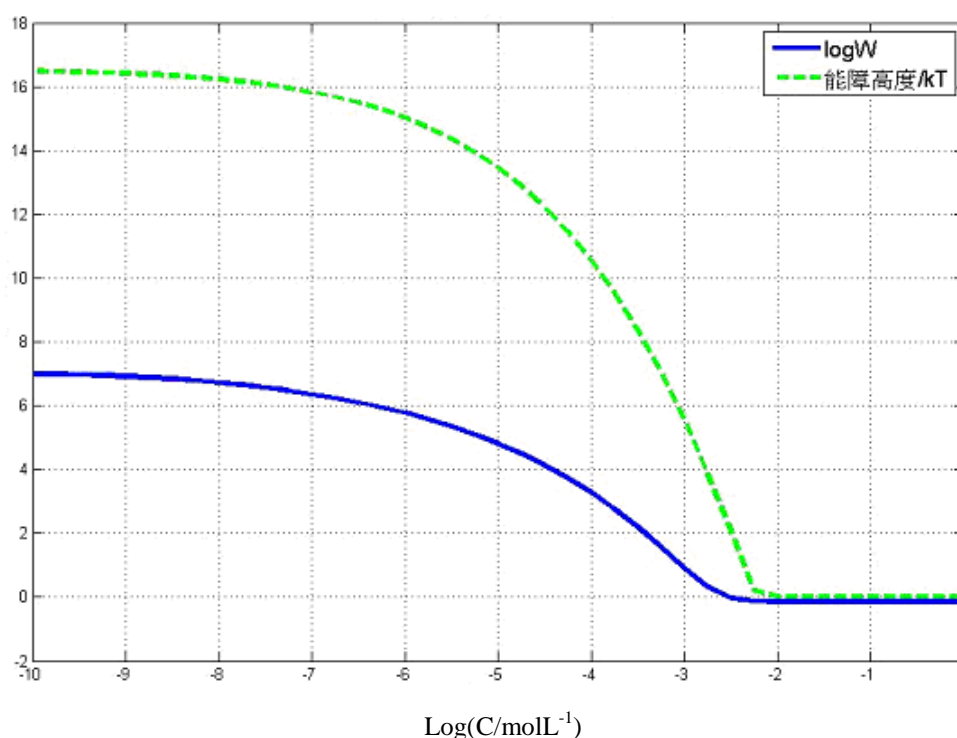


圖 3-15 將  $\log W$  與能障高度一同作圖，可以在定性上發現兩者趨勢相同。 $C$  為電解質的濃度，電解質濃度會影響斥力位能，因此能障高度會隨電解質濃度改變。  
(  $T = 298K$  ,  $\phi = 15mV$  ,  $A = 2 \times 10^{-20} J$  ,  $a = 10^{-7} m$  ,  $D = 78.54$  ,  $z = 1$  )

在 3.3 節中提到，穩定比的計算公式為：

$$W = 2 \int_2^{\infty} e^{\frac{V_T(h)}{kT}} \frac{dh}{h^2} \quad (3-58)$$

其中  $V_T(h)$  為總位能， $h$  的定義為

$$h = \frac{r}{a} \quad (3-59)$$

$a$  為膠體粒子的半徑； $r$  為兩粒子中心的距離。假設膠體間的能障最高點發生於  $h = h_0$  處，則  $V_T'(h_0) = 0$ 。將  $V_T(h)$  以  $h_0$  為中心做泰勒級數

(Taylor series) 展開，取到二次方項，可以得到：

$$V_T(h) = V_T(h_0) + \frac{1}{2}(h-h_0)^2 V_T''(h_0) + \dots \quad (3-60)$$

重新整理 (3-60) 式，並且令  $\frac{1}{2}(h-h_0)^2 V_T''(h_0) = -\frac{u^2}{2} kT$

$$\begin{aligned} V(h) - V(h_0) &\approx \frac{1}{2}(h-h_0)^2 V_T''(h_0) \\ &= -\frac{u^2}{2} kT \end{aligned} \quad (3-61)$$

移項整理可以得到

$$u^2 = -\frac{1}{kT} (h-h_0)^2 V_T''(h_0) \quad (3-62)$$

因此

$$u = \pm (h-h_0) \left| \frac{V_T''(h_0)}{kT} \right|^{\frac{1}{2}} \quad (3-63)$$

將 (3-60)、(3-61) 式代入 (3-58) 式，我們可以將穩定比的計算改寫

為：

$$\begin{aligned}
 W &= 2 \int_2^{\infty} e^{\frac{V(h)}{kT}} \frac{dh}{h^2} \\
 &= 2 \int_2^{\infty} \exp\left(\frac{V(h_0)}{kT}\right) \exp\left(\frac{V(h)-V(h_0)}{kT}\right) \frac{dh}{h^2} \\
 &\approx \frac{2}{h_0^2} \exp\left(\frac{V(h_0)}{kT}\right) \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{u^2}{2}\right) \frac{dh}{du} du \quad (3-64)
 \end{aligned}$$

在 (3-64) 式中，我們將  $\frac{1}{h^2}$  改為  $\frac{1}{h_0^2}$ ，這是由於對數成長的特性，使穩定比的積分其貢獻幾乎來自於能障峰值附近一小塊區域，故將  $\frac{1}{h^2}$  項視作常數。同樣地，由於穩定比的貢獻大部分來自於峰值附近，且位能負值的區段對穩定比的貢獻幾乎為零；因此為了方便計算，將積分下限拉至負無窮大，利用定積分  $\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{u^2}{2}\right) du = \sqrt{2\pi}$  作為估計。

由 (3-63) 式，可以計算  $\frac{dh}{du}$  為：

$$\frac{dh}{du} = \left(\frac{du}{dh}\right)^{-1} = \pm \left| \frac{V''(h_0)}{kT} \right|^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{負值不合}) \quad (3-65)$$

由於穩定比不可能為負值，因此負值不合。將 (3-65) 式代入 (3-64) 式中，我們可以得到：

$$W \approx \frac{2\sqrt{2\pi}}{h_0^2} \exp\left(\frac{V(h_0)}{kT}\right) \left| \frac{V''(h_0)}{kT} \right|^{-\frac{1}{2}} \quad (3-66)$$

利用 (3-66) 式便能夠很方便地計算穩定比，而不再需要作數值積分。而且除了計算上的方便之外，透過 (3-66) 式我們也可以進一

步定量地描述穩定比和峰值的關係。

在 3.6 節的條件下  $T = 298K$ ， $\phi = 15mV$ ， $A = 2 \times 10^{-20} J$ ， $a = 10^{-7} m$ ， $D = 78.54$ ，分別利用穩定比的定義 (3-58) 式以及近似的結果 (3-66) 式來計算穩定比，並作圖於圖 3-16。圖 3-16 中，當電解質濃度大於  $10^{-2}$  時，由於能障尚未生成，並無所謂的能障最高點，使得 (3-55) 式並不適用，故不考慮該區段。而在電解質濃度小於  $10^{-7}$  之後，近似值也和積分做法所得的結果逐漸偏離。

事實上我們在圖 3-15 中發現  $\log W$  和能障高度的趨勢相同，此定性觀察的結果可以由 (3-66) 式得到定量的解釋。將 (3-66) 式取對數可得到：

$$\ln W \approx \frac{V(h_0)}{kT} + \ln \left( \frac{2\sqrt{2\pi}}{h_0} \right) - \frac{1}{2} \ln \left| \frac{V''(h_0)}{kT} \right| \quad (3-67)$$

由於當位能成長時， $h_0$  的變動不大， $\left| \frac{V''(h_0)}{kT} \right|$  的變動也不大，所以 (3-67) 式大致上是線性：

$$\ln W \approx \frac{V(h_0)}{kT} + \text{const} \quad (3-68)$$

我們把圖 3-16 中  $\log(C/\text{molL}^{-1}) = -2.5 \sim -8$  的區段，以  $\log W$  對  $\frac{V(h_0)}{kT}$  作圖於圖 3-17，其結果相當接近線性，符合 (3-68) 式所述。

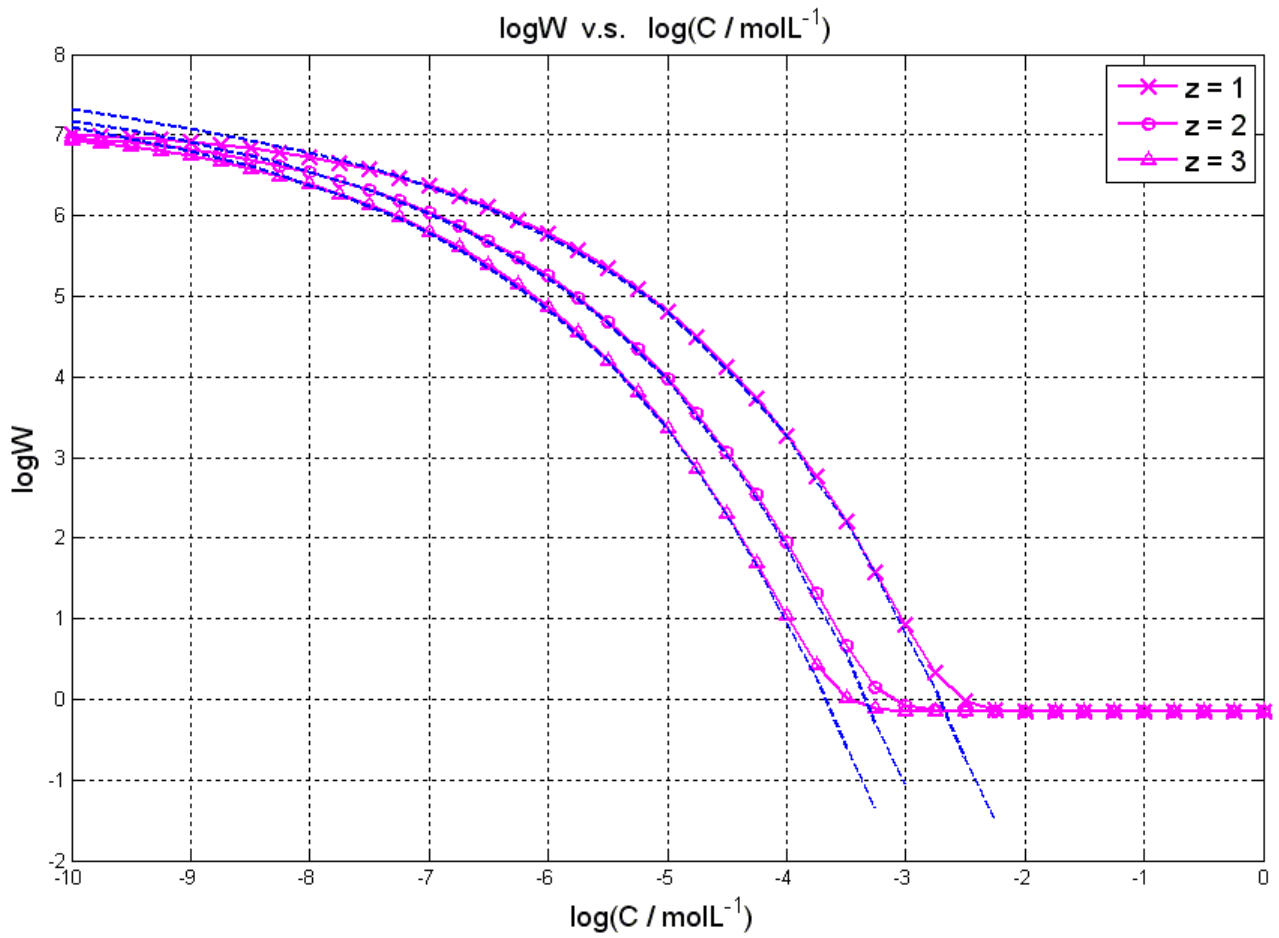


圖 3-16 改變電解質價數時，穩定比與其近似值的計算結果。  
 (  $T = 298K$  ,  $\varphi = 15mV$  ,  $a = 10^{-7}m$  ,  $D = 78.54$  ,  $A = 2 \times 10^{-20}J$  ,  $z = 1, 2, 3$  )



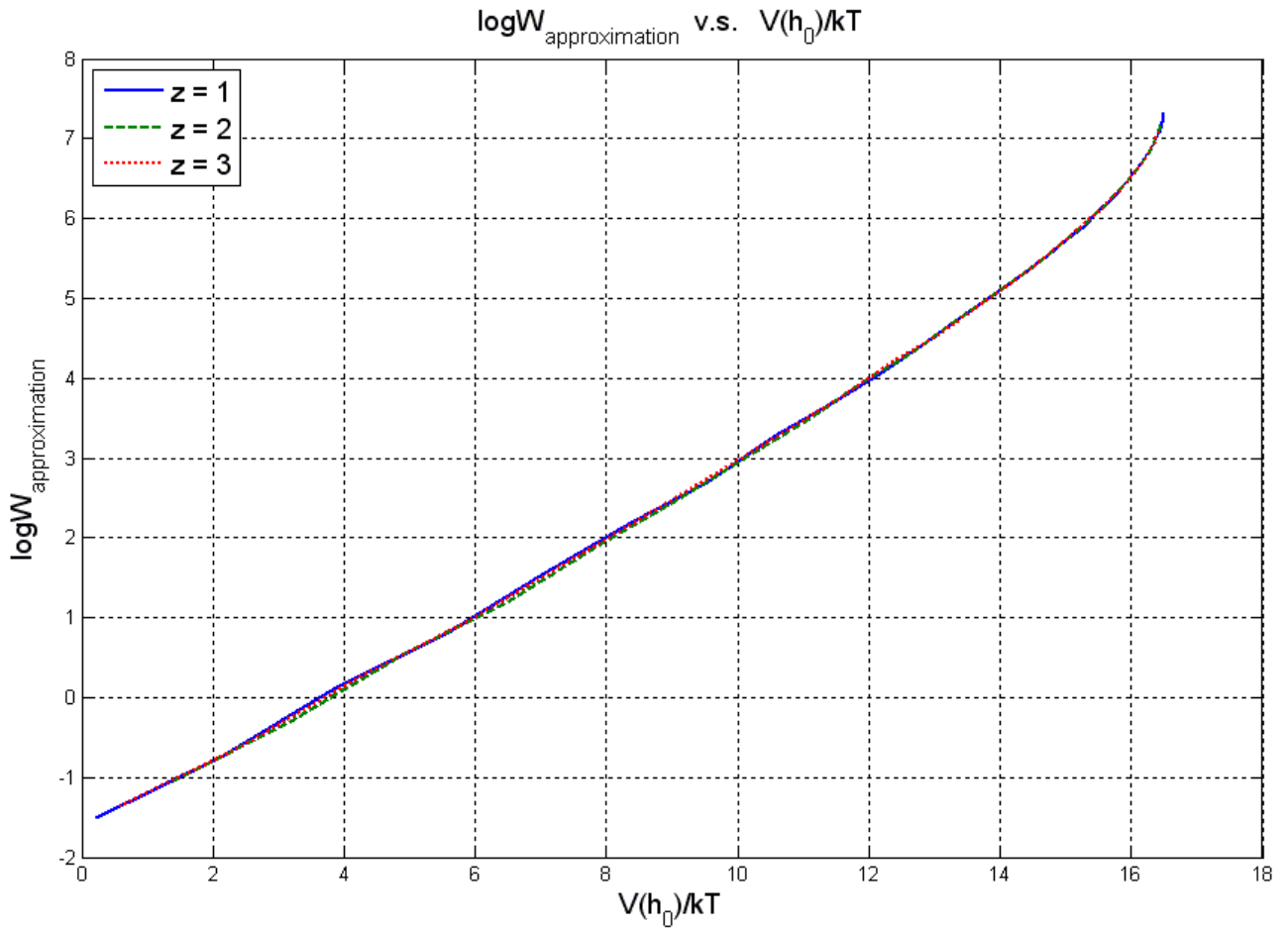


圖 3-17  $\log W_{\text{approximation}}$  對  $\frac{V(h_0)}{kT}$  作圖，接近線性代表 (3-68) 式成立。

$W_{\text{approximation}}$  為利用 (3-66) 式所求得的近似值。

(  $T = 298K$  ,  $\varphi = 15mV$  ,  $a = 10^{-7}m$  ,  $D = 78.54$  ,  $A = 2 \times 10^{-20}J$  ,  $z = 1, 2, 3$  )

### 3.8 分別利用估計公式以及作圖法預估臨界凝聚濃度

當電解質加入至某一程度時，會使得兩膠體間的位能障礙之最高點恰巧為零位能，此電解質濃度稱為臨界凝聚濃度 (critical coagulation concentration, c.c.c.)。而當電解質濃度低於臨界凝聚濃度時，穩定比會急劇升高，如 3.6 節中穩定比對電解質濃度變化圖所示。

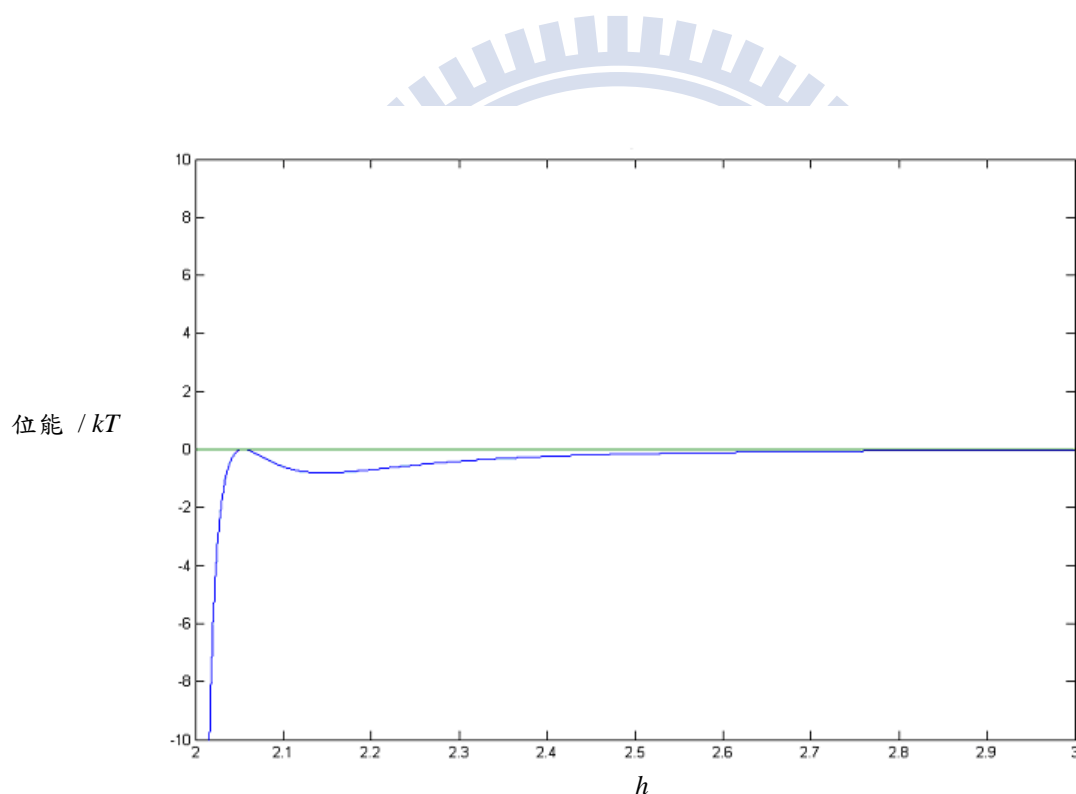


圖 3-18 c.c.c.時的位能曲線示意圖。能障最大值恰巧為零。 $\log(C/\text{molL}^{-1}) = -2.219$  時。  
橫座標為  $h = r/a$ ， $r$  為兩粒子中心的距離， $a$  為粒子半徑。  
(  $T = 298\text{K}$  ，  $\phi = 15\text{mV}$  ，  $a = 10^{-7}\text{m}$  ，  $\epsilon_r = 78.54$  ，  $A = 2 \times 10^{-20}\text{J}$  ，  $z = 1$  )

我們首先討論臨界凝聚濃度的估計公式之推導。當電解質濃度達到 c.c.c.時， $\kappa = \kappa_{\text{crit}}$ ，位能的情形如圖 3-18 所示。此時在能障最高點

處可以得到兩個條件，即總位能  $V_T = 0$  以及  $dV_T/dh = 0$ ；而利用此兩個條件，便能夠求出對應的  $\kappa_{\text{crit}}$  值，進而求出此時的電解質濃度。 $\kappa$  與電解質濃度的關係為

$$\kappa = \left( \frac{e^2 \sum C_i z_i^2}{\epsilon_r \epsilon_0 kT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3-69)$$

其中  $\epsilon_r$  為介電常數， $\epsilon_0$  為真空中的介電係數， $\phi$  為表面電位， $a$  為粒子半徑。

在 3.2 節中提到，斥力位能的公式為

$$V_R = 2\pi\epsilon_r\epsilon_0 a\phi^2 [\ln(1 + \exp(-2a\kappa\xi))] \quad (3-70)$$

我們定義參數  $M$  為

$$M = 2\pi\epsilon_r\epsilon_0 a\phi^2 \quad (3-71)$$

則斥力位能  $V_R$  可以寫成

$$V_R = M \ln(1 + \exp(-2a\kappa\xi)) \quad (3-72)$$

$\xi$  在 3.2 節中定義為

$$\xi = \frac{x}{2a} \quad (3-73)$$

其中  $x$  為兩膠體粒子間，表面到表面的最短距離。我們可以利用

$\ln(1 + y)$  的展開式來簡化 (3-72) 式。 $\ln(1 + y)$  可以展開為

$$\ln(1+y) = y - \frac{y^2}{2} + \frac{y^3}{3} - \frac{y^4}{4} + \dots \quad (-1 < y \leq 1) \quad (3-74)$$

為簡化起見，我們只取到第一項，並容忍些許誤差。則  $V_R$  可化簡為

$$V_R \approx M \exp(-2a\kappa\xi) \quad (3-75)$$

接著討論引力位能，在 3.2 節中提到，引力位能可計算如下：

$$\begin{aligned} V_A &= -\frac{A}{12} \left\{ \frac{1}{\xi^2 + 2\xi} + \frac{1}{\xi^2 + 2\xi + 1} + 2 \ln \frac{\xi^2 + 2\xi}{\xi^2 + 2\xi + 1} \right\} \\ &= -\frac{A}{12} f_1(\xi) \end{aligned} \quad (3-76)$$

因此我們利用 c.c.c. 時  $\kappa = \kappa_{\text{crit}}$ ， $V = 0$  的條件可以得到

$$\begin{aligned} M \exp(-2a\kappa_{\text{crit}}\xi) - \frac{A}{12} f_1(\xi) &= 0 \\ M \exp(-2a\kappa_{\text{crit}}\xi) &= \frac{A}{12} f_1(\xi) \end{aligned} \quad (3-77)$$

而由  $dV_T/d\xi = 0$  的條件則可以得出

$$\begin{aligned} -2a\kappa M \exp(-2a\kappa_{\text{crit}}\xi) - A \frac{1}{12} \frac{d}{d\xi} f_1(\xi) &= 0 \\ 2a\kappa M \exp(-2a\kappa_{\text{crit}}\xi) &= A \frac{1}{12} f_2(\xi) \end{aligned} \quad (3-78)$$

其中

$$f_2(\xi) = -\frac{d}{d\xi} f_1(\xi)$$

$$= \frac{2\xi+2}{(\xi^2+2\xi)^2} + \frac{2\xi+2}{(\xi^2+2\xi+1)^2} - \frac{2\xi+2}{(\xi^2+2\xi)(\xi^2+2\xi+1)} \quad (3-79)$$

有了 (3-77) 式及 (3-78) 式後，聯立可求得 c.c.c. 時的  $\kappa_{\text{crit}}$ 。故將 (3-77)

式代入 (3-78) 式中，可得到

$$2a\kappa_{\text{crit}} \frac{A}{12} f_1(\xi) = A \frac{1}{12} f_2(\xi)$$

$$2a\kappa_{\text{crit}} = \frac{f_2(\xi)}{f_1(\xi)} \quad (3-80)$$

(3-80) 式是  $2a\kappa_{\text{crit}}$  和  $\xi$  的關係式，給定一個  $\xi$  值便可以求出一個  $2a\kappa_{\text{crit}}$  值，因此我們可以將  $\xi$  對  $2a\kappa_{\text{crit}}$  作圖並利用電腦求適解 (fitting)。適解可將 (3-80) 式中的  $\xi$  近似為  $2a\kappa_{\text{crit}}$  的顯函數，其結果如下：

$$\xi \approx b_0 + b_1(2a\kappa_{\text{crit}}) + b_2(2a\kappa_{\text{crit}})^2 + b_3(2a\kappa_{\text{crit}})^3 + b_4(2a\kappa_{\text{crit}})^4 \quad (3-81)$$

其中

$$b_0 = 1.17 \times 10^{-1}, \quad b_1 = -4.08 \times 10^{-3}, \quad b_2 = 6.60 \times 10^{-5}$$

$$b_3 = -5.08 \times 10^{-7}, \quad b_4 = 1.5 \times 10^{-9} \quad (3-82)$$

我們可以將適解的結果 (3-81) 式與原式 (3-80) 式作圖比較，以了解

適解後近似的情形，如圖 3-19。

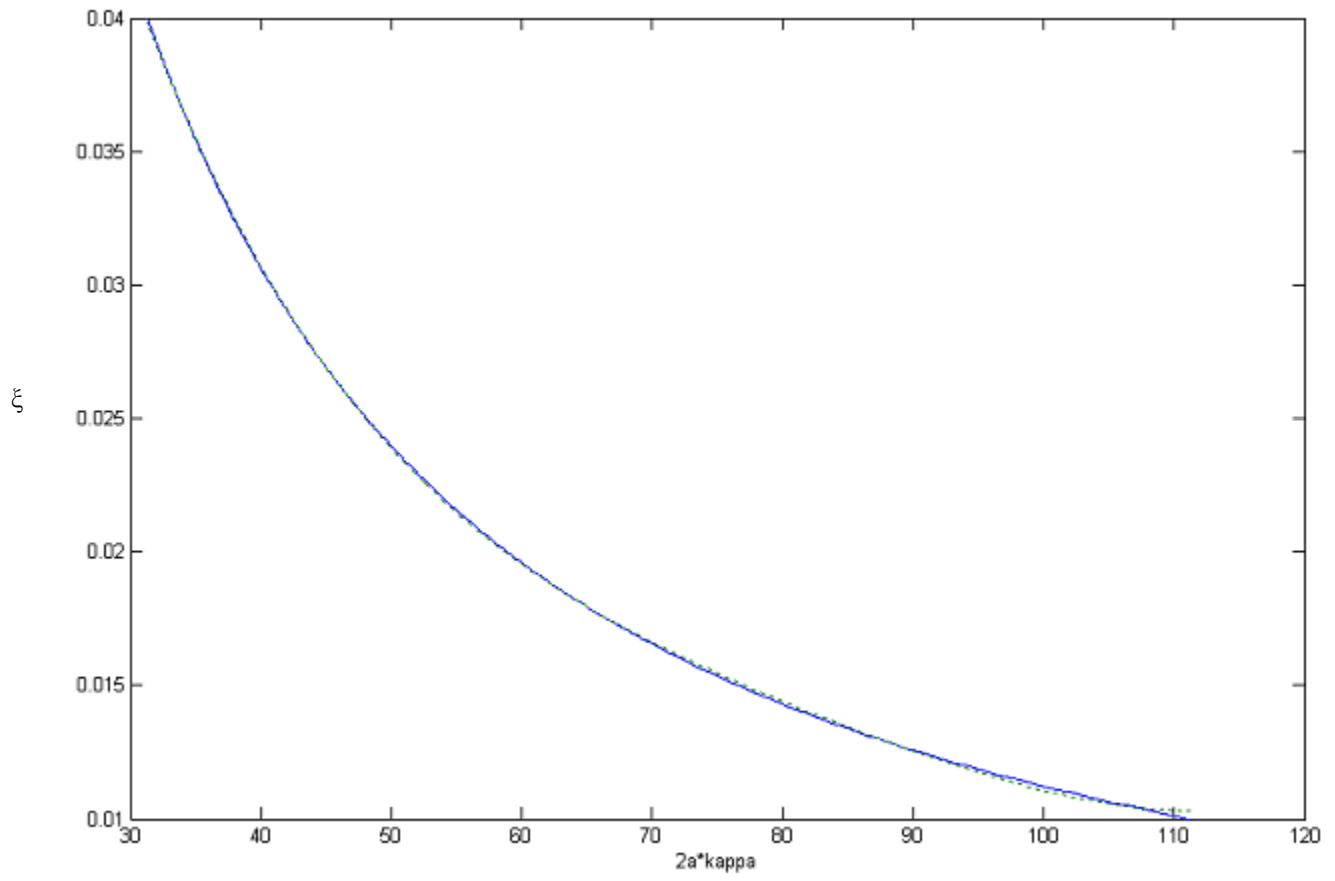


圖 3-19 利用電腦求適解將 (3-80) 式近似為 (3-81) 式。

有了 (3-81) 式後，我們便能夠很方便地將  $\xi$  化成  $2a\kappa_{\text{crit}}$  的函數。

整理 (3-77) 式，我們可以得到  $12M/A$  和  $\xi$  及  $2a\kappa_{\text{crit}}$  的關係式

$$\frac{12M}{A} = f_1(\xi) \exp(2a\kappa_{\text{crit}} \xi) \quad (3-83)$$

再利用 (3-81) 式可以將  $\xi$  代換成  $2a\kappa_{\text{crit}}$ ，因此 (3-83) 式右側可以整

個看成是  $2a\kappa_{\text{crit}}$  的函數

$$\frac{12M}{A} = f(2a\kappa_{\text{crit}}) \quad (3-84)$$

(3-84) 式中可看出給定一個  $2a\kappa_{\text{crit}}$  的值便對應一個  $12M/A$  的值，因

此同樣，將 (3-89) 式的  $12M/A$  對  $2a\kappa_{\text{crit}}$  作適解，以求得兩者的關係。

求得的近似解為

$$\frac{12M}{A} \approx 1.2684(2a\kappa_{\text{crit}}) - 10.7766 \quad (3-85)$$

(3-84) 式與 (3-85) 式的適解結果作圖於圖 3-20 中。

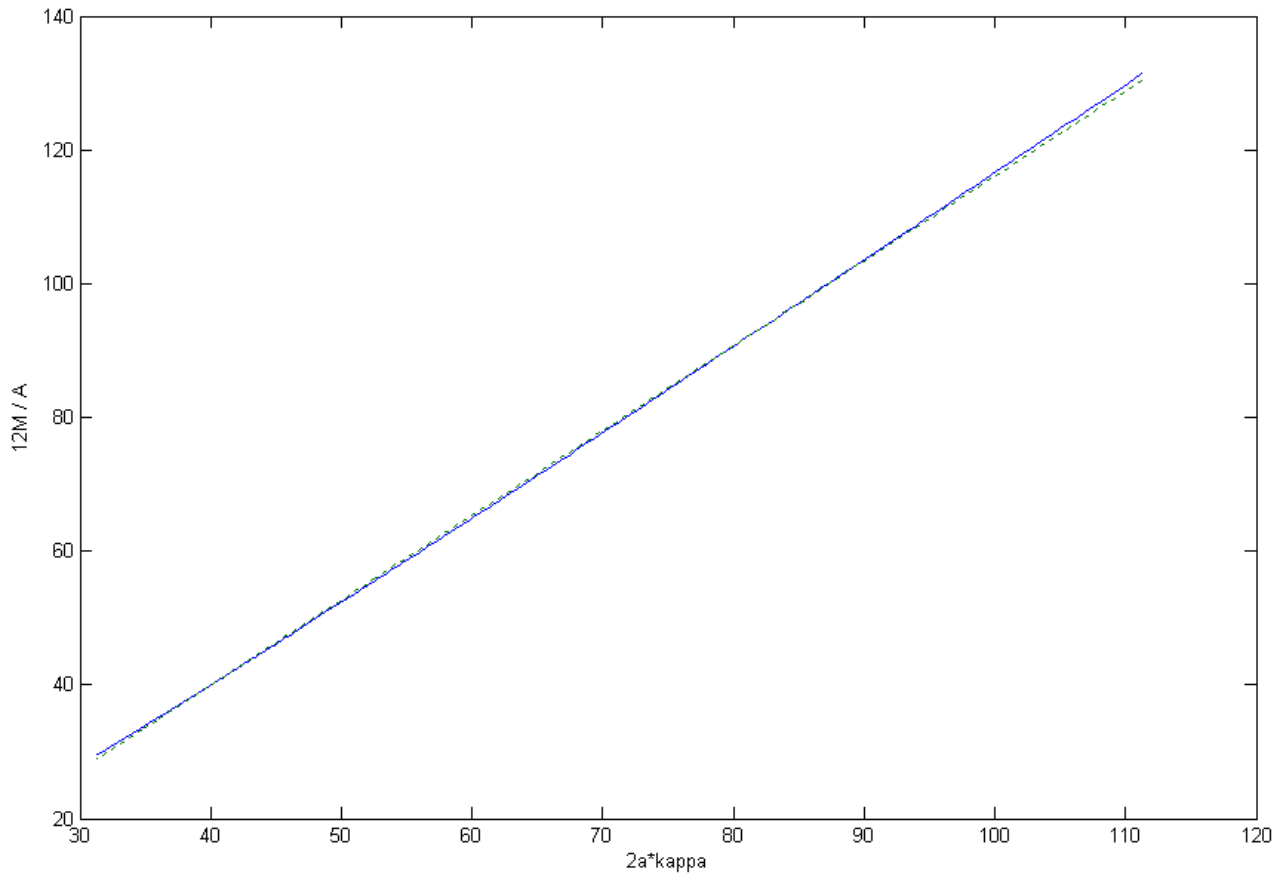


圖 3-20 利用電腦求適解將 (3-84) 式近似為 (3-85) 式。



總結來說，我們可以注意到求取 (3-81) 式的目的，是為了將  $\xi$  代換成  $2a\kappa_{\text{crit}}$ 。因此到了 (3-84) 式時，便能夠少去  $\xi$  此一變數，只剩下  $12M/A$  和  $2a\kappa_{\text{crit}}$ 。

在 (3-85) 式中， $12M/A$  是描述環境的參數，而我們的目標是求得  $\kappa_{\text{crit}}$  值。

$$\frac{12M}{A} \approx 1.2684(2a\kappa_{\text{crit}}) - 10.7766 \quad (3-86)$$

因此只要給定  $M$ 、 $A$  以及  $a$  的值，便能利用 (3-85) 式或是圖 3-20 求出對應的  $\kappa_{\text{crit}}$  值，進而求得 c.c.c.。舉例來說，令  $A = 2 \times 10^{-20} \text{ J}$ ， $\phi = 15 \text{ mV}$ ， $a = 10^{-7} \text{ m}$ ， $T = 298 \text{ K}$ ， $\epsilon_r = 78.54$ ，則我們可以算出

$$\begin{aligned} \frac{12M}{A} &= 12 \frac{2\pi\epsilon_r\epsilon_0 a \phi^2}{A} \\ &= 12 \frac{2\pi \cdot (78.54) \cdot (8.854 \times 10^{-12} \frac{\text{C}^2}{\text{Nm}^2}) \cdot (10^{-7} \text{ m}) \cdot (15^2 \times 10^{-6} \text{ V}^2)}{2 \times 10^{-20} \text{ J}} \\ &= 58.99 \end{aligned} \quad (3-87)$$

將  $12M/A = 58.99$  代入 (3-85) 式，可以求出  $2a\kappa_{\text{crit}} = 55$ ，因此

$$\kappa_{\text{crit}} = 55/2a = 2.75 \times 10^8 \text{ m}^{-1} \quad (3-88)$$

得知  $\kappa_{\text{crit}}$  後，由  $\kappa$  的定義便可以換算出不同價數電解質的臨界凝聚濃度。我們可以稍加計算一下： $\kappa$  定義為

$$\kappa = \left( \frac{e^2 \sum C_i z_i^2}{\epsilon_r \epsilon_0 kT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3-89)$$

假設電解質為對稱電解質 (symmetric electrolyte)，如 1-1 價、2-2 價、3-3 價電解質， $\sum C_i z_i^2 = 2Cz^2$ ，則將 (3-88) 式中  $\kappa_{\text{crit}} = 2.75 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$  代入上式可以得到

$$2.75 \times 10^8 \text{ m}^{-1} = \left( \frac{(1.6^2 \times 10^{-38} \text{ C}^2)(\sum C_i z_i^2)}{(78.54) \cdot (8.854 \times 10^{-12} \frac{\text{C}^2}{\text{Nm}^2})(1.38 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}})(298\text{K})} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$7.5625 \times 10^{16} \text{ m}^{-2} = \frac{(1.6^2 \times 10^{-38} \text{ C}^2)(\sum C_i z_i^2)}{2.8597 \times 10^{-30} \frac{\text{C}^2}{\text{m}}}$$

$$\frac{(7.5625 \times 10^{16} \text{ m}^{-2})(2.8597 \times 10^{-30} \frac{\text{C}^2}{\text{m}})}{(1.6^2 \times 10^{-38} \text{ C}^2)} = \sum C_i z_i^2 = 2Cz^2$$

$$Cz^2 = 4.2239 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$$

$$= 4.2239 \times 10^{21} \text{ L}^{-1} = 0.007 \text{ mol/L} \quad (3-90)$$

得到  $Cz^2 = 0.007 \text{ mol/L}$ ，也就是說當  $z$  分別等於 1 價、2 價、3 價時， $C$  分別為  $0.007 \text{ mol/L}$ 、 $0.00175 \text{ mol/L}$ 、 $0.0007778 \text{ mol/L}$ 。此即為利用 (3-85) 式預測所得到的臨界凝結濃度 (critical coagulation concentration, c.c.c.)。

我們可以比較 (3-85) 式預測的 c.c.c. 與實際的 c.c.c. 相差多少。實際的 c.c.c. 我們可以用試誤法 (trial and error) 不斷嘗試各種電解質濃

度，直到位能的最高點恰巧為 0。試誤法求出的 c.c.c.與預測的 c.c.c.

列於表 3-3 中。

價數	1-1 價	2-2 價	3-3 價
試誤法求得之 c.c.c. / mol L <sup>-1</sup>	6.02×10 <sup>-3</sup>	1.5×10 <sup>-3</sup>	6.69×10 <sup>-4</sup>
由 (1-75) 式預測之 c.c.c. / mol L <sup>-1</sup>	7×10 <sup>-3</sup>	1.75×10 <sup>-3</sup>	7.778×10 <sup>-4</sup>
誤差	16.28%	16.67%	16.26%

表 3-3 試誤法求得之臨界凝結濃度 (c.c.c.) 以及利用本節 (3-85) 式預測之臨界凝結濃度。臨界凝結濃度為能障最高點恰巧為零時的電解質濃度。

由於是計算出  $\kappa_{\text{crit}}$  值再換算到不同價數的電解質濃度，三種價數的誤差皆由  $\kappa_{\text{crit}}$  值的誤差決定，故表 3-3 中，三種價數的誤差幾乎相同。關於誤差的來源，由於圖 3-19、圖 3-20 中適解的結果令人滿意，因此推測主要誤差來源可能是來自於 (3-74) 式只取到第一項的關係。雖然將 (3-74) 式多取幾項可以得到較準確的近似，但如此將會使 (3-75) 式的形式複雜而造成後續推導的困難。因此在此我們選擇犧牲些許準確性以得到簡便的公式。

我們也試著利用作圖法來估計臨界凝結濃度。在 3.6 節中，我們將穩定比對電解質濃度作圖，可以發現穩定比一開始是水平的，而開

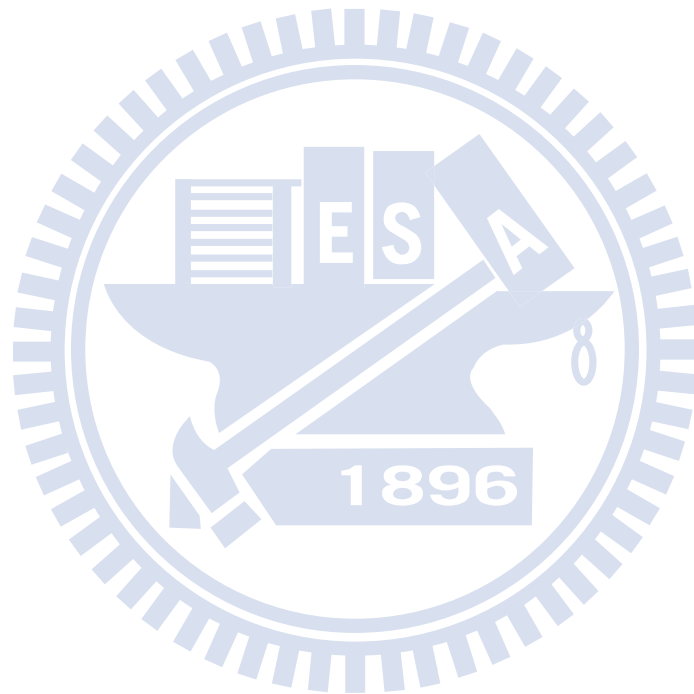
始成長時，初期是呈現線性的。因此我們可以將線性區與水平區外插，求兩線的交點，當作是臨界凝結濃度。利用作圖法所預估的臨界凝結濃度列於表 3-4 中，作圖於圖 3-21 中。表 3-4 中，誤差指的是作圖法求得之 c.c.c.與試誤法求得之 c.c.c.的誤差。

價數	1-1 價	2-2 價	3-3 價
作圖法求得之 $\log(\text{c.c.c.} / \text{mol L}^{-1})$	-2.5238	-3.1493	-3.4636
試誤法求得之 $\log(\text{c.c.c.} / \text{mol L}^{-1})$	-2.2204	-2.8239	-3.1746
作圖法求得之 $\text{c.c.c.} / \text{mol L}^{-1}$	$3 \times 10^{-3}$	$7.09 \times 10^{-4}$	$3.44 \times 10^{-4}$
試誤法求得之 $\text{c.c.c.} / \text{mol L}^{-1}$	$6.02 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-3}$	$6.69 \times 10^{-4}$
誤差	50.17%	52.73%	48.58%

表 3-4 利用作圖法所求得之臨界凝結濃度 (c.c.c.)。臨界凝結濃度為能障最高點恰巧為零時的電解質濃度。

由表 3-4 中可以發現作圖法所求得的臨界凝結濃度會比實際的臨界凝結濃度來得小，大約是實際值的一半左右。事實上，當能障開始形成時，穩定比便會開始成長。而由圖 3-21 中，可以看出作圖法所求得的交點處並非穩定比開始成長處。因此作圖法可說是一定會有誤

差。儘管作圖法所求出的臨界凝結濃度略有不準確，但利用作圖法求取臨界凝結濃度是相當快速且簡便的做法。



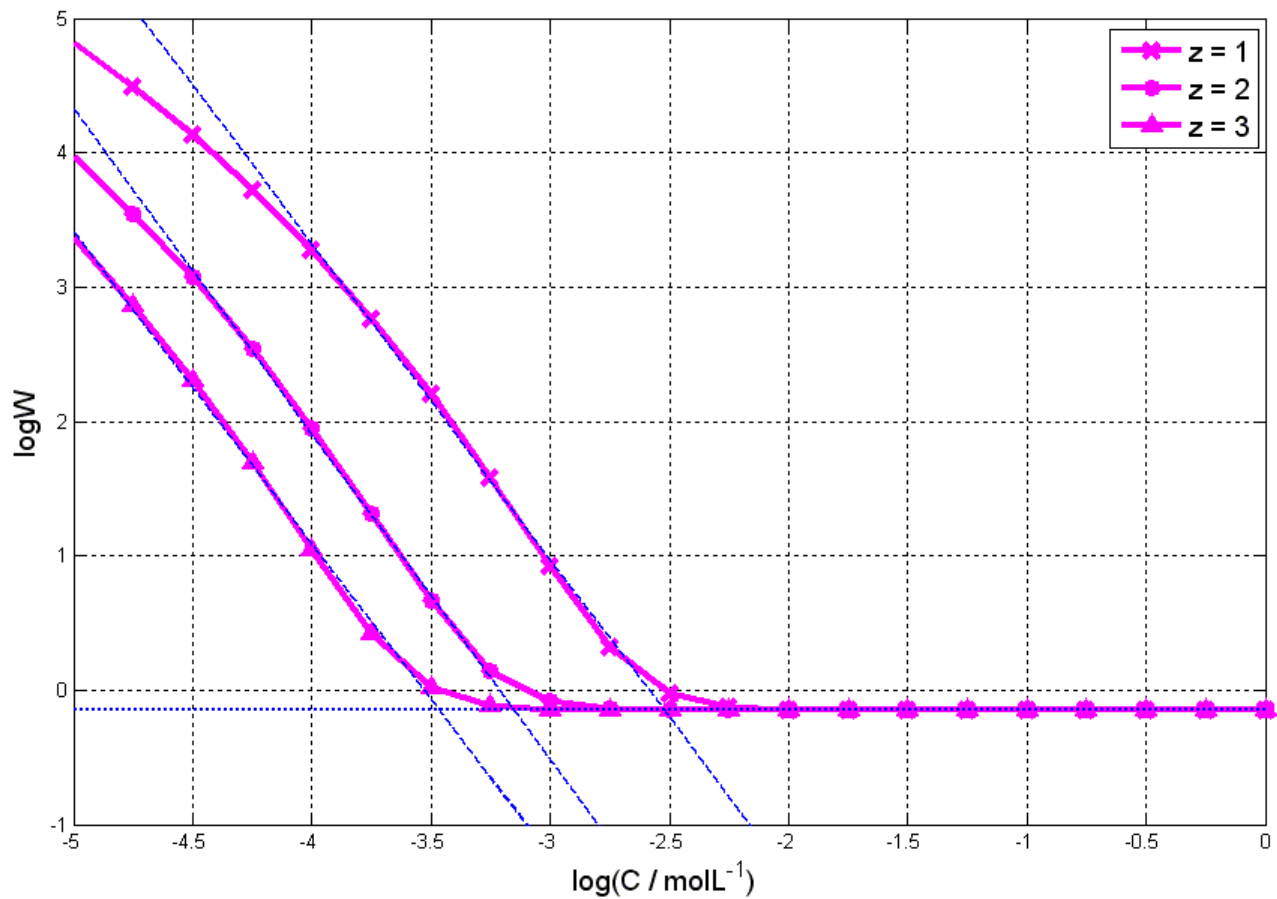


圖 3-21 將圖 3-13 的計算結果，利用線性區外插以求其臨界凝結濃度。  
 ( $T = 298K$  ,  $\varphi = 15mV$  ,  $a = 10^{-7}m$  ,  $D = 78.54$  ,  $A = 2 \times 10^{-20}J$  ,  $z = 1, 2, 3$ )

### 3.9 討論

穩定比 (stability ratio) 以及臨界凝結濃度 (critical coagulation concentration) 為描述膠體特性的重要參數。例如當進行實驗時，實驗者若希望讓膠體在分散狀態下進行操作，則至少必須控制其電解質濃度在臨界凝結濃度以下；而實驗者若希望讓膠體保持較久的分散狀態，則可以參考穩定比曲線。因此簡便的估計穩定比以及臨界凝結濃度將有助於膠體實驗的進行。

對於穩定比，本章使用了平均首度經過時間的相對比、延遲時間的相對比、能障高度這三種觀點來與穩定比進行比較。在 3.6 節的計算結果圖中，可以發現平均首度經過時間的相對比不論是定性上的趨勢，或是定量上的值，都與穩定比相當接近。因此我們得知除了穩定比 (stability ratio) 之外，平均首度經過時間的相對比也可以作為度量膠體穩定性 (stability) 的一種工具。而且我們還能夠以擴散的觀點來理解膠體凝結，了解到穩定性較高的膠體溶液除了粒子越過能障的機率較低之外，越過能障所需的平均時間也較長；因此穩定性高的膠體也能夠維持較久的分散狀態。

我們也比較能障高度與穩定比，由 3.6 節的計算結果中可以發現到能障高度在定性的趨勢上與穩定比相同，也就是能障高度越高穩定比越大；但能障高度在定量的值上與穩定比相去甚遠。由於能障高度

越高時，粒子越難克服能障因而難以凝結，故能障高度越高穩定比越大是容易理解的。而在定量上能障高度與穩定比的關係，我們則在 3.7 節中利用最陡下降斜率法<sup>28</sup>來解釋兩者的關係。當外界條件設定為  $T = 298K$ ， $\phi = 15mV$ ， $a = 10^{-7}m$ ， $D = 78.54$ ， $A = 2 \times 10^{-20}J$ ， $z = 1$  時，所推導的近似公式在  $\log(C/molL^{-1}) = -3 \sim -7$ ，能障高度在  $6 \sim 16 kT$  的區間中相當準確，如圖 3-16 所示。

我們也比較延遲時間的相對比與穩定比的計算結果。由 3.6 節的計算結果中，發現到延遲時間的相對比與穩定比不論在定性的趨勢上，或是定量的值上，都不相近。因此我們認為遲時間的相對比並不適合用來說明膠體的穩定性。原因可能是由於邊界條件上一端為固定濃度邊界一端為吸收性邊界。使得吸收端的流出通量初始為零而逐漸增大直至穩態通量，此與實際物理情形不符。

臨界凝結濃度的定義為能障最高點恰好為零時的電解質濃度，因此可以得知電解質濃度低於此值時，能障將逐漸形成；反之當電解質濃度高於此值時，並無能障形成，膠體凝結可視為完全不受能障阻礙。對於臨界凝結濃度，本章則使用了試誤法 (trial and error)、估計公式以及作圖法這三種方法來預估臨界凝結濃度；推導及計算結果撰寫於 3.8 節中。

對於試誤法求取臨界凝結濃度，由於是完全依照臨界凝結濃度的



定義求取，不經任何進似的步驟，因此求得值最為準確。本章中將試誤法求取臨界凝結濃度當作是實際值，而另兩種做法求得值當作估計值，進而計算誤差。雖然試誤法最為準確，但過程相當麻煩。原因是電解質濃度是自變數，能障高度是應變數；因此須不斷地猜測電解質濃度並觀察能障高度，直到我們認為夠準確。在 3.8 節中我們利用試誤法求  $T = 298K$ ， $\phi = 15mV$ ， $a = 10^{-7}m$ ， $D = 78.54$ ， $A = 2 \times 10^{-20}J$ ， $z = 1, 2, 3$  時的臨界凝結濃度，結果列於表 3-3 中。

在 3.8 節中，我們也推導了預估公式以估計臨界凝結濃度。預估公式的計算相當簡便。首先由給定的參數中求取  $M/A$  值， $A$  為 Hamaker 常數， $M$  則定義為

$$M = 2\pi\epsilon_r\epsilon_0a\phi^2 \quad (3-91)$$

其中  $\epsilon_0$  為真空中的電容率 (permittivity of free space)， $\epsilon_r$  為介電常數 (dielectric constant)， $a$  為粒子半徑， $\phi$  為表面電位。再將  $M/A$  值代入預估公式中，其為

$$\frac{12M}{A} \approx 1.2684(2a\kappa_{crit}) - 10.7766 \quad (3-92)$$

則我們便能夠求得  $\kappa_{crit}$  值。 $\kappa$  的定義為

$$\kappa = \left( \frac{e^2 \sum C_i z_i^2}{\epsilon_r \epsilon_0 kT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3-93)$$

求得  $\kappa$  值後便能夠利用其定義求得不同價數的臨界凝結濃度。在 3.9

節中，我們利用  $T = 298K$ ， $\varphi = 15mV$ ， $a = 10^{-7} m$ ， $D = 78.54$ ， $A = 2 \times 10^{-20} J$ ， $z = 1, 2, 3$  的條件做計算，計算結果列於表 3-3 中；與試誤法的誤差約為 16.5%。

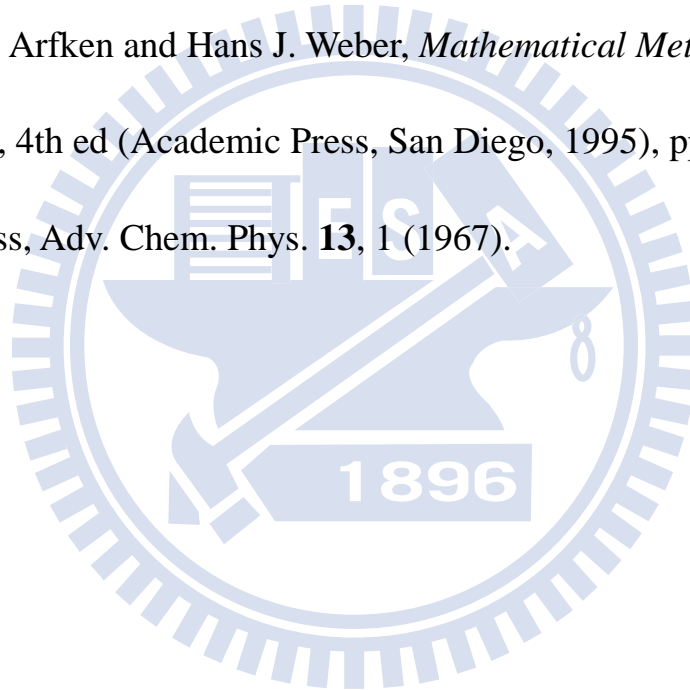
最後我們也在 3.8 節中利用作圖法估計臨界凝結濃度。作圖法是利用穩定比對電解質濃度的曲線中，當電解質濃度降低，穩定比升高時，最初會先經歷一段線性的區域；而當穩定比大於臨界凝結濃度時，穩定比曲線是水平的。將線性區與水平區外插，並取其交點，此交點處便為作圖法估計之臨界凝結濃度。作圖法的好處是只要得到穩定比對電解質濃度的曲線後，便能夠很容易地預估臨界凝結濃度；但缺點是較不準確。在 3.8 節的計算中，條件為  $T = 298K$ ， $\varphi = 15mV$ ， $a = 10^{-7} m$ ， $D = 78.54$ ， $A = 2 \times 10^{-20} J$ ， $z = 1, 2, 3$ ，所求得之誤差約為 50%，估計值列於表 3-4 中，做圖於圖 3-21 中。

## 參考文獻

1. R. J. Hunter, *Foundations of Colloid Science Vol. I* (Oxford university press, New York, 1989), pp. 1-4.
2. W. Zhang, C. Wang, and W. Liu, *Wear* **260**, 379 (2006).
3. X. H. Wang, J. Shi, S. Dai, and Y. Yang, *Thin Solid Films* **429**, 102 (2003).
4. V. I. Pârvulescu, B. Cojocaru, V. Pârvulescu, R. Richards, Z. Li, C. Cadigan, P. Granger, P. Miquel, and C. Hardacre, *J. Catal.* **272**, 92 (2010).
5. B. V. Derjaguin and L. D. Landau, *JETF* **11**, 802 (1941).
6. B. V. Derjaguin and L. D. Landau, *Acta Phys. Chim. URSS* **14**, 633 (1941).
7. E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids* (Elsevier Publications, New York, 1948).
8. N. C. Churaev, *Adv. Colloid Interface Sci.* **83**, 19 (1999).
9. R. M. Pashley and M. E. Karaman, *Applied Colloid and Surface Chemistry* (John Wiley & Sons, Chichester, 2004), pp. 140-142.
10. H. C. Hamaker, *Physica* **4**, 1058 (1937).
11. G. Gouy, *J. Phys. Radium* **9**, 457 (1910).

- 12.D. L. Chapman, *Phil. Mag.* **25**, 475 (1913).
- 13.R. J. Hunter, *Foundations of Colloid Science Vol. I* (Oxford university press, New York, 1989), p. 388.
- 14.B. V. Derjaguin, *Kolloid Z.* **69**, 155 (1934).
- 15.R. Hogg, T. W. Healy, and D. W. Fuerstenau, *Trans. Faraday Soc.* **62**, 1638 (1966).
- 16.L.A. Spielman, *J. Colloid Interface Sci.* **33**, 562 (1970).
- 17.M. Kostoglou and A. J. Karabelas, *J. Colloid Interface Sci.* **142**, 297 (1991).
- 18.J. P. Hsu and B. T. Liu, *Langmuir* **15**, 5219 (1999).
- 19.B. Vincent, B. H. Bijsterbosch, and J. Lyklema, *J. Colloid Interface Sci.* **37**, 171 (1980).
- 20.J. L. Ortega-Vinuesa, A. Martin-Rodriguez, and R. Hidalgo-Alvarez, *J. Colloid Interface Sci.* **184**, 259 (1996).
- 21.J. P. Hsu, S. W. Huang, and S. Tseng, *J. Colloid Interface Sci.* **272**, 302 (2004).
- 22.N. A. Fuchs, *Z. Phys.* **89**, 763 (1934).
- 23.R. A. Siegel, *J. Phys. Chem.* **95**, 2556 (1991).
- 24.J. S. Chen and W. Y. Chang, *J. Chem. Phys.* **106**, 8022 (1997).

25. J. S. Chen and W. Y. Chang, *J. Chem. Phys.* **112**, 4723 (2000).
26. E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids* (Elsevier Publications, New York, 1948), pp. 164-169.
27. R. J. Hunter, *Foundations of Colloid Science Vol. I* (Oxford university press, New York, 1989), p. 441.
28. George B. Arfken and Hans J. Weber, *Mathematical Methods for Physicists*, 4th ed (Academic Press, San Diego, 1995), pp.446-450.
29. G. H. Weiss, *Adv. Chem. Phys.* **13**, 1 (1967).



### 附錄三

#### A 3.1 說明 (3-41) 式中， $T_{22}(0) = 1$

在上游為吸收性邊界，下游為反射性邊界，起始條件為脈衝函數的型態且初始位置放置於下游邊界處時，傳輸距陣式為

$$\begin{bmatrix} \hat{a}_d(s) \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T_{(11)} & T_{(12)} \\ T_{(21)} & T_{(22)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ \hat{J}_u(s) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (\text{A 3-1})$$

因此

$$\hat{J}_u(s) = -\frac{1}{T_{(22)}(s)} \quad (\text{A 3-2})$$

欲求得  $T_{22}(0)$ ，我們可以令  $s \rightarrow 0$ ，並利用終值定理 (final value theorem)。因此 (A 3-2) 式可寫為

$$\begin{aligned} \lim_{s \rightarrow 0} -\frac{1}{T_{22}(s)} &= \lim_{s \rightarrow 0} \hat{J}_u(s) \\ &= \lim_{s \rightarrow 0} s \left[ \frac{1}{s} \hat{J}_u(s) \right] = \lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{L}^{-1} \left[ \frac{1}{s} \hat{J}_u(s) \right] \\ &= \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t J_u(\tau) d\tau \end{aligned} \quad (\text{A 3-3})$$

範圍內最初置入的粒子，最終將全數流出；而由於起始條件為脈衝函數的型態，故總流出粒子數為 1。而由圖 3-2 中可看出向右為正，向左為負，故

$$\lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{T_{22}(s)} = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t J_u(\tau) d\tau = -1 \quad (\text{A 3-4})$$

因此

$$T_{22}(0) = 1 \quad (\text{A 3-5})$$

### A 3.2 最陡下降斜率法<sup>28</sup> (The Method of steepest descents) 簡介

考慮在複數平面中，有一積分具有以下形式：

$$I(s) = \int_C g(z) e^{sf(z)} dz \quad (\text{A 3.6})$$

其中  $z$  為複數， $s$  為實數， $C$  為複數平面上的積分路徑。假設  $s$  為正數，則 (A 3.6) 式中整個積分幾乎由  $f(z)$  的實部  $u(x, y)$  其最大值附近的區域所決定。令  $f(z)$  為一解析函數 (analytic function)， $f(z)$  可以表達為

$$f(z) = u(x, y) + iv(x, y) \quad (\text{A 3.7})$$

其中  $i = \sqrt{-1}$ ， $x$ 、 $y$  分別代表  $z$  的實部及虛部，即

$$z = x + iy \quad (\text{A 3.8})$$

因此可以將 (A 3.6) 改寫為

$$I(s) = \int_C g(z) e^{su(x,y)} e^{isv(x,y)} dz \quad (\text{A 3.9})$$

由於  $f(z)$  為一解析函數，積分只和起始點和終點有關而和路徑無關，

因此我們可以選擇方便積分的路徑。我們選擇一條路徑，當  $u(x, y)$  達到最大值時，附近區域內的  $v(x, y)$  保持常數，即  $v(x, y) = v_0$ ；而在遠離  $u(x, y)$  的最大值時  $v(x, y)$  則不受限制。因此 (A 3.9) 式近似為：

$$I(s) \approx e^{isv_0} \int_C g(z) e^{su(x,y)} dz \quad (\text{A 3.10})$$

另外我們假設沿著所選取的路徑， $u(x, y)$  在  $z_0 = (x_0, y_0)$  處有最大值，且

$$\left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_{x=x_0} = \left. \frac{\partial u}{\partial y} \right|_{y=y_0} = 0 \quad (\text{A 3.11})$$

由於  $f(z)$  為解析函數，由 Cauchy-Riemann 條件可以得知

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = 0 \quad (\text{A 3.12})$$

(A 3.11) 式和 (A 3.12) 式的存在暗示了我們通過的最大值座落在鞍點 (saddle point) 的位置。因此 Method of steepest descents 要找的是一條經過鞍點的積分路線，且在鞍點附近沿著  $v = \text{const}$  的路線積分。由於  $f(z)$  為一解析函數， $u(x, y)$  和  $v(x, y)$  彼此正交，沿著  $v = \text{const}$  的路線便是沿著  $\nabla u$  的方向前進；由於  $\nabla u$  就是斜率最陡方向，這便是此方法的名稱由來。

在鞍點  $z_0$  處，由於一次微分為零， $f(z)$  可利用泰勒級數展開為

$$f(z) = f(z_0) + \frac{1}{2}(z - z_0)^2 f''(z_0) + \dots \quad (\text{A 3.13})$$

其中  $f''$  代表  $f$  對  $z$  的二次微分。將上式重新整理，並令  $\frac{1}{2}(z - z_0)^2 f''(z_0)$



為

$$f(z) - f(z_0) \approx \frac{1}{2}(z - z_0)^2 f''(z_0) = -\frac{1}{2s} t^2 \quad (\text{A 3.14})$$

其中  $z - z_0$  可以極座標的方式表達為

$$z - z_0 = \delta e^{i\alpha} \quad (\text{A 3.15})$$

將 (A 3.15) 式帶入 (A 3.14) 式得到

$$t^2 = -sV''(z_0)\delta^2 e^{2i\alpha} \quad (\text{A 3.16})$$

由於我們所找的積分路線在鞍點附近是沿著  $v = \text{const}$  的路線移動，因

此  $f(z) - f(z_0)$  的虛部必定為零，故由 (A 3.14) 式可看出  $t^2$  必為實數。

所以  $t$  可以寫成

$$t = \pm \delta |sV''(z_0)|^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A 3.17})$$

因此原本的積分可以近似為

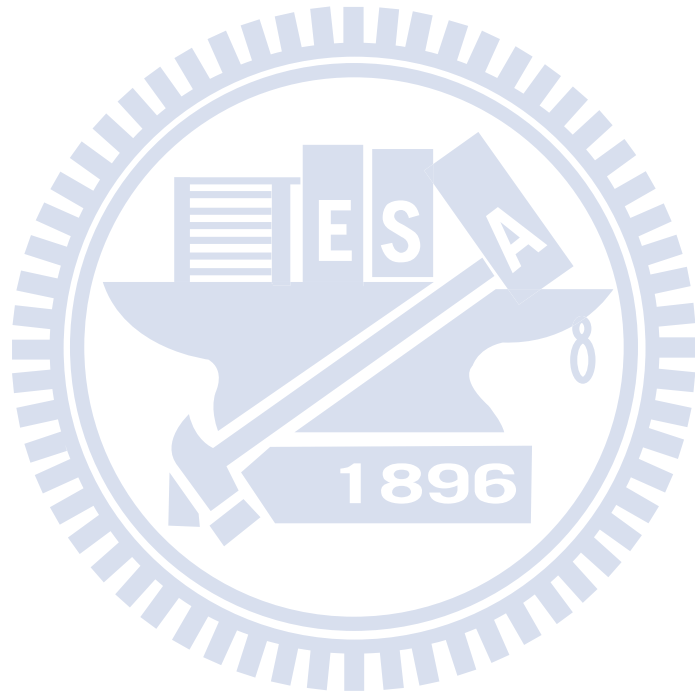
$$\begin{aligned} I(s) &= \int_C g(z) e^{sf(z)} dz \\ &\approx g(z_0) e^{sf(z_0)} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-t^2/2} \frac{dz}{dt} dt \end{aligned} \quad (\text{A 3.18})$$

其中

$$\frac{dz}{dt} = \left( \frac{dt}{d\delta} \frac{d\delta}{dz} \right)^{-1} = \pm |sf''(z_0)|^{\frac{1}{2}} e^{i\alpha} \quad (\text{A 3.19})$$

最後可以得到近似解

$$\begin{aligned}
I(s, z_0) &\approx g(z_0) e^{sf(z_0)} \frac{e^{-i\alpha}}{|sf''(z_0)|} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-t^2/2} dt \\
&\approx \sqrt{2\pi} g(z_0) e^{sf(z_0)} \frac{e^{-i\alpha}}{|sf''(z_0)|}
\end{aligned}
\tag{A 3.20}$$



### 附錄三

#### A3.3 計算穩定比與平均首度經過時間之程式碼

計算軟體：MATLAB

版本：7.4.0.287 (R2007a)

```
-----  
    epsilon0= 8.8545*10^-12;  
dielectric_const= 78.54;  
    k= 1.38066*10^-23;  
    e0= 1.602*10^-19;  
psi= 15*10^-3;  
    T= 298;  
    A= 2*10^-20;  
    a= 10^-7;  
    %x= d/(2*a);  
    y= 1;  
    z= 1;  
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%  
%計算範圍  
starting= 0;  
ending= 10*a;  
number= 1000;  
interval= (ending-starting)/number;  
unit_s= interval/a;  
  
logc_starting= -10;  
logc_increment= 0.25;  
logc_ending= 0;  
c_number= (logc_ending-logc_starting)/logc_increment+1;  
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%  
  
%for電解質濃度改變  
counter_1= 0;  
for logc_conc= logc_starting:logc_increment:logc_ending
```

```

counter_1= counter_1+1;

conc= 10^log_conc;
kappa(counter_1,1)=
( (e0^2*1000*6*10^23)/(epsilon0*dielectric_const*k*T) )^0.5*(2*conc*z^2)^0.5;

%for 不同位置-計算位能及其一二次微分 及穩定比SR
counter_2= 0;
integral_temp_1= 0;
integral_temp_2= 0;

    for d= starting+0.5*interval:interval:ending-0.5*interval
        counter_2= counter_2+1;
        x= d/(2*a);
        s= d/a+2;

        repulsive=
2*pi*epsilon0*a*dielectric_const*psi^2*(log(1+exp(-kappa(counter_1,1)*d)));
        attractive= -A/12*( 1/(x^2+2*x) +1/(x^2+2*x+1)
+2*log((x^2+2*x)/(x^2+2*x+1)) );

        total_1(counter_1,counter_2)= repulsive+attractive;
        total_2(counter_1,counter_2)= total_1(counter_1,counter_2)/k/T;

        fn1(counter_1,counter_2)= exp( total_2(counter_1,counter_2) );
        %取exp
        fn2(counter_1,counter_2)= 1/s^2*fn1(counter_1,counter_2);
        %取exp並乘以1/s^2

        diff_r_1=
-2*pi*epsilon0*a*dielectric_const*psi^2*kappa(counter_1,1)*exp(-kappa(counter_1,
1)*d)/(1+exp(-kappa(counter_1,1)*d));
        diff_a_1=
1/(2*a)*( -1/12*A*(-1/(x^2+2*x)^2*(2*x+2)-1/(x^2+2*x+1)^2*(2*x+2)+2*((2*x+2)
/(x^2+2*x+1)-(x^2+2*x)/(x^2+2*x+1)^2*(2*x+2))/(x^2+2*x)*(x^2+2*x+1)) );
        diff_total_1(counter_1,counter_2)= diff_r_1+diff_a_1;

        diff_r_2=

```

```

2*pi*epsilon0*a*dielectric_const*psi^2*kappa(counter_1,1)^2*exp(-kappa(counter_
1,1)*d)/(1+exp(-kappa(counter_1,1)*d))-2*pi*epsilon0*a*dielectric_const*psi^2*kap
pa(counter_1,1)^2*exp(-kappa(counter_1,1)*d)^2/(1+exp(-kappa(counter_1,1)*d))^2;
diff_a_2=
1/(2*a)^2*(-1/12*A*(2/(x^2+2*x)^3*(2*x+2)^2-2/(x^2+2*x)^2+2/(x^2+2*x+1)^3*(
2*x+2)^2-2/(x^2+2*x+1)^2+2*(2/(x^2+2*x+1)-2*(2*x+2)^2/(x^2+2*x+1)^2+2*(x^2
+2*x)/(x^2+2*x+1)^3*(2*x+2)^2-2*(x^2+2*x)/(x^2+2*x+1)^2)/(x^2+2*x)*(x^2+2*
x+1)-2*((2*x+2)/(x^2+2*x+1)-(x^2+2*x)/(x^2+2*x+1)^2*(2*x+2))/(x^2+2*x)^2*(x
^2+2*x+1)*(2*x+2)+2*((2*x+2)/(x^2+2*x+1)-(x^2+2*x)/(x^2+2*x+1)^2*(2*x+2))/(
x^2+2*x)*(2*x+2));
diff_total_2(counter_1,counter_2)= diff_r_2+diff_a_2;

integral_temp_1= integral_temp_1 +fn1(counter_1,counter_2)*unit_s;
integral_temp_2= integral_temp_2 +fn2(counter_1,counter_2)*unit_s;
end
SR(counter_1,1)= 2*integral_temp_2;
log_SR(counter_1,1)= log10(SR(counter_1,1));

[temp1,temp2]= max(total_2(counter_1,:));
peak(counter_1,1)= temp1;
n0(counter_1,1)= temp2;

axis_d= starting+0.5*interval:interval:ending-0.5*interval;
d0(counter_1,1)= axis_d(temp2);
s0(counter_1,1)= d0(counter_1,1)/a+2;

slope_peak(counter_1,1)= diff_total_1(counter_1,temp2);
curvature_peak(counter_1,1)= diff_total_2(counter_1,temp2);
b(counter_1,1)= abs( curvature_peak(counter_1,1) )/k/T*a^2;
clear axis_d temp1 temp2;

approximation_1(counter_1,1)= 2*(2*pi)^0.5*exp(peak(counter_1,1))
/(b(counter_1,1))^0.5;
approximation_2(counter_1,1)= 2*(2*pi)^0.5*exp(peak(counter_1,1))
/(b(counter_1,1))^0.5 *(1/s0(counter_1,1)^2);
log_app_1(counter_1,1)= log10(approximation_1(counter_1,1));
log_app_2(counter_1,1)= log10(approximation_2(counter_1,1));
end

```

```

temp= peak>=0;
for i = 1:c_number
    if temp(i)== 1
        n1= i;
    else
    end
end
end
%%%%%%%%%%
%作圖 (1)位能 (2)穩定比與其估計公式
figure(1)
d_axis= starting+0.5*interval:interval:ending-0.5*interval;
s_axis= d_axis./a+2;
f0=zeros(1,number);

subplot(2,2,1), plot(s_axis,total_2(37,:),s_axis,f0,':');
axis([2 5 -40,40]);
title('logC = -1');
xlabel('h','fontsize',14)
ylabel('V_T / kT','fontsize',14)
subplot(2,2,2), plot(s_axis, total_2(35,:),s_axis,f0,':');
axis([2 5 -40,40]);
xlabel('h','fontsize',14)
ylabel('V_T / kT','fontsize',14)
title('logC = -1.5');
subplot(2,2,3), plot(s_axis, total_2(33,:),s_axis,f0,':');
axis([2 5 -40,40]);
title('logC = -2');
xlabel('h','fontsize',14)
ylabel('V_T / kT','fontsize',14)
subplot(2,2,4), plot(s_axis, total_2(31,:),s_axis,f0,':');
axis([2 5 -40,40]);
title('logC = -2.5');
xlabel('h','fontsize',14)
ylabel('V_T / kT','fontsize',14)

figure(2)
d_axis= starting+0.5*interval:interval:ending-0.5*interval;

```

```

s_axis= d_axis./a+2;
f0=zeros(1,number);

subplot(2,2,1), plot(s_axis, total_2(29,:),s_axis,f0,':');
axis([2 5 -40,40]);
title('logC = -3');
xlabel('h','fontsize',14)
ylabel('V_T / kT','fontsize',14)
subplot(2,2,2), plot(s_axis, total_2(27,:),s_axis,f0,':');
axis([2 5 -40,40]);
title('logC = -3.5');
xlabel('h','fontsize',14)
ylabel('V_T / kT','fontsize',14)
subplot(2,2,3), plot(s_axis, total_2(25,:),s_axis,f0,':');
axis([2 5 -40,40]);
title('logC = -4');
xlabel('h','fontsize',14)
ylabel('V_T / kT','fontsize',14)
subplot(2,2,4), plot(s_axis, total_2(23,:),s_axis,f0,':');
axis([2 5 -40,40]);
title('logC = -4.5');
xlabel('h','fontsize',14)
ylabel('V_T / kT','fontsize',14)

figure(3)
log_conc_axis= (logc_starting:logc_increment:logc_ending)';
fig_1= plot(log_conc_axis,log_SR,log_conc_axis(1:n1,1),log_app_2(1:n1,1));
set(fig_1,'LineWidth',3,{ 'LineStyle'}, {'-';'--'})
set(fig_1,{ 'Color'}, {'g';'b'})
title('logW, logW_a_p_p_r_o_x v.s. logC','fontsize',14)
xlabel('logC','fontsize',14)
ylabel('logW','fontsize',14)
legend1= legend(fig_1,'logW','logW_a_p_p_r_o_x');
set(legend1,'fontsize',14)
grid on
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

```

```

%initial value
T_0th= [1 0; 0 1];
T_1st= [0 0; 0 0];

counter_2= 0;
for d= starting+0.5*interval:interval:ending-0.5*interval
    counter_2= counter_2+1;

    K= 1;
    D= 2*k*T/(6*pi*a*0.8937*10^-3);
    h= interval;

    a11= 1;
    a12= -h/D/K;
    a21= 0;
    a22= 1;

    b11 = 1/2*h^2/D;
    b12 = -1/6*h^3/(D^2*K);
    b21 = -h*K;
    b22 = 1/2*h^2/D;

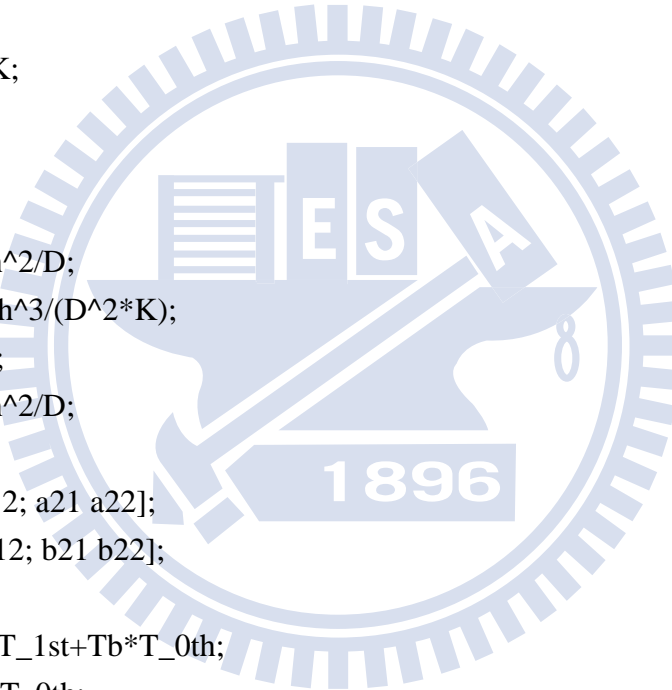
    Ta= [a11 a12; a21 a22];
    Tb= [b11 b12; b21 b22];

    T_1st= Ta*T_1st+Tb*T_0th;
    T_0th= Ta*T_0th;
end

tl_0= T_1st(1,2)/T_0th(1,2);
tmfp_0= T_1st(2,2)/T_0th(2,2);
%%%%%%%%%%
%%

counter_1= 0;
for log_conc= logc_starting:logc_increment:logc_ending
    counter_1= counter_1+1;

```





```

%initial value
T_0th= [1 0; 0 1];
T_1st= [0 0; 0 0];

    counter_2= 0;
for d= starting+0.5*interval:interval:ending-0.5*interval
    counter_2= counter_2+1;

    K= exp(-1*total_2(counter_1,counter_2));
    D= 2*k*T/(6*pi*a*0.8937*10^-3);
    h= interval;

    a11= 1;
    a12= -h/D/K;
    a21= 0;
    a22= 1;

    b11 = 1/2*h^2/D;
    b12 = -1/6*h^3/(D^2*K);
    b21 = -h*K;
    b22 = 1/2*h^2/D;

    Ta= [a11 a12; a21 a22];
    Tb= [b11 b12; b21 b22];

    T_1st= Ta*T_1st+Tb*T_0th;
    T_0th= Ta*T_0th;
end

tl(counter_1,1)= T_1st(1,2)/T_0th(1,2);
tmfp(counter_1,1)= T_1st(2,2)/T_0th(2,2);

tl_r(counter_1,1)= tl(counter_1,1)/tl_0;
tmfp_r(counter_1,1)= tmfp(counter_1,1)/tmfp_0;

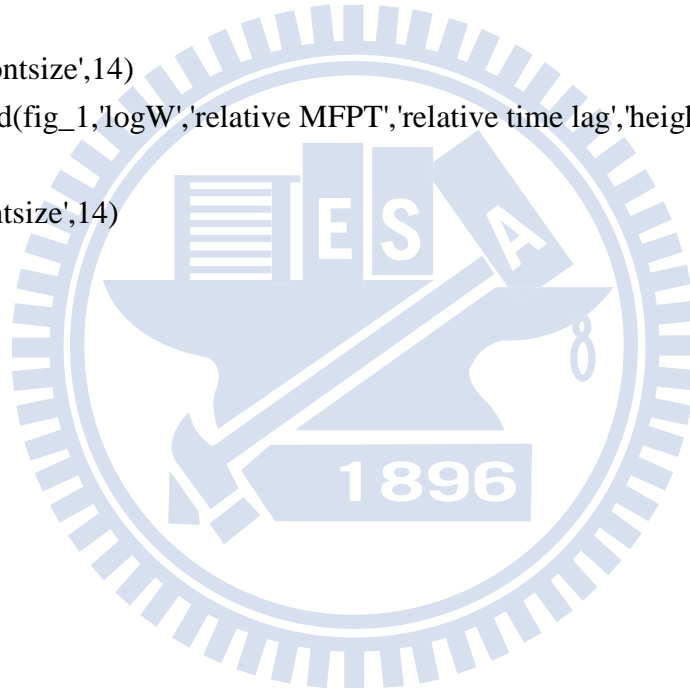
end

```

```

log_tmfp_r= log10(tmfp_r);
log_tl_r= log10(tl_r);
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
figure(4)
log_conc_axis= (logc_starting:logc_increment:logc_ending)';
fig_1=
plot(log_conc_axis(21:41,1),log_SR(21:41,1),log_conc_axis(21:41,1),log_tmfp_r(21:
41,1),log_conc_axis(21:41,1),log_tl_r(21:41,1),log_conc_axis(21:41,1),peak(21:41,1)
);
set(fig_1,'LineWidth',3,{'LineStyle'}, {'-';'--';':';'-.'})
set(fig_1,{'Color'},{'k';'b';'r';'m'})
title('stability ratio, relative MFPT, relative time lag, and barrier height v.s. logC
','fontsize',14)
xlabel('logC','fontsize',14)
legend1= legend(fig_1,'logW','relative MFPT','relative time lag','height of energy
barrier');
set(legend1,'fontsize',14)
grid on

```



## 第四章 結論

本文首先推導延遲時間與其二階時距的特徵值及格林函數表示式。Weiss<sup>1</sup> 利用格林函數將平均首度經過時間及其高階時距以特徵值表示；Chen<sup>2-3</sup> 的研究中也推導了延遲時間及其二階時距的特徵值表示式。本文則在時間領域及拉普拉斯領域中，分別推導無反應的擴散與伴隨有反應的擴散之延遲時間及其二階時距。二階時距是機率密度函數 (probability density function) 分佈的變異數 (variance) 之估量。在延遲時間中，機率密度函數為  $\frac{\partial J_{\text{out}}(t)}{\partial t} / J_{\text{ss}}$ ；而在平均首度經過時間中，機率密度函數為  $J_{\text{out}}(t) / \int_0^{\infty} J_{\text{out}}(t) dt$ 。其中  $J_{\text{out}}(t)$  為時間  $t$  時流出系統的通量， $J_{\text{ss}}$  為穩態時流出系統的通量。

考慮一維擴散，在不考慮流動及反應的情形下，擴散係數和分配係數分別以  $D$ 、 $K$  表示， $R$  為一階反應的速率係數，濃度以  $\rho$  表示，位置座標以  $x$  表示。則擴散方程式可以寫成

$$\frac{\partial}{\partial x} D(x) K(x) \frac{\partial \rho(x,t)}{\partial x} - R(x) \rho(x,t) = \frac{\partial}{\partial t} \rho(x,t) \quad (1-55)$$

其邊界條件為  $x=0$  處為固定濃度邊界， $x=h$  處為吸收性邊界，起始條件為範圍內無濃度：

$$\rho(0,t) = \rho_0, \quad \rho(h,t) = 0, \quad \rho(x,0) = 0$$

起始條件為  $t = 0$  時  $\rho(x,0) = 0$ 。則延遲時間及其二階時距可利用格林函數以及特徵值表示之。利用格林函數可表示為

$$t_L = \int_0^h K(y)G(y, y)dy \quad (1-88)$$

$$t_L^{(2)} = \int_0^h \left( \int_0^h K(x)K(y)G(x, x)G(y, y)dy \right) dx + \int_0^h \left( \int_0^h K(x)K(y)G(x, y)G(y, x)dy \right) dx \quad (1-94)$$

其中格林函數  $G$  為兩端皆為吸收性邊界之格林函數。而由於格林函數與特徵值有關，因此我們還能進一步將上兩式寫為特徵值的表示法：

$$t_L = \sum_i \frac{1}{\lambda_i} \quad (1-89)$$

$$t_L^{(2)} = \sum_i \frac{1}{\lambda_i^2} + \left( \sum_i \frac{1}{\lambda_i} \right)^2 \quad (1-95)$$

其中  $\lambda_i$  為兩邊界皆為吸收性時的特徵值。若我們考慮無一階反應存在時，擴散-反應方程式可以寫為

$$\frac{\partial}{\partial x} D(x)K(x) \frac{\partial \rho(x, t)}{\partial x} = \frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} \quad (1-9)$$

其中邊界條件及起始條件同樣為

$$\rho(0, t) = \rho_0, \quad \rho(h, t) = 0, \quad \rho(x, 0) = 0$$

當擴散過程中無一階化學反應存在時，(1-88)、(1-89)、(1-94) 與 (1-95)

式仍然成立。

我們並且簡單討論化學反應存在與否對特徵值的改變。雖然擴散過程中，不論無化學反應存在或是有化學反應存在時， $t_L$ 與 $t_L^{(2)}$ 的特徵值表示式皆相同，即 (1-89) 式與 (1-95) 式；但事實上特徵值本身會有所改變，進而造成 $t_L$ 與 $t_L^{(2)}$ 改變。假設無反應時，擴散過程的特徵值為 $\lambda_i$ ，對此擴散系統導入化學反應後，得到一擴散-反應過程；令此擴散-反應過程的特徵值其為 $\lambda_i^{(\text{rxn})}$ 。則利用 Sturm-Liouville 運算子的理論<sup>4-6</sup>，我們發現在擴散-反應過程中，特徵值皆為正值；並且發現 $\lambda_i^{(\text{rxn})} > \lambda_i$ ，而 $R(x)$ 越大， $\lambda_i^{(\text{rxn})}$ 會比 $\lambda_i$ 增大越多。因此我們可以得知當一個無反應的擴散過程在導入了化學反應之後，其特徵值將增加，而 $t_L$ 與 $t_L^{(2)}$ 將減少。

我們也討論離散座標下的隨機過程，嘗試處理成核過程的動力學。成核過程與擴散過程在本質上相當接近。在擴散過程中，粒子是在空間座標中進行布朗運動，空間為連續座標；而在成核過程中，由於多體粒子 (cluster or oligomer) 會隨機成長或是萎縮，因此多體粒子的大小可表示為在個數座標上的隨機變數，而個數為離散座標。擴散方程式以及成核方程式有著相對應的形式，只是一者為連續，一者為離散。為估量成核的誘導時間 (induction time) 以及成核的速率，我們計算了成核過程中的延遲時間 (time lag,  $t_L$ )、平均首度經過時間

(mean first passage time,  $t_{\text{mfp}}$ )、以及兩者的二階時距 ( $t_{\text{L}}^{(2)}$ 、 $t_{\text{mfp}}^{(2)}$ )。

對於成核過程，我們定義符號  $n$  為一個多體粒子中所包含的單體粒子 (monomer) 個數； $m$  為一個系統中，最大的多體粒子所包含的單體粒子個數，超過此值多體粒子即成長為核而形成另一相； $\rho_n(t)$  為時間  $t$  時包含  $n$  個單體的多體粒子的濃度。

在計算延遲時間及其二階時距時，數學上可視為在  $n=1$  處設立固定濃度邊界， $n=m$  處設立吸收性邊界，起始條件為初始時，系統內單體、多體粒子的濃度皆為零的情形。在計算平均首度經過時間及其二階時距時，數學上可視為  $n=1$  處為反射性邊界， $n=m$  處為吸收性邊界，起始條件為  $\rho_1(0) = \text{constant}$ ， $\rho_n(0) = 0$ ， $n \neq 1$  的情形。求得的延遲時間與其二階時距為

$$t_{\text{L}} = \sum_{n=2}^{m-1} \left( \left( \sum_{i=n}^{m-1} \frac{1}{X_i Z_i} \right) \left( \sum_{i=1}^{n-1} \frac{1}{X_i Z_i} \right) Z_n \right) \left( \sum_{n=1}^{m-1} \frac{1}{X_n Z_n} \right)^{-1} \quad (2-26)$$

$$t_{\text{L}}^{(2)} = -2 \left[ \sum_{n=3}^{m-1} \sum_{i=1}^{n-2} \left( \sum_{f=n}^{m-1} \frac{1}{X_f Z_f} \right) \left( \sum_{g=n-i}^{n-1} \frac{1}{X_g Z_g} \right) \left( \sum_{h=1}^{n-i-1} \frac{1}{X_h Z_h} \right) Z_n Z_{n-i} \right] \left( \sum_{n=1}^{m-1} \frac{1}{X_n Z_n} \right)^{-1} \\ + 2 \left[ \sum_{n=2}^{m-1} \left( \sum_{i=n}^{m-1} \frac{1}{X_i Z_i} \right) \left( \sum_{i=1}^{n-1} \frac{1}{X_i Z_i} \right) Z_n \right]^2 \left( \sum_{n=1}^{m-1} \frac{1}{X_n Z_n} \right)^{-2} \quad (2-30)$$

其中  $X_n$  代表包含  $n$  個單體的多體粒子，成長至  $n+1$  個單體時的增長速率係數 (forward rate coefficient)； $Z_n$  是  $n$  個單體的多體粒子在平衡時的濃度。另外，平均首度經過時間及其二階時距為

$$t_{\text{mfp}} = \sum_{n=1}^{m-1} nZ_n \sum_{i=n}^{m-1} \frac{1}{X_i Z_i} \quad (2-52)$$

$$t_{\text{mfp}}^{(2)} = 2 \left[ \sum_{n=1}^{m-1} nZ_n \left( \sum_{i=n}^{m-1} \frac{1}{X_i Z_i} \right) \right]^2 - 2 \sum_{n=1}^{m-2} nZ_n \sum_{i=n}^{m-2} \frac{1}{X_i Z_i} \sum_{j=i+1}^{m-1} Z_j \sum_{r=j}^{m-1} \frac{1}{X_r Z_r} \quad (2-55)$$

也利用 (2-26)、(2-30)、(2-52)、(2-55) 式計算水蒸氣凝結成水滴時的延遲時間和平均首度經過時間以及兩者的二階時距；計算所得的結果與 Frisch<sup>7</sup> 在相同條件下計算結果相近。與 Frisch<sup>7</sup> 不同之處在於，我們則選擇在拉普拉斯領域 (Laplace domain) 中進行推導，拉普拉斯轉換可將微分方程式轉換為較易處理的代數方程式。在計算上 Frisch<sup>7</sup> 是先將離散的公式連續化後在做計算；而我們則直接利用電腦計算離散的公式。事實上，由於成核是在離散的個數座標上進行，因此我們認為離散的延遲時間公式與真實情形較為相近。

將延遲時間對  $P/P_{\text{sat}}$  作圖， $P$  與  $P_{\text{sat}}$  分別代表蒸氣壓以及飽和蒸氣壓；作圖結果顯示蒸氣壓力越大，延遲時間及平均首度經過時間越短，代表達到平衡的時間越短且成核的速率越快。

最後以擴散的觀點計算膠體凝結時的平均首度經過時間的相對比 (relative mean first passage time) 以及延遲時間的相對比 (relative time lag)，以討論膠體的穩定性 (stability)。傳統上膠體的穩定性是以穩定比 (stability ratio) 作為定量上的描述，而穩定比在計算上需要透過較繁雜的數值積分來求取。本文嘗試以擴散的觀點思考膠體的穩定

性。膠體的穩定性關係到分散狀態能夠維持的時間，能夠維持較久的分散狀態而不凝結，便有較高的穩定性。若以擴散現象的觀點來看，分散狀態能夠維持的時間，便對應於平均首度經過時間。另外若膠體的穩定性也與達到穩態所需的時間有關，則便對應於延遲時間。因此膠體的穩定性應該可以利用平均首度經過時間的相對比  $(t_{mfp})_{relative}$ ，或是延遲時間的相對比  $(t_L)_{relative}$  來做定量的估計。

演算上我們使用傳輸距陣<sup>8</sup> (transmission matrix) 的做法來計算平均首度經過時間的相對比以及延遲時間的相對比。透過數值計算比較穩定比、平均首度經過時間相對比、延遲時間的相對比、能障高度，我們發現平均首度經過時間與穩定比相當接近。因此平均首度經過時間也能夠做為度量膠體穩定性的一種指標。同時也說明膠體的穩定性不但能夠以越過能障的機率來做定量，也能夠以越過能障平均所需的時間來作為度量。而延遲時間的相對比，計算結果則顯示與穩定比相去甚遠，不適用於度量膠體的穩定性。至於能障高度與穩定比的比較，則在定性上顯示能障高度越高，膠體越穩定；在定量上與穩定比並不相近。

為了求得能障高度與穩定比在定量上的關係，我們利用了最陡下降斜率法<sup>9</sup> (the method of steepest descent) 試圖解釋之。利用最陡下降斜率法可以求得一條穩定比與能障高度的近似關係：



$$W \approx \frac{2\sqrt{2\pi}}{h_0^2} \left| \frac{V''(h_0)}{kT} \right|^{-1/2} \exp\left(\frac{V(h_0)}{kT}\right) \quad (3-66)$$

其中  $W$  為穩定比， $V$  為位能， $h_0$  為位能最大值的位置座標， $V''(h_0)$  為位能最高點位置的二次微分， $k$  為波茲曼常數， $T$  為溫度。透過這條公式，我們也能夠在定量上理解能障高度與穩定比的關係；只是  $V''(h_0)$  與  $h_0$  還是需要另外計算。

另外，臨界凝結濃度 (critical coagulation concentration, c.c.c.) 亦為膠體的重要特性。在臨界凝結濃度的討論中，我們提出一個簡便的流程可以近似地判斷臨界凝結濃度。首先利用給定的條件可以計算出  $M/A$  值， $A$  為 Hamaker 常數， $M$  則定義為

$$M = 2\pi\epsilon_r\epsilon_0 a\phi^2 \quad (3-71)$$

其中  $\epsilon_0$  為真空中的電容率 (permittivity of free space)， $\epsilon_r$  為介電常數 (dielectric constant)， $a$  為粒子半徑， $\phi$  為表面電位。我們發現達到臨界凝結濃度時， $M/A$  與  $2a\kappa_{\text{crit}}$  可近似為線性的關係：

$$\frac{12M}{A} \approx 1.2684(2a\kappa_{\text{crit}}) - 10.7766 \quad (3-85)$$

求得  $\kappa_{\text{crit}}$  的值，便能夠利用  $\kappa$  的定義求取對應的電解質濃度。 $\kappa$  的定義為

$$\kappa = \left( \frac{2e^2 I}{\epsilon_r \epsilon_0 kT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3-89)$$

其中  $e$  為一個質子的電量， $I$  為離子強度 (ionic strength)。在我們的計算中，(3-85) 式在  $M/A = 2.5 \sim 10$  的情況中是適用的。我們以數值方法求得的臨界凝結濃度作為確切值，利用 (3-85) 式求得的臨界凝結濃度作為估計值。當  $M/A = 2.5 \sim 10$  時，確切值與估計值兩者的誤差為 11.24%~ 28.32%。(3-85) 式的誤差估計只能說在數量級上沒有問題，若要求取精確的數值仍需要利用數值方法。

另外我們也利用作圖法求取臨界凝結濃度。在穩定比曲線中，高電解質濃度時穩定比曲線呈現水平，而隨著電解質濃度降低，穩定比則呈現一段線性的爬升。作圖法便是將穩定比曲線中水平區以及線性區做外插，得到的交點便對應臨界凝結濃度。做圖法相當便利，得到穩定比曲線後即使用人工工作圖也可求得。只是作圖法所求得的臨界凝結濃度總是會低估；而比起 (3-85) 式所求得的結果，作圖法的誤差也較大。

## 參考文獻

1. G. H. Weiss, *Adv. Chem. Phys.* **13**, 1 (1967).
2. J. S. Chen and W. Y. Chang, *J. Chin. Chem. Soc.* **49**, 731 (2002).
3. 陳振興, 「以本徵值處理薄膜擴散」, 行政院國家科學委員會, NSC 94-2113-M-009-015, 民國九十六年。
4. D. Zwillinger, *Handbook of Differential Equations* (Academic Press, San Diego, 1989), p.59.
5. C. E. Pearson, *Handbook of Applied Mathematics: Selected Results and Methods*, 2<sup>nd</sup> ed. (Van Nostrand Reinhold, New York, 1990), p.319.
6. G. Birkhoff and G. C. Rota, *Ordinary Differential Equations*, 4<sup>th</sup> ed. (John Wiley & Sons, Singapore, 1989), p. 320.
7. H. L. Frisch and C. C. Carlier, *J. Chem. Phys.* **54**, 4326 (1971).
8. J. S. Chen and W. Y. Chang, *J. Chem. Phys.* **106**, 8022 (1997).
9. George B. Arfken and Hans J. Weber, *Mathematical Methods for Physicists*, 4th ed (Academic Press, San Diego, 1995), pp.446-450.