

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

以平均首度穿越時間研究膠體穩定性 Colloid Stability Studied by Mean First Passage Times

計畫編號：NSC 87-2113-M-009-001

執行期限：86年8月1日至87年7月31日

主持人：陳振興 國立交通大學應用化學系

一、中文摘要

本計畫的目的在於使用平均首度通過時間 (mean first passage time, T_r) 的概念來描述膠體的穩定性，並與 stability ratio (W) 比較。

關鍵詞：膠體穩定性，DLVO 理論，平均首度穿越時間

Abstract

The task of this project is to study the colloidal stability under the context of the DLVO theory by the concept of mean first passage time and compare with the results obtained from the usually used stability ratio.

Keywords: Colloid Stability, DLVO Theory, Mean First Passage Times

二、緣由與目的

膠體粒子分散於介質本為熱力不穩定態，終會藉由擴散而聚結，只是經過的時間長短而已。其現象表現於日常生活上的如：甜豆漿加醬油、醋後變成鹹豆漿；牛奶放久後上面有一層浮油脂；及海水與河水交接處的三角洲有大量來自於上游河川泥沙的沈積¹。

根據 DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek) 理論²，膠體之間有兩種位能存在，一為 van der Waals 作用能，一為源自於電雙層靜電作用的斥力位能，而此斥力位能又與介質中電解質離子強度，介電係數及膠體的表面電位有關。總而言之，膠粒分子的擴散是在位能場之下進行的。

最早利用擴散理論研究膠體的穩定性的是 Fuchs³，他認為達到穩態時的擴散通量愈大則膠體的穩定性愈小，從而提出一個穩定比 (stability ratio), W ，的參數

$$W = 2a \int_{2a}^{\infty} \frac{\exp[V_T(r)/kT]}{r^2} dr \quad (1)$$

作為膠粒穩定性的判斷，其中 a 為膠體的半徑， $V_T(r)$ 為膠體間的位能， k 為波茲曼常數， T 為絕對溫度。

Overbeek⁴ 檢視了膠粒系統的混濁度 (turbidity)， E ，如 AgI ， Ag_2S 膠體粒子在不同的電解質中 E 隨時間的改變，發現 $(dE/dt)_{t \rightarrow 0}$ 與 W 成反比，因而加強了 Fuchs 的理論。直到最近，膠體穩定性的研究遵循著這條路徑。

我們有不同的看法：在觀念上，膠體的穩定性應該已分散狀態能夠維持多久來決定，也就是以分散到聚結過程的誘導時間 (induction time) 來決定。換成隨機過程的語言，即是平均首度通過時間⁵⁻⁷。然而是何種邊界的平均首度通過時間呢？我們認為在分散態的一端是反射的 (reflective)，因為在分散態只能往聚集態方向進行，然而在聚集態的一端是吸收的 (absorbing)，因為我們假設兩個膠粒一碰撞就聚集在一起了。

三、結果與討論

(一) 位能表示式

膠體表面電位較小，即 $\psi < \frac{25}{z} \text{ mV}$ ，斥力位

能 V_R 可表示成^{8,9}，當 $\kappa a > 10$

$$V_R = 2\pi\epsilon a \psi^2 \ln \{1 + \exp(-\kappa H_o)\} \quad (2a)$$

當 $\kappa a \geq 5$

$$V_R = \frac{4\pi\epsilon a \psi^2 (d-a)}{d} \ln \left\{ 1 + \frac{a}{(d-a)} \exp(-\kappa H_o) \right\} \quad (2b)$$

其中 d 為兩膠體中心的距離； a 為膠體的半徑； $H_o = d - 2a$ ； ϵ 為水的介電常數； ψ 為膠體表面電位； κ 為 Debye-Hückel 常數，(本文只考慮陰陽離子的價數 z ： z 的系統)。

而膠體表面電位較大，即 $\psi > \frac{25}{z} \text{ mV}$ ，當 $\kappa a > 3$ 時，

斥力位能 V_R 可表示成⁸

$$V_R = \frac{a}{z^2} L(Z, \kappa H_o) \quad (2c)$$

其中 $Z = \frac{ze\psi}{kT}$ ， L 的單位為 10^{-7} ergs/cm 。在不同 Z

時， κH_0 與 L 的關係，我們利用下面的數學形式來描述

當 $Z = 2$

$$L = \exp[2.02681 - 0.881944 \times \kappa H_0 - 0.0257656 \times (\kappa H_0)^2]$$

當 $Z = 3$

$$L = \exp[2.76729 - 0.979338 \times \kappa H_0 + 0.00455125 \times (\kappa H_0)^2]$$

當 $Z = 4$

$$L = \exp[3.25795 - 1.12159 \times \kappa H_0 + 0.0392934 \times (\kappa H_0)^2]$$

另一方面，引力位能 V_A 為⁸

$$V_A = -\frac{A}{6} \left[\frac{2}{s^2 - 4} + \frac{2}{s^2} + \ln\left(\frac{s^2 - 4}{s^2}\right) \right] \quad (3)$$

其中 A 為 Hamaker 常數； $s = d/a$ 。因此總位能 V_T 為

$$V_T = V_A + V_R \quad (4)$$

在 25°C 時¹

$$\kappa^2 = (2000F^2 / \varepsilon RT) I \quad (5)$$

其中 F 為 Faraday's 常數， I 為 ionic strength， κ 可簡化成¹

$$\kappa = 3.288 \times z \times \sqrt{M} \quad (1/\text{nm}) \quad (6)$$

其中 M 為電解質濃度 (mol/L)。

(二) 擴散方程式

膠體的運動行為可利用擴散方程式來描述，其方程式為¹⁰

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(r, t) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} D(r) K(r) r^2 \frac{\partial}{\partial r} \frac{\rho(r, t)}{K(r)} \quad (7)$$

其中 $D(r)$ 為擴散係數， $K(r)$ 為分配係數。擴散係數可利用 Stokes's law 求得，假設擴散係數不隨位置變化，令 $D(r) = D$ ，其值為¹¹

$$D = \frac{kT}{6\pi a \eta} \quad (8)$$

η 為溶劑的黏度 (25°C 水的黏度為 8.937 poise)

¹¹；分配係數 $K(r)$ 與總位能 $V_T(r)$ 的關係為¹⁰

$$K(r) = \exp(-V_T(r) / kT) \quad (9)$$

(三) 平均首度通過時間

我們以膠體質量中心來描述的膠體運動情形，為了方便計算，將一膠體保持不動，只考慮另一膠體擴散的行為，因此擴散係數需乘以 2 倍¹。假設膠體均勻的分散溶液中，膠體間的距離為 R ，我們取 A 和 B 兩膠體為一組，假設 A 膠體的質量中心保持在 $x=0$ 位置， A 和 B 兩膠體接近最短距離為 $2a$ ，此位置定為上游，以 u 表示；剛開始時， B 膠體在 $x=R$ 位置，此位置定為下游，以 d 表示。當 B 膠體擴散到上游時，馬上與 A 膠體結合在一起，可視為 B 膠體在 $x=2a$ 位置的濃度為 0，此位置為吸收性的邊界條件 (absorbing boundary)；因我們只考慮 A 和 B 兩膠體擴散的行為，當 B 膠體在下游位置只能向左運動，不能向右運動，因此 $x=R$ 位置為反射性的邊界條件 (reflective boundary)。

我們使用 Siegel¹² 矩陣傳輸來描述 B 膠體擴散的行為，因分配係數 K 隨位置變化，所以這是一非均質的擴散。我們將擴散範圍分成 n 個小區域，每一區域可視為均質系統， K_i 、 h_i 與 $T^{(i)}(s)$ 分別為第個 i 區域的分配係數、距離及傳輸矩陣。 $T^{(i)}(s)$ 的形式為

$$T^{(i)}(s) = \begin{bmatrix} \cosh(qh_i) & -\frac{\sinh(qh_i)}{Dq\tilde{K}_i} \\ -Dq\tilde{K}_i \sinh(qh_i) & \cosh(qh_i) \end{bmatrix} \quad (10)$$

其中 $\tilde{K}_i = K_i r^2$ ； $q = \sqrt{s/D}$ 。因我們只考慮一粒 B 膠體運動的情形，故可將 B 膠體視為 Dirac delta-function 的形式，剛開始時， B 膠體放在對第 n 區域，此擴散過程的矩陣傳輸表示為¹³

$$\begin{bmatrix} \hat{a}_u(s) \\ \hat{j}_u(s) \end{bmatrix} = T(s) \begin{bmatrix} \hat{a}_u(s) \\ \hat{j}_u(s) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \\ = \begin{bmatrix} T_{11}(s) & T_{12}(s) \\ T_{21}(s) & T_{22}(s) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{a}_u(s) \\ \hat{j}_u(s) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (11)$$

其中 $\hat{a}_x(s)$ 和 $\hat{j}_x(s)$ 為活性 $a_x(t)$ 和通量 $J_x(t)$ 之 Laplace 變換式， $x=u$ 代表上游， $x=d$ 代表下游。 $T(s)$ 是整個範圍的傳輸矩陣 $T(s) = T^{(n)}(s)T^{(n-1)}(s)\dots T^{(1)}(s)$ ； $T_{ij}(s)$ 是 $T(s)$ 的矩陣元素。因上游活性 $\hat{a}_u(s) = 0$ ，下游通量 $\hat{j}_d(s) = 0$ ，將兩條件代入 (11) 式，可得到

$$\hat{j}_u(s) = -\frac{1}{T_{22}(s)} \quad (12)$$

B 膠體擴散到上游的通量，可視為 **A** 與 **B** 兩膠體凝聚過程之或然率分佈，因此平均凝聚時間 (\bar{t}) 稱為平均首度通過時間 (mean first passage time)⁵⁻⁷，其值為

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} -tJ_u(t)dt}{\int_0^{\infty} -J_u(t)dt} = -\lim_{s \rightarrow 0} \frac{\frac{d}{ds}\hat{j}_u(s)}{\hat{j}_u(s)} \quad (13)$$

由 (12) 與 (13) 兩式，可得到

$$\bar{t} = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\frac{d}{ds}T_{22}(s)}{T_{22}(s)} = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d}{ds}T_{22}(s) \quad (14)$$

$T_{22}(0) = 1$ ，因 **B** 膠體在擴散過程中並沒有被反應掉。為了與 **W** 比較，有位能存在時之平均首度通過時間以 \bar{t}_f 表示，無位能時之平均首度通過時間以 \bar{t}_s 表示，將 \bar{t}_s 當作參考值， Tr 為相對的平均首度通過時間，其值為

$$\text{Tr} = \frac{\bar{t}_f}{\bar{t}_s} \quad (15)$$

(四) 穩定比

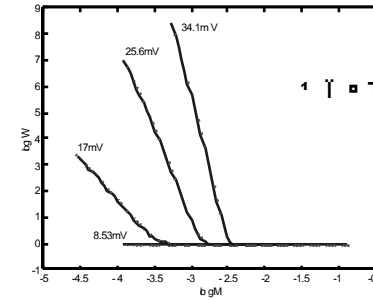
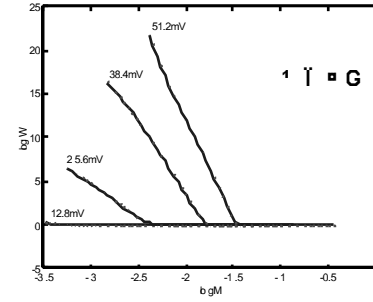
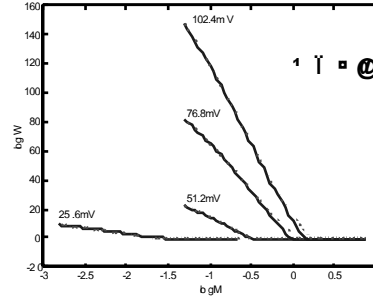
由於膠體分散時的距離為 **R**，並非無限遠，因此 (1) 式需改寫成^{1,9}

$$\text{W} = \frac{\int_{2a}^R \frac{\exp(-V_T/kT)}{r^2} dr}{\int_{2a}^R \frac{1}{r^2} dr} = \frac{\int_{2a}^R \frac{1}{K(r)r^2} dr}{\int_{2a}^R \frac{1}{r^2} dr} \quad (16)$$

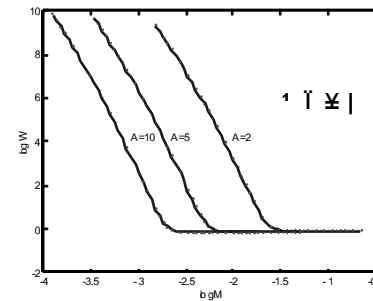
(五) 討論與結論

現在，我們討論 $a = 100 \text{ nm}$ ， $T = 298\text{K}$ ， $R = 1200 \text{ nm}$ ，即 $0 < H_o < 1000 \text{ nm}$ 情形下，比較由 (15) 與 (16) 式所得到的結果

1. 圖(一)–圖(三)為 $A = 2 \times 10^{-20} J$ 在 z 分別為 1, 2, 3 之下，對於不同表面電位， $\log W$ (實線表示) 與 $\log \text{Tr}$ (虛線表示) 對 $\log M$ 作圖。我們可發現，雖然在較高表面電位，相同 $\log M$ 之下， $\log W$ 與 $\log \text{Tr}$ 有一些不同，但大致而言，兩者的趨勢很接近。另一方面，我們可看出，表面電位越高膠體越穩定。



2. 圖(四)為 $z = 1$ ，**A** 分別為 $2 \times 10^{-20} J$ ， $5 \times 10^{-20} J$ ， $10 \times 10^{-20} J$ ，在不同表面電位之下， $\log W$ (實線表示) 與 $\log \text{Tr}$ (虛線表示) 對 $\log M$ 作圖。我們可看出，表面電位較小時，在相同 $\log M$ 之下， $\log W$ 與 $\log \text{Tr}$ 較一致。另一方面，**A** 越小時，膠體越穩定。



三、計畫結果自評

除了在 $z = 1$ ，高表面電位 ($> 75 \text{ mV}$) 電解質濃度在 ccc (critical coagulation concentration) 附近外 (見圖一)，穩定比及平均首度通過時間量度膠體穩定

性都相當接近。

四、參考文獻

1. R. J. Hunter, *Foundations of Colloid Science* (Clarendon Press, Oxford, Vol. 1, 1989).
2. E. Verwey and J. Th. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids* (Elsevier, Amsterdam, 1948).
3. N. A. Fuchs, *Z. Physik.* **89**, 736 (1934).
4. H. Reerink and J. Th. G. Overbeek, *Trans. Faraday Soc.* **18**, 74 (1954).
5. G. H. Weiss, *Adv. Chem. Phys.* **13**, 1 (1967).
6. N. G. von Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry* (North-Holland, Amsterdam, 1981).
7. A. Szabo, K. Schulten and Z. Schulten, *J. Chem. Phys.* **72**, 4350 (1980).
8. J. Th. G. Overbeek, in *Colloid Science*, ed. by H. R. Kruyt, (Elsevier, Amsterdam, Vol. 1, p. 270, 1952).
9. L. N. McCartney and S. Levine, *J. Colloid Interface Sci.* **30**, 345 (1969)
10. J. M. Deutch, *J. Chem. Phys.* **73**, 4700 (1980).
11. J. H. Noggle, *Physical Chemistry* (Scott, Boston, 1989).
12. R. A. Siegel, *J. Phys. Chem.* **95**, 2556 (1991).
13. J. S. Chen and W. Y. Chang, *J. Chem. Phys.* **106**, 8022 (1997).
14. R. M. Barrer, *Diffusion in and through Solids* (Cambridge Univ. Press, 1951).
15. J. Crank, *The Mathematics of Diffusion* (Clarendon Press, Oxford, 1975).
16. J. S. Chen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90**, 2765 (1994).
17. W. G. Shi and J. S. Chen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **91**, 469 (1994).