

國立交通大學

應用化學系

碩士論文

以分子動力學研究高分子溶液之結構性質與奈米噴

流行為

Studies on the behavior of nanojet and structure properties of
polymer solution by molecular dynamics simulation

研究生：洪健超

指導教授：吳建興

張榮語

中華民國九十七年七月

以分子動力學研究高分子溶液之結構性質與奈米噴流行為

Studies on the behavior of nanojet flow and structure properties of polymer
solution by molecular dynamics simulation

研究生：洪健超

Student : Chien-Chao Hung

指導教授：吳建興

Advisor : Jiann-Shing Wu

張榮語

Rong-Yu Chang

國立交通大學

應用化學系

碩士論文



Submitted to Department of Applied Chemistry

College of Science

National Chiao Tung University

For the Degree of Master

in

Applied Chemistry

July 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年七月

以分子動力學研究高分子溶液之結構性質與奈米噴流行為

學生：洪健超

指導教授：吳建興

張榮語

國立交通大學應用化學系

摘 要

軟性電子具有可塑性、重量輕、耐衝擊等優點，潛藏龐大的商機。製程上透過噴印技術將導電性材料「印刷」於基材上，因此微尺度的噴墨列印製程技術受到各界的重視。此外印刷製程也可以運用於電子元件構裝上，倘若能達到奈米尺度的噴印，電子元件的發展也將進入一個新的次元。本文藉由分子動力學模擬研究高分子溶液奈米噴流技術，透過不同的操作條件觀察噴流過程，選用的高分子噴流材料為聚氧乙烯溶液，採用 EA model 進行模擬，透過結構簡單、應用甚廣的水溶性聚氧乙烯幫助瞭解高分子溶液的噴流過程。金屬勢能則選擇 Morse potential 來使用，水分子則使用 Simple point-charge (SPC/Fw) model 進行模擬，相較於其他水分子模型，由於在性質方面的再現性與實驗結果相當一致，同時是水分子模型中最簡單的三質心點類型，擁有較佳的計算效率，適合運用在大尺度的加工模擬的研究。

研究的過程分為二個階段：建立高分子溶液，討論溶液結構並驗證模擬之程式的正確性；隨後選用合適的金原子建立噴嘴，建立噴流裝置模型；本研究著重於驅動力的影響，研究不同的推擠溶液的的速度對噴流之行為造成的影響。

Investigate behavior of nanojet and structure properties of polymer solution by molecular dynamics simulation

student : Chien – Chao Hung

Advisors : Jiann-Shing Wu
Rong-Yu Chang

Institute of Applied Chemistry
National Chiao Tung University

Abstract

Duo to plasticity, light weight, impact resistance and other advantages, flexible electronics have the huge potential business opportunities .Micro scale jet printing technology will play an important role since the conductive material can be printed on a substrate via this printing process .In addition , the printing process can also be applied to the packaging of electronic components. If the jet printing process can achieve nanometer scale, the development of electronic components will also enter a new territory .In this study a nano-jet printing technology with a polymer solution as a printing material was investigated using molecular dynamics and then observed the jet printing process by varying the operating conditions. Due to its simple structure and wide usage, the polyethylene oxide was utilized as a printing material to simulate and to understand the jet printing process, using explicit atoms model (EA) .Morse potential was chose to represent a potential model for the metal with regards to the water molecule. Simple point-charge (SPC/Fw) model was used to be a potential model, due to the reproducibility and consistency in the experimental

results for the properties of water. Meanwhile, this SPC/Fw model is the simplest three-sites model which possesses better computational efficiency, consequently leading to be suitably applied to the investigation for the large scale processing simulation.

The process of this study was divided into two steps. The first step was establish the polymer solution and then discussed the structure solution and identifies the correctness of the simulation program. Second step was to choose a proper metal atom to construct a nozzle and to establish a model for the system of jet flow. Finally, this study aimed to investigate the effect of driving force and to study the effect of plunger speed on the behavior of jet flow.



誌謝

兩年的碩士生活讓學生學習到許多東西也成長不少，當然也少不了長期的日夜顛倒的生活以及連日的熬夜，讓整個身體變的很差。

在學習的過程中，感謝吳建興老師的指導，在教學的過程中十分用心、內容詳盡（至少比某些人來的好）。同時受教於清華大學張榮語教授，賴於老師的教導與指引讓論文編寫的過程更加的順利、完成度更佳，由衷感謝。

感謝學長、姊們在程式及相關理論的指導，雖然我覺得八成好像都是在自學。同學煜智、長福是這兩年中最重要的小伙伴，不論是休閒育樂、學業或研究的討論等，總是一起努力渡過。尤其是長福同學，因為實在太神了，總是受到他的幫忙與指點，實在慶興能做為他的同學，不過也因為同期有高手的存在讓自己壓力很大。另外，也感謝各位學弟們，總是提供趣事，讓研究的過程不再沉悶艱辛。

同時也要感謝在交通大學的兩位同學及學弟們，多虧小童童經常陪我看日出，老人沒事請吃飯，讓兩年的學習生活多采多姿。

最後，也要感謝我的父母及家人對我的支持與幫助，希望他們永保健康，也祝福所有人未來一路順利。

目錄

摘要	i
Abstract	ii
誌謝	iv
目錄	v
圖目錄	viii
表目錄	xi
符號說明	xii
1. 緒論	1
2. 研究背景與目的	2
2.1. 研究背景	2
2.2. 軟性電子與噴墨印刷製程	3
2.2.1. 軟性電子	3
2.3. 噴墨技術	6
2.4. 研究動機與目的	9
3. 文獻回顧	11
3.1. 水分子勢能模型	11
3.2. 高分子與高分子溶液	16
3.3. 奈米噴流	18
4. 研究方法	24
4.1. 分子動力學理論	24
4.2. 勢能模型	24
4.2.1. 水分子勢能模型	25
4.2.2. 聚氧乙烯勢能	26
4.2.3. 金屬勢能	27
4.2.4. 其他分子間勢能	27

4.3.	初始化位置及速度	32
4.4.	系統類型與控制	33
4.4.1.	系統體積控制.....	33
4.4.2.	系統控溫.....	34
4.5.	數值演算法	36
4.6.	加速計算方法	38
4.6.1.	牛頓第三運動定律.....	38
4.6.2.	分子勢能截斷法.....	38
4.6.3.	鄰近列表法.....	41
4.6.4.	Cell-linking method	42
4.6.5.	列表勢能法 (tabulated potential method).....	43
4.7.	long-range interaction.....	44
4.7.1.	Ewald sum.....	45
4.8.	性質計算	48
4.8.1.	溫度.....	48
4.8.2.	壓力.....	48
4.8.3.	徑向分佈函數.....	49
5.	模擬系統.....	50
5.1.	水與聚氧乙烯水溶液塊材系統	50
5.2.	高分子溶液噴流系統	54
6.	結果與討論.....	57
6.1.	塊材水溶液結構性質	57
6.1.1.	平衡鍵長與分子結構.....	57
6.1.2.	平衡鍵角與分子結構.....	58
6.1.3.	SPC/Fw 勢能模型之分子結構.....	58
6.2.	高分子溶液結構性質	64
6.2.1.	溶液中 1,2-二甲氧基乙烷與水分子結構.....	64

6.2.2. 溶液中水結構.....	65
6.3. 高分子溶液噴流特性	68
6.3.1. 噴流模擬擠出現象.....	69
6.3.2. 液滴自然斷裂與飛行現象	89
6.3.3. 噴流過程中高分子之結構性質	93
7. 結論與未來展望.....	96
參考文獻.....	98



圖目錄

圖 2-1 軟性電子紙的優勢分析 ⁵	4
圖 2-2 富士通發展之軟性電子看板 ⁶	5
圖 2-3 富士通發展之電子閱讀書，展現其輕量化的特色 ⁶	5
圖 2-4 富士通軟性電子商品型錄 ⁶	5
圖 2-5 噴墨印表機技術之分類圖 ⁷	7
圖 2-6 熱泡式頂噴型噴墨技術示意圖 ⁷	8
圖 2-7 壓電式推擠型噴墨示意圖 ⁷	8
圖 3-1 液柱斷離過程圖 ⁴⁹	18
圖 3-2 液柱斷離過程圖 (Kawano) ⁵⁰	19
圖 3-3 奈米噴流過程圖 ¹⁰	20
圖 3-4 液體噴流預測情形 ¹⁰	20
圖 3-5 雷射熔射法 ⁵¹	21
圖 3-6 奈米噴嘴陣列 ⁵³	21
圖 3-7 Argon 於基材之噴流塗佈情形及傾斜噴嘴之塗佈情形	22
圖 3-8 不同形狀之噴嘴示意圖 ¹⁵	23
圖 4-1 勢能 Lennard-Jones 12-6 shifted potential 示意圖	39
圖 4-2 使用 Switch function 之 Spohr 勢能示意圖 ⁵⁷	40
圖 4-3 鄰近列表法示意圖	41
圖 4-4 Cell-Linking 法示意圖	42
圖 4-5 Complementary error function 列表勢能示意圖	43
圖 4-6 比較庫侖力與 Lennard-Jones 勢能降低至零的程度	45
圖 4-7 系統鏡像延伸後所建立的球形系統	46
圖 5-1 216 個水分子(H ₂ O)之平衡態熱力學系統三維示意圖	51
圖 5-2 45 條 1, 2-二甲氧基乙烷 (DME) 及 200 顆水分子 ($X_{DME} = 0.18$) 之平衡態熱力學系統三維示意	51

圖 5-3 塊材性質模擬流程圖	53
圖 5-4 嘴口收縮角度為 135° ，以金原子為材料所建立的噴嘴示意圖	54
圖 5-5 嘴模型幾何示意圖	55
圖 5-6 奈米噴流模擬流程圖	56
圖 6-1 水分子 256 顆於不同平衡鍵長設定，氧-氧原子徑向分佈函數.....	59
圖 6-2 文獻 18 中水分子與不同平衡鍵長之氧-氧原子徑向分佈函數.....	59
圖 6-3 水分子 216 顆於不同平衡鍵長設定，氧-氫原子徑向分佈函數.....	60
圖 6-4 文獻 18 中水分子與不同平衡鍵長之氧-氫原子徑向分佈函數.....	60
圖 6-5 水分子 216 顆於不同平衡鍵角設定，氧-氧原子徑向分佈函數.....	61
圖 6-6 文獻 18 中水分子與不同平衡鍵角之氧-氧原子徑向分佈函數.....	61
圖 6-7 水分子 216 顆 SPC/Fw model 徑向分佈函數.....	62
圖 6-8 文獻 18 中比較實驗結果與 SPC/Fw model 的徑向分佈函數.....	63
圖 6-9 DME 水溶液 $O_{DME}-O_{Water}$ 及 $O_{DME}-H_{Water}$ 的徑向分佈函數	66
圖 6-10 文獻 46 中 DME 水溶液的徑向分佈函數	66
圖 6-11 DME 水溶液於 318 K。分別為 DME 莫耳分率(X_{DME})0.18 及 0.72 的 局部(local)與塊狀(bulk)水溶液密度比值	67
圖 6-12 文獻 46 中，DME 莫耳分率(X_{DME})為 0.18 及 0.72 的局部(local)與塊 狀(bulk)水溶液密度比值	67
圖 6-13 不同推板位置示意圖	68
圖 6-14 推擠速度 40 m/s 聚氧乙烯水溶液噴流過程圖	71
圖 6-15 推擠速度 80 m/s 聚氧乙烯水溶液噴流過程圖	72
圖 6-16 推擠速度 120 m/s 聚氧乙烯水溶液噴流過程圖	73
圖 6-17 推擠速度 160 m/s 聚氧乙烯水溶液噴流過程圖	74
圖 6-18 推擠速度 200 m/s 聚氧乙烯水溶液噴流過程圖	75
圖 6-19 不同推擠速度於 6/8 推板位置之二維密度分佈圖	77
圖 6-20 不同推擠速度於 5/8 之二維密度分佈圖呈現分層現象.....	78
圖 6-21 不同推擠速度於 5/8 之二維壓力分佈圖呈現分層現象.....	79

圖 6-22 噴嘴區域幾何示意圖	80
圖 6-23 不同推擠速度在 5/8 推板位置之密度與軸向座標關係圖	80
圖 6-24 不同推擠速度在 5/8 推板位置之壓力與軸向座標關係圖	81
圖 6-25 推擠速度 40 m/s 在不同推板位置之密度與 Z 軸關係圖	82
圖 6-26 推擠速度 80 m/s 在不同推板位置之密度與 Z 軸關係圖	82
圖 6-27 推擠速度 120 m/s 在不同推板位置之密度與 Z 軸關係圖	83
圖 6-28 推擠速度 40 m/s 在不同推板位置之壓力與 Z 軸關係圖	83
圖 6-29 推擠速度 80 m/s 在不同推板位置之壓力與 Z 軸關係圖	84
圖 6-30 推擠速度 120 m/s 在不同推板位置之壓力與 Z 軸關係圖	84
圖 6-31 不同推擠速度之質量通量與時間關係圖	85
圖 6-32 不同推擠速度在 5/8 推板位置之溫度與軸向座標關係圖	86
圖 6-33 推擠速度 40 m/s 在不同推板位置之溫度與 Z 軸關係圖	86
圖 6-34 推擠速度 80 m/s 在不同推板位置之溫度與 Z 軸關係圖	87
圖 6-35 推擠速度 120 m/s 在不同推板位置之溫度與 Z 軸關係圖	87
圖 6-36 不同推擠速度於 5/8 之二維溫度分佈圖呈現分層現象	88
圖 6-37 推擠速度 40 m/s 於溶液用盡後噴流自然飛行過程圖	90
圖 6-38 推擠速度 80 m/s 於溶液用盡後噴流自然飛行過程圖	91
圖 6-39 推擠速度 120 m/s 於溶液用盡後噴流自然飛行過程圖	92
圖 6-40 推擠速度 80 m/s 不同區域與迴旋半徑及末端-末端距離關係圖 ...	93
圖 6-41 不同推擠速度於不同區域與迴旋半徑關係圖	95
圖 6-42 不同推擠速度於不同區域與末端-末端距離關係圖	95

表目錄

表 3.1 數種水分子勢能計算塊狀水溶液之性質 ¹⁸	15
表 4.1 SPC/Fw model 勢能參數表 ¹⁸	29
表 4.2 Poly (ethylene oxide) 與 1,2-dimethoxyethane 勢能參數表 ^{42, 43}	30
表 4.3 Au 相關勢能及參數 ⁵⁶	31
表 4.4 Polyethylene – Water 勢能參數表 ⁴⁶	31
表 4.5 三~五階 Gear Predict-Corrector Algorithm 參數	37
表 5.1 研究塊材水溶液性質之系統操作條件	52
表 5.2 研究塊材 DME 水溶液性質之系統操作條件	52



符號說明

U_{bond} : 分子鏈拉伸勢能	L : 系統邊長
U_{bend} : 分子鏈彎曲勢能	T_a : 控溫系統真實溫度
r_{OH} : 分子鍵長	T_d : 控溫系統設定溫度
r_{OH}^0 : 分子平衡鍵長	ζ : 摩擦係數
$\theta_{\angle HOH}$: 分子鍵角	g : 系統自由度
$\theta_{\angle HOH}^0$: 分子平衡鍵角	Q : 溫控質量
U^{inter} : 分子間勢能	τ : 特徵時間
U^{intra} : 分子內勢能	U_s : 平移勢能(shifted potential)
ϵ, σ : Lennard-Jones 12-6 勢能參數	r_c : 截斷半徑
q_i : i 粒子部分電符 (partial charge)	ϵ_o : 介電常數
a_k : 雙面角勢能參數	ϵ_s : 相對介電常數
ϕ : 雙面角角度	\mathbf{n} : 實部空間向量
A_{ij}, B_{ij}, C_{ij} : Lennard-Jones exp-6 勢能參數	\mathbf{k} : 虛部空間向量
	k_B : 波茲曼常數
D : Morse potential 勢能參數	U_c : long-range 修正勢能
$S(r)$: 開關函數(Switch function) 勢能修正式	ρ : 密度
r_{on} : 開關函數開啟半徑	E_k : 動能
r_{off} : 開關函數關閉半徑	M : 統計之時間步進(time-steps)
m_i : i 粒子質量	
\mathbf{v}_i : i 粒子速度	
N : 系統總粒子數	
V : 系統體積	
T : 系統溫度	
E : 系統內能	

1. 緒論

著眼於奈米的特殊性質，因此奈米科技被廣泛 (nanotechnology) 的研究著，其所涵蓋的領域甚廣，從基礎科學橫跨至應用科學，包括物理、化學、材料、光電、生物及醫藥等¹。由於奈米科技的蓬勃發展，因而發展許多相關應用、技術並且產品化，所持有的價值與競爭力，對未來的發展一定是不可限量，因此奈米加工製成技術成為十分重要的課題。分子動力學模擬 (Molecular dynamics simulation) 提供了強大的功能，在奈米尺度之下，透過電腦模擬將能夠預測、解決許多未知的問題。

隨著科技的進步，奈米技術的知識已經建立了許多的應用技術，例如奈米結晶材料、奈米粉體、複合材料、塗佈及奈米纜線的相關技術，運用這些技術研發出許多應用產品。然而，不可忽視的是製程的重要性，在製造運用奈米技術的商品時，如何選擇最佳的加工方式並且深入瞭解使其最佳化，以達到快速量產、高良率及低成本等，是相當值得討論的方向。


奈米製程的模擬技術，其中奈米噴流加工製程 (Nanojet printing process) 或奈米噴墨列印製程 (Nano ink-jet printing process) 極具潛力，擁有許多的優點且應用範圍相當廣泛。因此，預計透過分子動力學模擬深入探討奈米噴流加工技術。

2. 研究背景與目的

2.1. 研究背景

目前全球工業發展趨向微縮化製程技術，奈米加工製程將取代現今的加工技術，以提高生效能與更優秀的奈米元件。然而，對於奈米尺度之下的知識與技術，仍然有許多不了解的問題及尚未發覺的現象，若要實際的產品化並且大量的生產製造，必然有許多的問題需要克服。

在微奈米尺度之下，電腦模擬成為十分有利的工具。其中分子動力學模擬在奈米材料及高分子材料之物性、化性及加工製程正快速的發展，其具有以下優點：

- 
1. 實際的實驗中往往需要價格十分昂貴的器材，電腦模擬具有相當低的成本。
 2. 奈米尺度的實驗不易測量，透過模擬的方式不但不受限於儀器、設備，甚至能突破實驗無法做到的操作件，彌補實驗不足的地方。
 3. 許多研究資料顯示，分子動力學模擬之結果與實驗觀察現象都能高度吻合^{2,3}，即便不能獲得精確值，在定性方面同樣能獲得良好的參考。
 4. 實驗的方式往往需要大量的時間、材料消耗以及人力，對於產品的開發、應用將會是個障礙，甚至可能延誤商機。

近年來電腦算速度與記憶體容量大家提昇，隨著電腦效能的提昇，分子動力學模擬將能夠越來越接近真實的奈米元件製程系統，甚至能夠解決任何的問題。

奈米材料所具有的性質與巨觀尺度下的特性截然不同，因而巨觀尺度

透過連續力學所建立的物理現象並不適用於該範圍，必需以微觀的角度包含分子、量子理論進行研究分析，才能掌握奈米科技的特性與實際的應用、製程。分子動力學便扮演著重要的角色，該技術已經廣泛的運用在多種領域的研究，如奈米高分子之流變學、奈米加工製程及奈米生物等領域。分子動力學能幫助奈米尺度下的研究，不但能估算奈米材料的性質甚至是掌握所有原子的動向，在製程方面也是十分有用的利器，提供製程的最佳化設計。

2.2. 軟性電子與噴墨印刷製程

在眾多奈米加工製程技術之中，奈米奈米噴墨列印製程技術為高潛力的奈米光電元件加工製程，尤其是以高分子為材料之光電元件，如奈米軟性電子薄膜、奈米光子材料、奈米金屬導線、奈米矽基材等等方面的奈米光電元件。



2.2.1. 軟性電子

光電元件中，尤其以軟性電子 (Flexible Electronics) 十分具有潛力。目前全球電子研發機構都在從事革命性的「軟性電子」研究，工研院電子所指出，2009 年全球軟性電子產值達 58 億美元，2012 年上看 235 億美元⁴。軟性電子技術可讓電子產品的應用領域進一步擴展，使電子產品具備輕薄短小、符合人因工程、便利穿戴、柔軟安全、可自由捲曲的特性，發展出適合行動的數位化多功能電子生活產品。

所謂的軟性電子從字面上解釋，即為對比於過去無法彎曲、型態固定的電子裝置，由於採用有機材料以及薄塑膠或金屬薄片為基材，讓電子元件具備可彎曲性，使設計上不再侷限於平面的環境中，可將軟性顯示器服貼在任何的曲面上。此外軟性顯示器所採用的顯示材料絕大部分具有雙穩

態的特性，在螢幕畫面不變時，是不耗電的，只有在更換螢幕時，才需要耗電，與目前平面顯示器需要一直耗電的狀況是不相同的，也正因為具有此特性，使得軟性顯示器的耗電量非常低，進而也減少了電池的更換頻率，且觀看角度不受限制，更重要的是可以透過噴墨印刷製程將導電材料佈設在可撓性基材上，採用低成本的卷對卷 (Roll to Roll) 方式來製作。

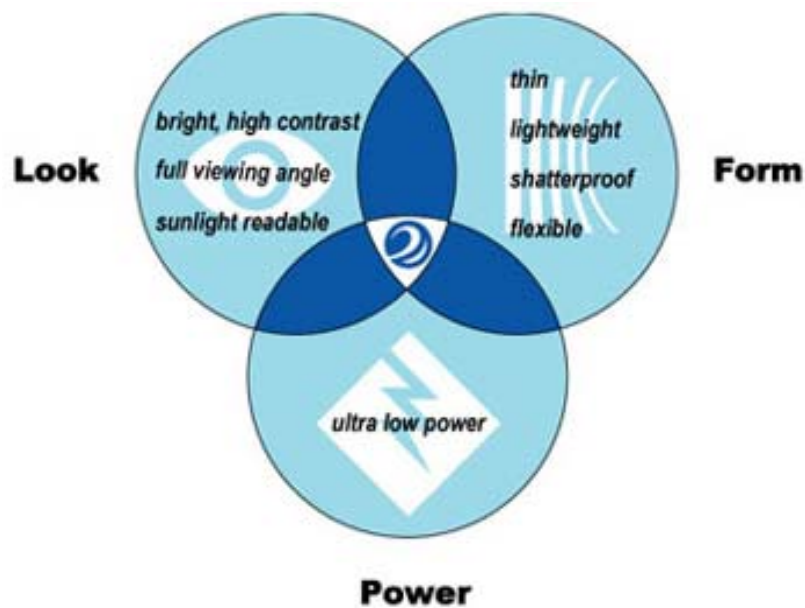


圖 2-1 軟性電子紙的優勢分析⁵

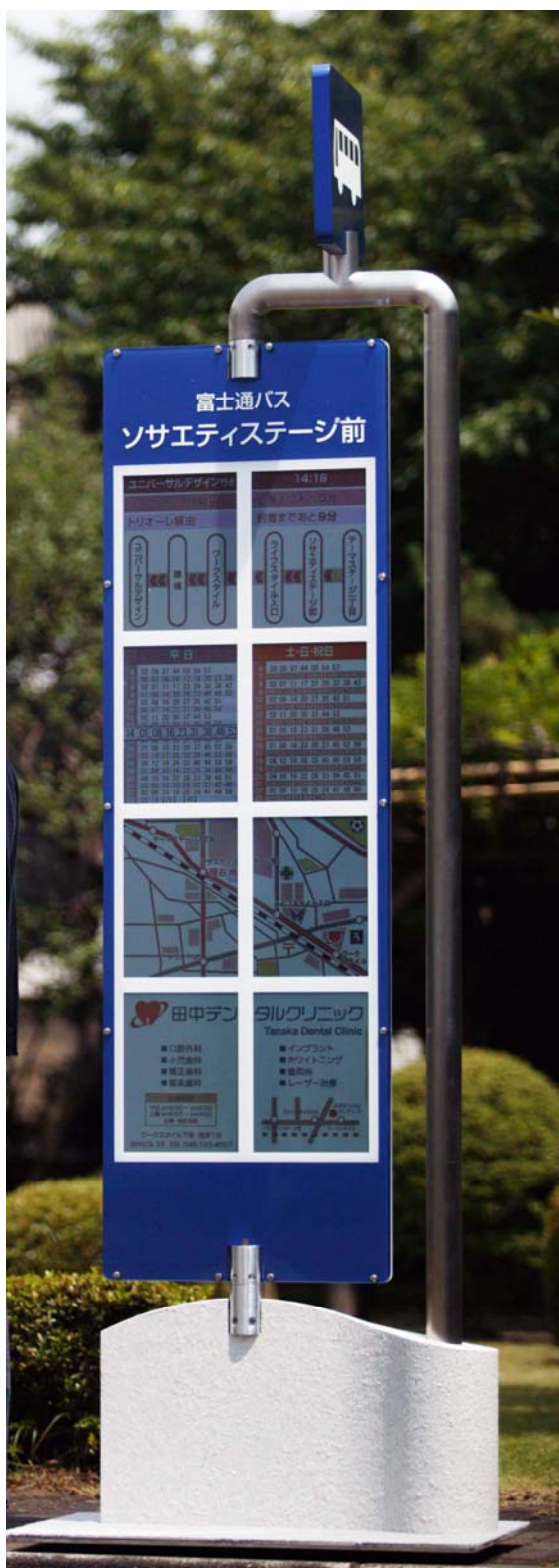


圖 2-2 富士通發展之軟性電子看板⁶

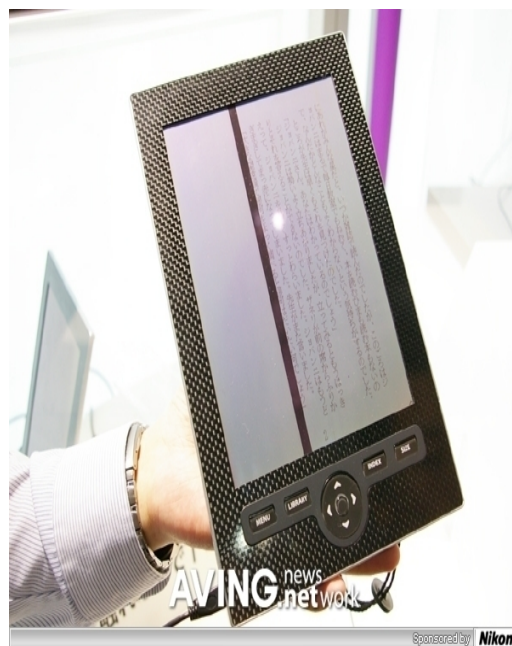


圖 2-3 富士通發展之電子閱讀書，展現其輕量化的特色⁶



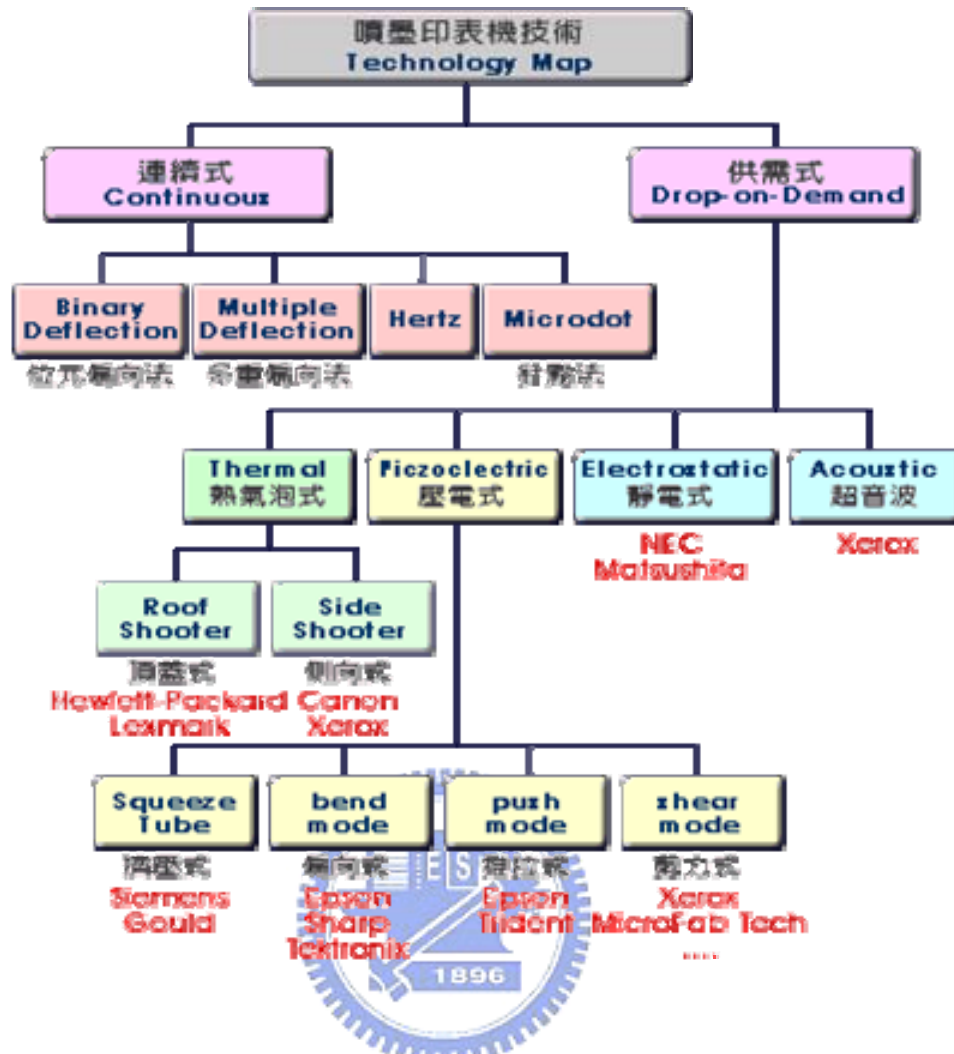
圖 2-4 富士通軟性電子商品型錄⁶

2.3. 噴墨技術

噴印加工製程的優點在於其為溶液加工製程(Solution process)、能精準控制液滴的量與位置、生產速度快速、成本較其他製程低廉、列印圖案可具有高解度、減少半導體微影製程的次數、不接觸加工表面、可列印較大面積的圖案(如使用陣列噴嘴系統)、可噴射多種流體材料、節省材料和少量多樣製作等方面，故受到工業界青睞。由於目前工業的製程技術僅到微米尺度，但隨著光電及其他產品的內部元件之微縮化的趨勢，因此微噴流列印技術勢必需將尺度推展到奈米等級的噴流列印技術。微奈米噴嘴噴頭的製造，可用雷射雕刻的方式，製作內部流道與噴嘴孔洞。

噴墨列印技術(或噴流加工技術)通常可分成兩類；連續式噴墨列印與供需式 (Drop-on-demand) 噴墨列印(又稱為間歇式與脈衝式噴墨列印)。在連續式噴墨系統中，壓力施加在噴嘴墨源上，使噴墨在離開噴嘴一定距離後斷成墨滴，墨滴形成後再通過控制器使之感應帶電，由偏轉電極使帶電墨滴偏轉，噴射到承印物(如基材)的指定位置，依照偏向方法的不同，可以分為位元偏向式 (Binary deflection) 和多重偏向式 (Multiple deflection)。其缺點為解析度較低與僅適用於低黏度的材料，多用於印製大型海報與廣告看材。

目前，噴流加工技術的主流是供需式噴墨列印系統，根據計算機指令間歇地將墨滴噴到承印物上，形成圖案。依照驅動機構的不同，分為熱泡式 (Thermal Bubble) 和壓電式 (Piezoelectric) 驅動兩大類。

圖 2-5 噴墨印表機技術之分類圖⁷

1. 熱泡式驅動技術

藉由一熱電阻(在幾微秒內即可迅速加熱達攝氏 350 到 450 度)，使水氣化產生微氣泡，因體積膨脹而將原來空間中的墨水擠出於噴孔外。

此時加熱片又迅速冷卻使氣泡破裂，原擠出於噴孔外的墨水受到氣泡破裂力量的牽引而形成墨滴，當墨滴噴出飛行至基材上時，便在基材上形成墨點。而墨水則透過連通噴墨區與儲墨區的流道持續流入補充，每噴出一個墨滴都是上述流程協同運作的結果。這種機構的噴墨速率每秒可達三千至八千滴，目前甚至可達一萬兩千滴，表示每秒鐘可完成數千至數萬次加熱、噴墨、供墨的循環動作⁷；熱泡式主要可分為頂噴型 (Roof-Shooter)

和側噴型 (Side-Shooter)。

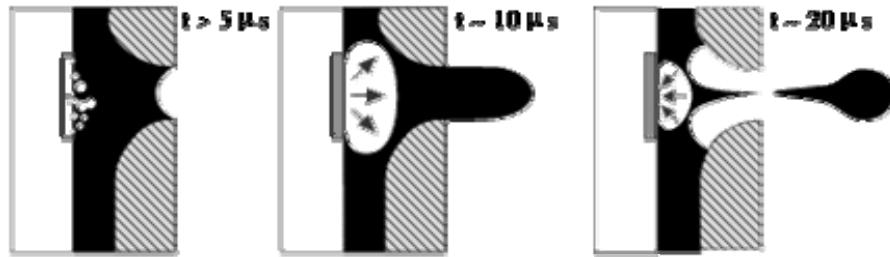


圖 2-6 熱泡式頂噴型噴墨技術示意圖⁷

2. 壓電式技術

為 EPSON 獨立開發的驅動技術，其關鍵在於晶體 (Piezoelectric Material) 的壓電特性 (晶體通電時會產生膨脹的現象)，以多層壓電波穩定的控制晶體上的電壓，使晶體準確產生膨脹將墨水噴出，所以墨點本身的產生速率、大小都可以精準地控制。最後，當通電停止時便將墨水拉回⁷。依不同壓電產生的形變機制，壓電式又可分為收縮管型 (Squeeze Tube Mode)、彎曲型 (Bend Mode)、推擠型 (Push Mode) 及剪切型 (Shear Mode)。

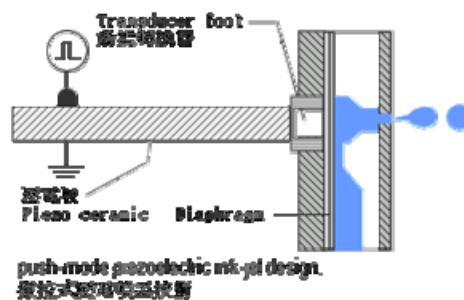


圖 2-7 壓電式推擠型噴墨示意圖⁷

由上面敘述可知，連續式與供需式噴流技術最大的不同在於液滴的帶電與否；前者利用液滴帶電的特性，控制液滴飛行位置。後者則以精確的

定位噴嘴系統，控制液滴飛行位置。目前，商業化技術只到微米尺度。若將來商業化技術擴展至奈米尺度。在奈米噴嘴噴頭的製造上^{8,9}，可用聚焦式離子束（Focused Ion-Beam）雕刻的方式，對矽材料製作內部的流道與噴嘴的孔洞，噴嘴可以小於到 100 nm，藉由對離子束的調整與控制，可得到理想的噴嘴幾何形狀。

隨著科技的進步，噴印製程也將朝向微縮化的方向發展，因此本研究計畫將建立一奈米尺度之噴流模型進行研究。另外，在實驗研究中也確實成功的在奈米尺度下進行噴印。

2.4. 研究動機與目的

目前與對奈米噴流加工技術相關的文獻僅止於學術上的研究，相關的電腦模擬技術也離商業化軟體一大段距離¹⁰⁻¹⁷，其開發與應用的潛力受到各方的重視。因此，研究目標藉由分子動力學模擬開發奈米噴流加工製程的軟體，建立下一世代之關鍵光電元件與圖案之設計基礎，並且建立奈米噴流的流體動力學之理論分析能力。

噴墨列印技術為非接觸式的隔空置樣方式，由於未與基材表面接觸，不會有針頭磨損、並可達高速均勻置樣之目的。另外，噴墨列印技術一般均是單一噴頭負責單一溶液，所以並無清洗、乾燥流程，無交叉汙染之虞；但也由於它不與基材接觸，所以在液滴移動期間會受到的環境影響變數較多，需作較多的參數控制。

預定模擬的系統擬對供需式噴流技術進行研究，須以下列各點作為評估的依據溶液從噴嘴噴出形成液滴的過程：需避免分子沾黏於噴嘴口表面¹⁰，影響液滴的形狀，甚至沾黏的分子會阻塞在噴嘴口，影響後續液滴的噴出。液滴飛行過程的運動過程包括：液滴的氣化、液滴的溢散、液滴產生

二次液滴斷裂 (Break-up)、各別液滴再團聚及液滴水平漂移。基本上，產生上述五項現象都是研究奈米噴墨列印製程中要避免的情形。最佳化的設計目標，是到達基材的液滴的大小一致，這些結果又會根據溶液分子本身的交互作用力(與溶液的配方有關)、金屬原子與溶液分子的交互作用力(與噴嘴材料的選擇有關)、加工條件與噴嘴幾何形狀等有關。

模擬上將假設系統處於真空狀態(目前，半導體製程也盡量使系統處於真空狀態，可避免材料的污染)。以上的工作的完成，必須在知道各分子在不同時間下的位置與速度等等數據，才能夠進行相關的分析，得到噴流的最佳化的操作條件。上述的數據都可由分子動力學模擬的結果獲得，因此分子動力學模擬與本研究的目的息息相關。



3. 文獻回顧

3.1. 水分子勢能模型

水是自然界最重要的溶劑，在化學及生物相關的領域也經常被使用¹⁸，因此水分子的性質及水分子對溶質之影響備受重視。

在分子動力學中，模擬結果之準確性主要根據是否能正確地描述分子微觀結構及正確的統計性質的勢能模擬，對於極性甚強的水分子而言，其氫鍵對於自身及溶質影響甚劇，因此提出數種不同的勢能模型。根據分子點(sites)數、是否為柔性模型及是否包含極化作用(polarization effect)可分為數類，常見的水分子模型有：

1. Three-sites model: SPC¹⁹, SPC/E²⁰, SPC/Flexible^{18, 21}, TIP3P²² 及 F3C^{23, 24}
2. Multicenter model: TIP4P²⁵ 及 TIP5P²⁶
3. Polarizable model: SPC/FQ²⁷, TIP4P/FQ²⁷ 及 PLO1²⁸

每一種勢能的計算方式略有不同，如 SPC/E 與 TIP4P 一般為固定鍵長與鍵角的演算法計算運動方程式，而 F3C 與 SPC/Fw 則使用具可撓性之鍵長與鍵角¹⁸。然而實際上不論是哪一個勢能，都沒有辦法將水分子全部的性質正確的計算出來，因此勢能的選擇將根據研究之系統的需求來進行選擇。原則上考量勢能計算速度與性質計算之正確性做選擇。

對於大型的系統，如奈米噴流¹⁰⁻¹⁷、分子自組裝與生物方面²⁹⁻³⁵之研究，往往需要非常龐大的分子才能建立，所選擇之勢能對計算速度的影響甚劇。因此分子動力學模擬在生物領域等較大之系統下¹⁸，Three-sites model 是最常被使用的勢能，該勢能相較於其它類型具有最佳的計算效率。

在 Three-site model 中，simple point-charge (SPC) model¹⁹ 由 Berendsen 等人所建立，是第一個能正確且以雙原子間勢能(pair potential)描述水溶液之勢能。該水分子模型以三原子各別的質心 (atomic nuclei)計算分子間交互作用力，而分子鍵長及鍵角透過固定(constrain)之不可撓曲模型(rigid model)描述，凡得瓦爾力部分以常見的 Lennard-Jones 計算，並以 Columbic potential 計算分子間靜電力。

SPC 是相當優秀的水分子勢能模型，除了之前所提到的高計算速度之外，多數的塊狀(bulk)水溶液性質也能獲得良好再現，求得與實驗值相近的結果^{36, 37}。然而十分重要的擴散係數(self-diffusion constant)及介電常數(dielectric constant)並沒有辦法正確描述。

隨後 Berendsen 等人提出經過修正的 SPC model, extended SPC (SPC/E) model²⁰，該勢能與之前提出之 SPC model 僅有些許差異，相較於其它勢能更能正確的描述所有水溶液的性質，原因歸咎於該勢能透過提高氫與氧之部分電荷值(partial charge)修正水分子自身的極化能量(self-polarization energy)。然而這樣的修正雖然可以更加正確的描述水溶液，但是極化效應(polarization effects)對於在水溶液周圍環境的物質影響甚劇，因此調整了部分電荷值(partial charge)反而提高了在異相系統的不確定性，如薄膜與水油兩相之系統。

相較於固定(constrain)分子模型，採用可撓曲之鍵長與鍵角的勢能演算是較為合理的方式。故學者引進彈簧勢能籍以描述分子內作用力的行為，並與過去提出之 SPC 與 TIP3P model 等結合。然而可撓曲(flexible)分子模型所獲得的結果並沒有比非可撓曲(rigid)分子模型來得正確，反而增長計算時間。因為在彈簧勢能的描述下，分子內相對運動行為變化的非常快，若想描述該行為必需使用較小的時間步進(time-step)，因此，仍然有許多生物領域的分子模擬依然採用固定(constrain)水分子模型。

其中還有一個非常優秀的勢能模型 F3C model，對於生物與工程之系統可以說是絕佳的選擇。該勢能同樣採用可撓曲(flexible)鍵長、鍵角的演算法，較合理的描述分子內行為。在非鍵結力的部分透過截斷法，並引進補償的比例係數(A-scale)，減少凡得瓦爾與庫倫靜電排斥能量(Repulsive energy)，補償因截斷半徑造成的吸引力損失。透過截斷勢能的方式描述長程(long-range)勢能可大幅加快計算速度，節省計算時間。另一方面，在計算結構性質(Structural properties)，動態性質(Dynamics properties)與熱力學性質(Thermodynamics properties)都能準確地模擬計算而得，相較於其他勢能僅得以針對某些特定性質的模擬計算，其描述水分子的能力優秀許多。

Levitt 等人²³所發展的 ENCAD Package 之所以能夠準確的模擬各種性質，是因為該研究團隊將龐大的分子模擬與實驗數據資料，藉由完整的理論(量子計算與分子動力學)來建立了 F3C model。然而在近來的學術研究中，該勢能模型仍多數運用在純水溶液特性之討論，如奈米液滴³⁸等，幾乎不見異相(heterogeneous)或溶液(solution)的研究，因此使用該勢能進行高分子溶液方面的研究，將面臨缺乏可參考的可靠數據，對於以應用為目標的研究相當的不利。

倘若能獲得一個水分子模型，可正確的計算大部分的性質，使用較合理的可撓曲勢能並且是較為簡單的勢能保有較高的計算速度，將會是需要大量水分子系統的最佳選擇，Yujie 等人¹⁸便提出這樣的勢能模型，該研究團隊發現適當的調整水分子之鍵長與鍵角平衡參數，可使不正確的擴散係數(self-diffusion constant)與介電常數性(static dielectric constant)質獲得改善，同時不影響到原先其它性質的正確性。

該勢能模型以早期提出的 SPC 模型為基礎，同時引進可撓曲(flexibility)鍵長與鍵角勢能，並修正其中參數得以改善特定性質，稱為 SPC/Fw 勢能模型。經研究發現，SPC 勢能模型無法正確計算的擴散係數與分子鍵長之平

衡長度有密切的關係，而介電常數與分子鍵角之平衡角度有關。當引進彈簧勢能(harmonic potentials)，並提高平衡鍵長後，使原先 SPC 的徑向分佈函數(radial-distribution function)向右偏移，並且產生較強的氫鍵(氫鍵有較長的 lifetimes)使水分子個別的移動性(mobility)下降，改善多數模型高估水分子動力特性的結果。另一方面，提高平衡鍵角則會使介電常數數值下降。由於調整平衡參數值並不會讓原先模型結構有太大的改變，因此除了之前提到的兩個性質之外，依然能夠保有 SPC 在其他性質的正確性，由表 3.1 中可以觀察到，SPC/Fw 除了某些性質的描述略遜於 SPC/E 之外，可以準確的計算出所有的水分子特性，並且使用較合理的可撓曲勢能。

最為廣用的水勢能模型採用 Three-sites model，透過氫與氧各原子之質心位置來計算交互作用力。在分子幾合結構上分為兩個 O-H 鍵長與一個 H-O-H 鍵角並給予適當的彈簧勢能函式，如下所示：

$$\begin{aligned}
 U^{intra} &= \frac{k_{bond}}{2} (r_{OH} - r_{OH}^0)^2 + \frac{k_{bend}}{2} (\theta_{\angle HOH} - \theta_{\angle HOH}^0)^2 \\
 U^{inter} &= \sum_{i,j}^{all\ pairs} \left\{ 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right\}
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

其中 U^{intra} 描述分子內勢能， U^{inter} 則為分子間交互作用， r_{OH}^0 與 $\theta_{\angle HOH}^0$ 分別為平衡鍵長與平衡鍵角， r_{ij} 為 i 粒子與 j 粒子間的相對距離， ε_{ij} 與 σ_{ij} 為 Lennard-Jones 參數， q_i 則為部分電荷(partial charge)參數。

Properties		Models							Expt.
		SPC	SPC/E	TIP3P	SPC/Fd	F3C	TIP3P/Fs	SPC/Fw	
$\langle r_{OH} \rangle$	(Å)	1.0000	1.0000	0.9527	1.0195 (10 ⁻⁶)	1.0386 (10 ⁻⁶)	0.9779 (10 ⁻⁶)	1.0310 (10 ⁻⁶)	0.970 ^d
$\langle \theta_{\perp HOH} \rangle$	(deg)	109.47	109.47	104.52	104.71 (0.35)	105.97 (0.19)	97.91 (0.39)	107.69 (0.33)	106 ^b
$\langle \mu \rangle$	(D)	2.275	2.352	2.348	2.47 (0.20)	2.46 (0.21)	2.57 (0.21)	2.39 (0.19)	2.9 ^c
ρ	(g/cm ³)	0.977 (0.018)	0.999 (0.017)	0.986 (0.019)	1.010 (0.017)	1.004 (0.016)	1.034 (0.018)	1.012 (0.016)	0.997 ^d
n_c	($R_c = 3.3$ Å)	4.28	4.34	4.35	4.37	4.36	4.53	4.35	4.26 ^c
n_{c2}	($R_c = 5.5$ Å)	22.01	22.59	22.10	22.58	22.58	23.24	22.86	22.39 ^c
ΔH_{vap}	(kcal mol ⁻¹ K ⁻¹)	10.56 (0.11)	10.76 (0.11)	10.17 (0.10)	10.58 (0.12)	10.69 (0.12)	10.43 (0.12)	10.72 (0.12)	10.52 ^d
C_p	(cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	17.26	18.55	16.52	27.76	23.59	26.71	27.37	17.99 ^d
D_r	(10 ⁻⁵ cm ² s ⁻¹)	4.02 (0.01)	2.41 (0.08)	5.30 (0.07)	2.76 (0.07)	2.62 (0.01)	3.53 (0.11)	2.32 (0.05)	2.3 ^h
ϵ_0		66.29 (1.35)	76.66 (1.40)	100.00 (2.20)	101.81 (2.47)	102.04 (2.63)	193.18 (4.68)	79.63 (1.62)	78.5 ^f
G_k		3.79 (0.02)	4.02 (0.03)	5.35 (0.06)	4.87 (0.09)	4.87 (0.10)	8.27 (0.15)	3.98 (0.05)	
g_k		2.55 (0.01)	2.70 (0.02)	3.58 (0.04)	3.26 (0.06)	3.27 (0.07)	5.53 (0.10)	2.67 (0.03)	2.90 ⁱ
τ_D	(ps)	5.71	9.54	5.91	11.23	11.85	16.08	9.50	8.3 ^j
τ_1^{HH}	(ps)	3.19	4.35	1.90	3.10	3.35	2.20	3.90	
τ_2^{HH}	(ps)	1.15	1.89	0.93	1.71	1.68	1.02	2.01	2.0 ^k
τ_1^{OH}	(ps)	3.11	4.56	2.05	3.51	3.44	2.84	4.17	
τ_2^{OH}	(ps)	1.17	1.86	0.87	1.39	1.39	1.01	1.86	1.95 ^l
τ_1^t	(ps)	2.95	4.98	2.29	4.21	3.61	3.70	4.70	
τ_2^t	(ps)	1.05	1.58	0.93	1.46	1.40	1.10	1.72	1.9 ^m
κ_T	(10 ⁻⁵ atm ⁻¹)	4.61	4.46	4.95	4.54	4.09	8.15	4.50	4.58 ⁿ
α	(10 ⁻⁴ K ⁻¹)	7.51	5.14	8.56	5.08	5.45	7.81	4.98	2.0 ^o
$\eta_{300.2 K}$	(cp)	0.40	0.72	0.31	0.54	0.61	0.51	0.75	0.85 ^f
τ_{HB}	(ps)	1.3	2.3	1.0	1.5	2.1	1.4	2.2	

表 3.1 數種水分子勢能計算塊狀水溶液之性質。粗體字為最接近實驗數值，而括號則為標準誤差值¹⁸



3.2. 高分子與高分子溶液

由於噴墨列印技術的應用範圍相當廣泛，故選用應用範圍較廣的高分子材料，除此分子動力學模擬之奈米噴流研究需要相當大的計算量，即便電腦相關技術持續發展運算速度也不斷的提升，仍然不能滿足我們的需求。因此本研究選用水溶性高分子聚氧乙烯作為研究材料。該材料可應用金屬加工電鍍、電焊及油墨基質等，運用範圍甚廣，而且結構簡單同時具有多種衍生材料，作為奈米高分子溶液噴流初步研究之材料相當的合適。

高分子材料聚氧乙烯（聚環氧乙烷, Polyethylene oxide, PEO or polyoxyethylene, POE）或聚乙二醇（Polyethylene glycol, PEG），合成上 PEO 以環氧乙烷將碳、氧鍵結打斷開環，然後逐步形成高分子。PEO 與 PEG 在化學結構上是完全相同的，差別在於 PEG 分子量在 20000 g/mol 以下，而 PEO 的分子量較大，因此兩者在物理性質方面有些許的差異，例如熔點與黏度，而化學性質基本上是相同的。

聚氧乙烯透過分子動力學模擬已經被廣泛的研究，包括該材料之物理性質及化學性質。除此之外，聚氧乙烯水溶液於表面吸附的特性也備受重視，可應用在控制溶液中分子之聚集³⁹，藉以保護蛋白質及細菌吸附在有機或無機表面改善生物相容性(biocompatibility)^{40,41}。由於生物相關之研究需求大量的粒子及運算量，因此聚氧乙烯出現了各種不同尺度(length)模型的研究。

分子動力學中，能夠正確的描述高分子材料的模型，熟知的主要有三種，分別為 Explicit atom (EA) model, United atom (UA) model 及 Coarse-grained (CG) model。EA model 為三者中描述最為詳細的模型，該模型將各原子質心視為一個質點(site)並計算交互作用，包括分子鏈上所有的氫原子都詳細描述。UA model 則為 EA model 的簡化模型，主要是將碳原

子及其鍵結之氫原子視為一個質點(site)，獲得較快速的計算效率。CG model 則是更加粗略描述分子鏈的模型，將數個 united atoms 或單體視為一分子群並重新定義為一個質點(site)進行計算。在分子模擬中計算速度是相當重要的考量之一，然而模型的選擇必需依研究之需求選定，倘若研究中希望得知分子鏈中甲基的旋轉狀態等，那勢必要選擇 EA model，若希望能獲得較為準確的性質計算速度較快則選擇 UA model。

對於聚氧乙烯而言，UA model 及 EA model 的研究較為透徹，而 CG model⁴² 相較於另外二者則顯的不足，即使擁有最適合本研究的高計算效率。EA model 主要由 Smith⁴³⁻⁴⁶ 及 Neyertz⁴⁷ 兩個研究團隊所建立，Smith 等人所建立的勢能成功的求得聚氧乙烯的靜態及動態性質並與實驗獲得一致的結果。Neyertz 等人則是重現結晶及熔融態的結構性質。隨後 Zon 等人⁴⁸ 以 Neyertz 所建立的勢能為基礎獲得 UA model 的勢能，成功計算散射函數 (scattering function) 並與中子散射實驗結果一致。然而 Neyertz 及 Zon 等人的研究中並沒有探討聚氧乙烯水溶液，也因此沒有 UA model 與水溶液間之勢能的研究，因此，本研究選擇 Smith 等人所建立的聚氧乙烯勢能模型。

Smith 等人⁴³ 於 1993 年以量子力學(ab initio)為基礎建立 1, 2-二甲氧基乙烷的分子動力學參數，並利用結構或然率進行參數微調。1996 年 Smith 等人⁴⁴ 首次進行聚氧乙烯的模擬研究，並與小角度中子散射(SANS)實驗在各溫度下的結果進行比對，且發現到在結構與 1, 2-二甲氧基乙烷極為相似。1998 年⁴⁵ 以量子化學為基礎，利用 Lennard-Jones 描述聚氧乙烯與水之間的交互作用力。隨即於 1999 年⁴⁶ 建立各種不同水勢能模型與聚氧乙烯之間的作用力參數，並透過動態性質及分子結構比較彼此間的差異。

3.3. 奈米噴流

利用分子模擬進行液體噴流的研究方面，1993 年 Koplek 與 Banavar⁴⁹ 進行界面斷離 (Rupture) 的研究，圖 3-1 為他們研究液柱斷離形成液滴的過程圖，系統由一開始的液柱逐漸斷離，然後慢慢調整，最後成為圓球；他們改變不同的液柱半徑，並將液柱斷離的時間與線性理論做比較，得到了不錯的結果。

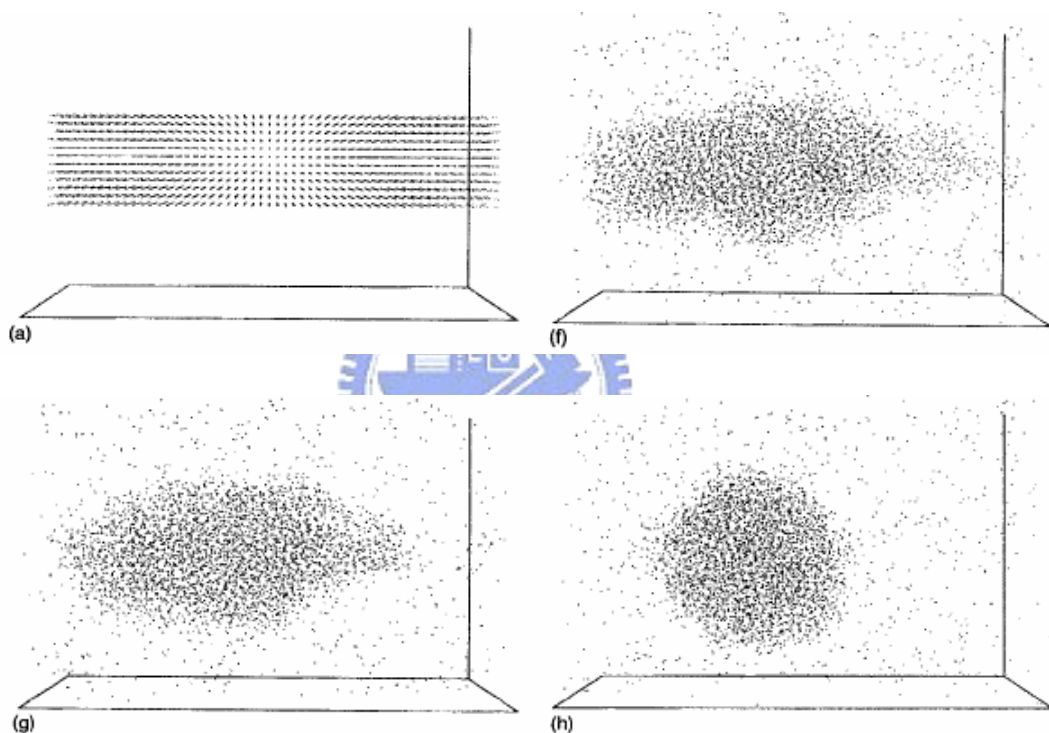


圖 3-1 液柱斷離過程圖⁴⁹

1998 年 Kawano⁵⁰ 也進行了液柱在兩相斷離的研究，他加大了系統邊長與液柱半徑的比值，所生成的液滴顆數並不像 Koplek 與 Banavar⁴⁹ 僅有單顆，而下圖所生成的顆數較多，這是因為上圖的液柱半徑較大；而 Kawano 也將結果與 Rayleigh 的線性理論相比較，且得到相當不錯的結果。

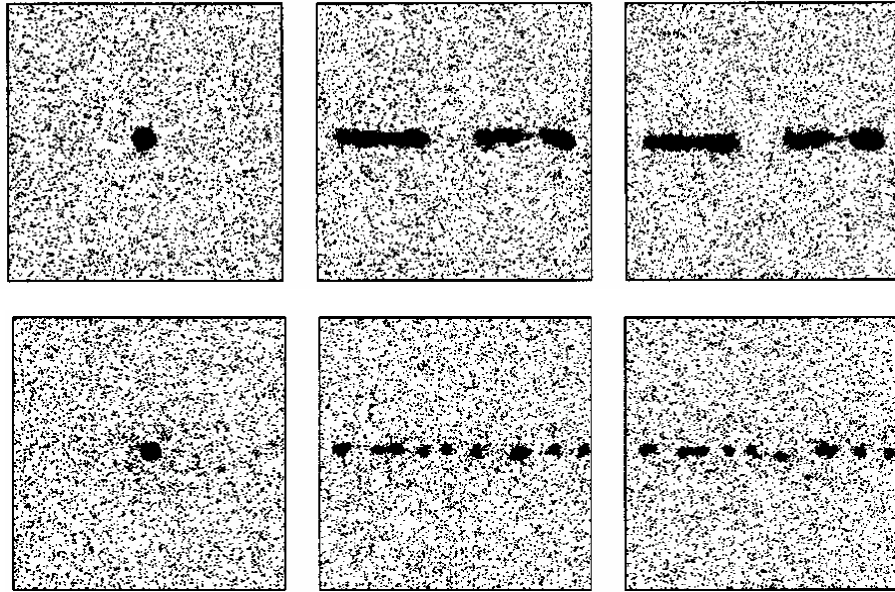


圖 3-2 液柱斷離過程圖 (Kawano)⁵⁰

2000 年 Moseler 和 Landman¹⁰ 進行奈米噴流的研究，他們成功的模擬連續噴流現象，進而討論整個液流的形成、穩定性及分離的現象，並且利用連續力學的概念，將 LE (Lubrication Equation) 加上一修正項項成為 SLE (Stochastic Lubrication Equation)，且由所得的 SLE 與分子模擬比較，得到與分子模擬相當吻合的結果。圖 3-3 Landman 等人所模擬的奈米噴流情形，這是考慮分子與噴嘴有潤溼 (Wetting) 現象，由圖中可看出液柱及液滴皆出現非對稱情形，且伴隨著蒸發的分子；而在傳統連續力學模擬中，一般常見的方式是將 Navier-Stokes 方程式簡化成一維軸對稱，因此在噴流過程中有些現象無法忠實的呈現，雖然有人採用三維的模擬方式，可有效的描述非對稱情況，但是當尺度小至奈米級時，對於分子間作用力所產生的現象，仍然無法用巨觀的 Navier-Stokes 方程式來描述，圖 3-4 即為不同方法所預測的情形，在液滴形成前，在液流頸部 (Neck) MD 是呈現雙錐形，利用連續力學的 LE 所得到的結果呈現細長的液流，SLE 模擬所得到的結果則與 MD 相當吻合。

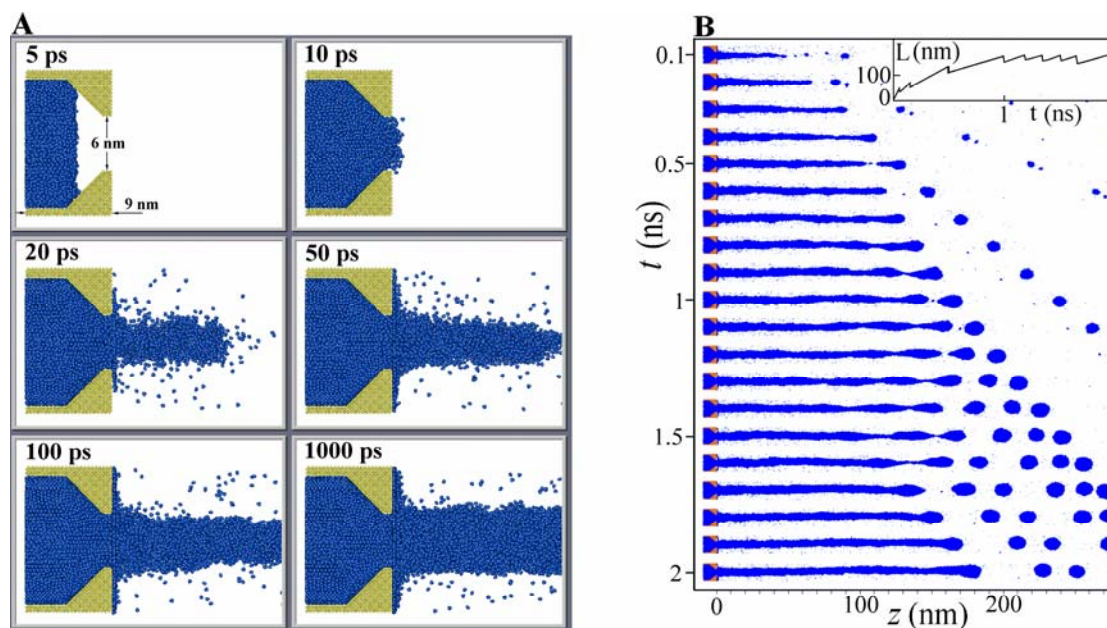


FIG 1

圖 3-3 奈米噴流過程圖¹⁰

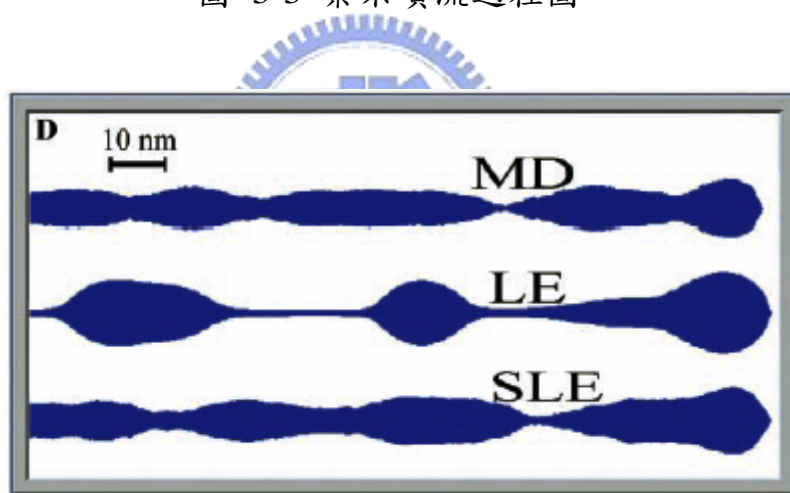
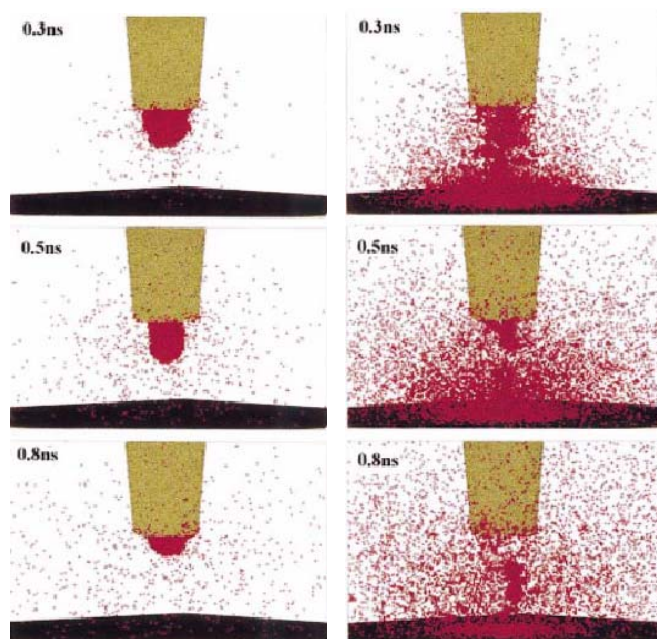
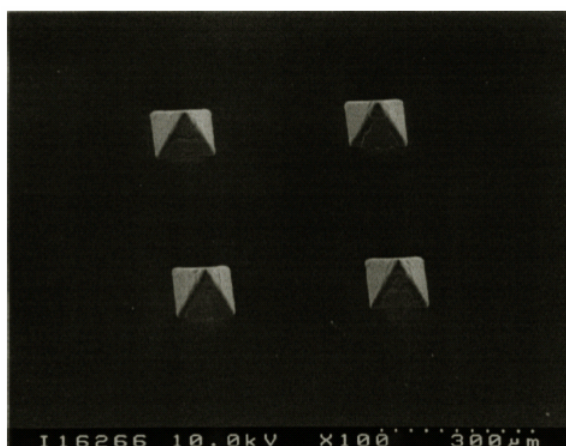


圖 3-4 液體噴流預測情形¹⁰

2001 年 Goto⁵¹ 等人經由實驗與模擬進行研究，他們主要是利用雷射熔射法 (Laser Ablation)，將一種有機分子注入另一種有機分子表面，如何成功的將分子射出。

圖 3-5 雷射熔射法⁵¹

而在奈米噴流的實驗上，Voigt^{8, 9, 11, 52, 53} 等人做了一系列的研究，他們由製作的奈米噴嘴，進行不同條件的奈米級蝕刻研究，他們發現，當基板與噴嘴的距離小於噴嘴的半徑時，蝕刻的寬度會趨近於噴嘴的直徑，亦即可產生約 100 nm 的高解析度；而因為單一噴嘴蝕刻速度太慢，所以為了克服這個問題，他們同時也發展了奈米噴嘴陣列，如圖 3-6 所示。

圖 3-6 奈米噴嘴陣列⁵³

而奈米噴嘴製作的過程，利用聚焦式離子束（Focused Ion-Beam）在金字塔型的矽後方鑽孔，而噴嘴的幾何主要受到離子束流動分佈（Profile）的影響，因此經由適當的調整控制，可得到理想的噴嘴幾何。

方得華(Fung)等人於 2003 年¹³研究 Argon 的噴流塗佈情形，研究中觀察不同噴嘴孔徑及移動基材對噴流塗佈的影響，並發現噴嘴內部能量隨時間呈現波狀變化的情形。2004 年¹⁴研究溫度及噴嘴孔徑對噴流的影響，發現除了能量之外壓力也呈現波狀變化的情形，並指出當系統溫度較低時有利於流體集中不至於產生噴濺的現象。同作者於 2006 年¹⁶考量傾斜角度之噴嘴於基材的塗佈情形，此外也針對不同的噴嘴移動速競進行討論。

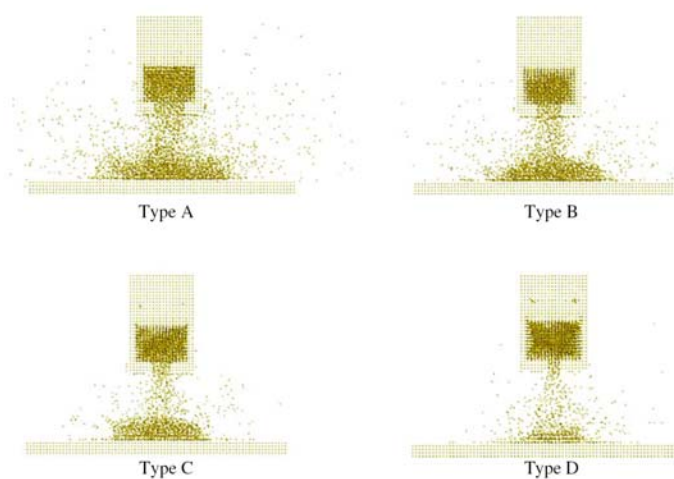


圖 3-7 Argon 於基材之噴流塗佈情形及傾斜噴嘴之塗佈情形

2005 年 Shin 等人¹⁵透過二維分佈圖（2D contour）發現噴嘴內部接近出口處存在一分界點，當流體通過該界線後因為相變化（Phase transition）導致包括軸向速度分佈、局部密度結構及能量等皆有明顯的變化。此外透過不同收縮角度改變噴嘴模具的設計，然而並不會明顯的影響噴流的液柱及液滴。此外提供一項重要的訊息，液柱的斷裂的情形主要由溫度來決定，當溫度過低時需要較長的時間液滴才會發生斷裂；反之則會較快發生斷

裂，並且得到較短的斷裂長度。

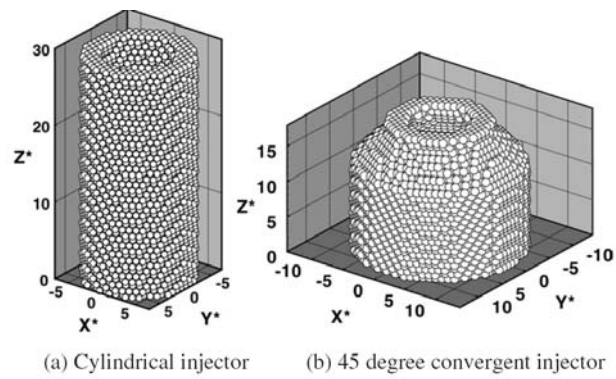


圖 3-8 不同形狀之噴嘴示意圖¹⁵



4. 研究方法

4.1. 分子動力學理論

分子動力學以牛頓力學與漢米頓力學計算分子間作用力，配合適當的數值方法預測粒子在空間中運動的軌跡、動量，主要有以下三項假設：

1. 所有粒子皆遵守牛頓運動定律。
2. 粒子之交互作用滿足疊加原理。粒子間因為固有的特性因此會受到一種或多種以上的交互作用，而彼此間的關係透過量子力學或其他散射實驗測量方法所求得之勢能方程式 (potential function) 來描述，進而求得對粒子的效應，而該效應允許累加在一起。
3. 所有粒子均視為球形，並以質心描述其空間位置。

建立在這三項假設之下，配合由學者所提出的勢能方程式，以漢米頓力學求得力場的函式 (force field)，並以適當的數值演算建立分子動力學模擬流程。

4.2. 勢能模型

勢能函數是分子動力學的關鍵部分，選擇適當與否將大大的影響未來的研究。必需要根據模擬的系統、運算的效率及統計的性質等做為考量。本研究所選用之溶液為高分子溶液，並使用金屬作為噴嘴，因此接下來將介紹溶劑、高分子及金屬的勢能函數。

4.2.1. 水分子勢能模型

本研究選用水作為溶劑，採用 Yujie 等人¹⁸所提出 SPC/Fw model。其分子勢能函式為被廣泛使用的 three-sites water model，各勢能函式如下：

1. 分子鍵拉伸作用力(Bond-Stretching interaction)

$$U_{bond} = \frac{k_{bond}}{2} (r_{OH} - r_{OH}^0)^2 \quad (4.1)$$

將分子內鍵結透過虎克定律，以假想的彈簧勢能描述分子鍵運動行為。其中 k_{bond} 為彈性係數， r_{OH}^0 為平衡鍵長。

2. 分子鍵彎曲作用力(Angle-Bending interaction)

$$U_{bend} = \frac{k_{bend}}{2} (\theta_{\angle HOH} - \theta_{\angle HOH}^0)^2 \quad (4.2)$$

如同拉伸作用力，不同之處在於描述鍵角的簡諧運動。其中 k_{bend} 為彈性係數， $\theta_{\angle HOH}^0$ 為平衡鍵角。

3. 凡得瓦爾力(Van der Waal force)

為描述分子間短距(short-range)吸引力，為偶極-偶極(偶極力)、偶極-極化(感應力)及分散力的總合。勢能函式如下：

$$U^{inter} = \sum_{i,j}^{all\ pairs} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (4.3)$$

其中 ϵ 與 σ 為 Lennard-Jones 參數。

4. 庫倫靜電力(Coulomb force)

真空中兩靜止點電荷之間的交互作用力，電荷同號相斥、異號相吸。

$$U^{inter} = \sum_{i,j}^{all\ pairs} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (4.4)$$

其中 q_i 則為部分電荷(partial charge)參數。上述之勢能參數列於表 4.1 中。

4.2.2. 聚氧乙烯勢能

本研究選用之高分子為水溶性聚氧乙烯，採用 Smith 等人⁴³所提出的 EA model，在鍵長及鍵角與 SPC/Fw 完全相同，由於長鏈分子具有超過三顆以上的原子，必需考慮面與面的雙面角，在此以餘弦形勢描述：

$$U_{Torsion} = -0.5 \sum_{k=0}^3 a_k \cos(k\phi) \quad (4.5)$$

其中 a_k 為雙面角能量參數， k 則是餘弦波函數的摺疊數 (fold)， ϕ 為雙面角之角度。

分子間作用力同樣考慮庫倫靜電力與凡得瓦爾力，值得注意的是凡得瓦爾力是以 Lennard-Jones exp-6 描述，方程式如下所示：

$$U_{LJ} = A_{ij} \exp(-B_{ij} r_{ij}) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (4.6)$$

其中 A_{ij} 、 B_{ij} 、 C_{ij} 為勢能參數。上述之勢能參數列於表 4.2 中。

4.2.3. 金屬勢能

本研究使用金原子作為模具材料，Morse potential model、EAM (Embedded-atom method)或 TB (Tight-binding model)^{54, 55} 是最常見的金屬原子勢能(屬於原子對原子間作用力)。其中 EAM 與 TB 為多體勢能(Many body potential)。多體勢能在計算兩原子作用力值時，除了需要考慮兩原子之間的相對距離(如同 LJ model 一般)，同時考慮此二原子與其他的原子的相對距離，故稱之為多體勢能，這是因為其勢能中加入了描述電子雲密度的數學函式，為了能更精確地描述金屬原子，但相較來說，需要耗費更多的電腦資源與更長的計算時間，對於需要大量金原子建立的系統而言，並不是很好的選擇，因此本研究採用 Morse 勢能函式並選擇 Doyama 等人⁵⁶ 所研究的金原子參數。該形式為較簡單的二體勢能，函式如下所示：

$$U_{Morse} = D[\exp(-2\alpha(r-r_0)) - 2\exp(-\alpha(r-r_0))] \quad (4.7)$$

其中 D 為勢能能量參數。上述之勢能參數列於表 4.3 中。

4.2.4. 其他分子間勢能

對於上述的三種材料之間的交互作用力，能否正確的使用適當的勢能及參數，對於本研究有十分重大的影響。聚氧乙烯之所以選擇計算量較大的 EA model 主要是考量到與水之間交互作用的描述，Smith 等人⁴⁶ 便針對這部分進行研究，並提供了與各種水分子模型的參數，其勢能與參數列於表 4.4。同樣的，金原子與高分子溶液之間的交互作用力也十分重要，Dou 等人⁵⁷ 提供了與水之間的勢能，如下所示：

$$U_{Au-O} = D_0 [\exp(-2\beta_o(r - r_{e1})) - 2\exp(-\beta_o(r - r_{e1}))] \quad (4.8)$$

$$U_{Au-H} = \gamma D_0 \exp(-2\beta_H(r - r_{e2})) \quad (4.9)$$

該函式由 Spohr⁵⁸ 所提出，與 Morse 勢能相似。考量到計算效率，因此研究中會使用到截斷勢能，並使用開關函數(Switch function)⁵⁹ 進行修正，讓勢能函數能平緩的衰退並於截斷距離歸零，該函式如下所示：

$$U_{Au-O} = S(r)U_{Au-O}(r)$$

$$S(r) = \begin{cases} 1 & r \leq r_{on} \\ \frac{(r_{off}^2 - r^2)^2 (r_{off}^2 + 2r^2 - 3r_{on}^2)}{(r_{off}^2 - r_{on}^2)^3} & r_{on} < r \leq r_{off} \end{cases} \quad (4.10)$$

其中 $S(r)$ 為開關修正式， r_{on} 為開啟半徑， r_{off} 為關閉半徑。

另一方面，金原子與聚氧乙烯的分子間作用力採用 Lorentz-Berthelot Mixing Rule 獲得，關係式如下所示：

$$\sigma_{AB} = (\sigma_A + \sigma_B) / 2 \quad (4.11)$$

$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_B} \quad (4.12)$$

使用 Lennard-Jones 12-6 勢能描述，參數列於表 4.3 中。

表 4.1 SPC/Fw model 勢能參數表¹⁸

	$U_{bond} = \frac{k_{bond}}{2} (r_{OH} - r_{OH}^0)^2$		
Bonds	<hr/>		
	$k_{bond} (kcal / mol / \text{\AA}^2)$		$r_{OH}^0 (\text{\AA})$
O-H	1059.162	1.012	
	<hr/>		
	$U_{bend} = \frac{k_{bend}}{2} (\theta_{\angle HOH} - \theta_{\angle HOH}^0)^2$		
Bends	<hr/>		
	$k_{bend} (kcal / mol / rad^2)$		$\theta_{HOH}^0 (deg)$
H-O-H	75.90	113.24	
	<hr/>		
	$U^{inter} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$		
Nonbonded interaction	<hr/>		
	$\epsilon (kcal / mol)$	$\sigma (\text{\AA})$	$q_i (e.c.)$
O	0.1554253	3.165492	-0.82
H	0	--	0.41
OH	0	--	--



表 4.2 Poly (ethylene oxide) 與 1,2-dimethoxyethane 勢能參數表^{42, 43}

Bonds	$U_{bond} = \frac{k_b}{2}(r - r_0)^2$			
	$k_{bond} (kJ / mol / \text{\AA}^2)$	$r_{ij}^0 (\text{\AA})$		
C-C	2587.4	1.513		
C-O	3094.0	1.390		
C-H	2742.4	1.090		
Bends	$U_{bend} = \frac{k_\theta}{2}(\theta - \theta_0)^2$			
	$k_{bend} (kJ / mol / rad)$	$\theta_{ijk}^0 (\text{\AA})$		
C-C-H	359.2	109.49		
H-C-H	322.6	108.30		
O-C-C	498.2	109.04		
O-C-H	468.9	111.07		
C-O-C	623.8	111.56		
Torsions (kJ / mol)	$U_{Torsion} = -0.5 \sum_{k=0}^3 a_k \cos(k\phi)$			
	a_0	a_1	a_2	a_3
O-C-C-H	1.164	0.000	0.000	-1.164
H-C-O-H	1.164	0.000	0.000	-1.164
C-O-C-H	3.382	0.000	0.000	-3.382
O-C-C-O	10.886	0.209	-10.676	0.000
C-O-C-C	8.457	-4.187	-2.931	-1.340
Nonbonded interaction	$U_{LJ} = A_{ij} \exp(-B_{ij}r_{ij}) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$			
	$A_{ij} (kJ / mol)$	$B_{ij} (\text{\AA})$	$C_{ij} (kJ / mol \text{\AA}^6)$	$q_i (e.c.)$
C-C	62701.5	3.090	2682.9	-0.163
O-O	317547.0	4.063	1670.0	-0.256
H-H	11093.3	3.70	114.6	0.097
C-H	18087.0	3.415	578.8	--
C-O	141105.2	3.577	2116.7	--
O-H	59352.0	3.902	437.4	--

表 4.3 Au 相關勢能及參數⁵⁶

$U_{Morse} = D[\exp(-2\alpha(r-r_0)) - 2\exp(-\alpha(r-r_0))]$				
Au	$\alpha(\text{\AA}^{-1})$	$r_0(\text{\AA})$	$D(\text{eV})$	
Au-Au	3.1132	2.8909	0.15479	
$U_{Au-O} = D_0[\exp(-2\beta_O(r-r_{e1})) - 2\exp(-\beta_O(r-r_{e1}))]$ $U_{Au-H} = \gamma D_0 \exp(-2\beta_H(r-r_{e2}))$				
H2O	$D_0(\text{eV})$	$\beta(\text{\AA}^{-1})$	$r_e(\text{\AA}^{-1})$	$\gamma(\text{\AA})$
Au-H	6.68×10^{-2}	1.3	3.7	0.2
Au-O	6.68×10^{-2}	1.3	-1	--
$U^{inter} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$				
PEO	$\epsilon(\text{kJ/mol})$		$\sigma(\text{\AA})$	
Au-H	0.782		3.058	
Au-C	2.436		3.280	
Au-O	3.535		2.982	

表 4.4 Polyethylene – Water 勢能參數表⁴⁶

$U^{inter} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$		
PEO-SPC	$\epsilon(\text{kcal/mol})$	$\sigma(\text{\AA})$
W-H	0.0750	3.0263
W-C	0.2335	3.2429
W-O	0.3389	2.9488

4.3. 初始化位置及速度

初始位置的排列並沒有一定的限制，不同的排列僅影響收斂至平衡的速度，例如當對像為固體時，則依照物質在自然界的晶格排列方式給予初始位置，若想要計算氣體的系統時，給予隨機的排列則會比較有利。一般的作法，都是依照物質在固態時的晶格來進行排列，較常見的有四種堆積結構方式，分別為簡單立方堆積 (SC)、體心立方堆積 (BCC)、面心立方堆積 (HCC)及六方最密堆積 (HCC)。分子動力學模擬中，噴嘴多以單一金屬建立，所以通常使用面心立方堆積排列。水的模型則是使用簡單立方堆積或是面心立方堆積排列。另外，高分子的部分只要保持最穩定型態，分子間取得適當距離即可。

建立初始位置後，藉由亂速給定每一顆粒子的速度，並將速度分量修正到一個正負範圍之內，使粒子的速度呈現隨機的方向。透過以上的位置及速度的配置，然後經過長時間的步進時間，即可使粒子混亂並呈現 Maxwell 速度分佈而擬似真實的狀態。

另一方面，在模擬上通常會將系統之質心速度歸零，使系統不會移動，然而透過這種方式給予速度並不能確保系統總動量為零，因此必需在亂速給定之後將總動量修正，其方程式如下：

$$\mathbf{v}_i^{new} = \left(m_i \mathbf{v}_i - \frac{1}{N} \sum_k^N m_k \mathbf{v}_k \right) / m_i \quad (4.13)$$

其中 N 為總粒子數， m 為質量， \mathbf{v} 為粒子速度。

4.4. 系統類型與控制

在分子動力學中，會依照現實中的系統選定需要的系統類型，常見的類型分別為 NVE ensemble、NVT ensemble 及 NPT ensemble。NVE ensemble 即粒子數 (N)、體積 (V) 及 內能 (E) 為恆定值，在奈米噴流的系統中先進行 NVT ensemble 獲得噴流前系統，然後在不控溫的條件下進行噴流模擬。

4.4.1. 系統體積控制

現階段的電腦計算效能不斷進步，但是仍然不足以提供分子模擬達到巨觀的粒子數，在有限的計算量之下經常採用週期性邊界 (Periodic boundary condition) 來模擬塊材 (bulk) 性質，如圖所示。透過該方法，儘管無法求得正確值，但是這樣簡化的系統仍足以描述真實系統的特性。週期性邊界的操作方式分為兩個部分：

1. 粒子位置的週期修正：當粒子超出系統時，必需將粒子修正會系統中維持系統密度，方程式如下。

$$\begin{aligned}
 &L = \text{system boundary length} \\
 &\text{when } r_i > L, \quad r_i = r_i - L \\
 &\text{when } r_i < 0, \quad r_i = r_i + L
 \end{aligned} \tag{4.14}$$

2. 最小鏡像法：為了描述巨觀性質，當粒子間距離超過截斷半徑時，必需將粒子間距修正到最短距離。目的是為了讓中心粒子周圍如充滿粒子的巨觀系統，但實際上粒子數並沒有改變，所以當某一維度使用週期邊界時，可以視該方向有無限延伸的複製系統所組成，若三維度皆使用，則如同在一個巨觀系統進行計算。

$$\text{when } \sum_{\alpha}^3 r_{ij}^{\alpha} > L/2, \quad \sum_{\alpha}^3 r_{ij}^{\alpha} = \sum_{\alpha}^3 r_{ij}^{\alpha} - L \quad (4.15)$$

$$\text{when } \sum_{\alpha}^3 r_{ij}^{\alpha} < L/2, \quad \sum_{\alpha}^3 r_{ij}^{\alpha} = \sum_{\alpha}^3 r_{ij}^{\alpha} + L$$

$$\text{when } x_{ij} < -\frac{L_x}{2}, \quad x_{ij} = x_{ij} + L_x$$

另外還有虛擬牆及實體牆邊界，在奈米噴流模擬中，噴嘴本身就是以真實粒子組成的實體牆，而推動粒子噴出的驅動力通常也是來自真實推板的推擠。

4.4.2. 系統控溫

1. Simple Velocity Scaling :

根據氣體動力論

$$E_k = \frac{3}{2} k_B T$$

$$\frac{E_{k,a}}{E_{k,d}} = \frac{T_a}{T_d}$$

(4.16)

其中 T_a 為實際溫度、 T_d 為設定溫度。

$$\mathbf{v}_i^{new} = \mathbf{v}_i \sqrt{\frac{T_d}{T_a}}$$

(4.17)

該操作方法在科學上並不具有物理意義，依賴的是數學上的操作技巧，因此該方法僅適用在不考慮模擬過程只求最終結果時使用。

2. Nose Hoover thermostat :

此方法修正牛頓運動方程式作進一步改寫，該方法如下

$$\begin{aligned}
 \mathbf{v}_i &= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \\
 \dot{\mathbf{p}} &= \mathbf{F}_i - \zeta \mathbf{p}_i \\
 \frac{d\zeta}{dt} &= \frac{1}{Q} \left[\sum \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - gk_B T_D \right] \\
 Q &= gk_B T_D \tau^2
 \end{aligned} \tag{4.18}$$

ζ 為摩擦係數， g 為系統自由度， Q 為溫控質量， τ 為特徵時間。在該方法下，系統周圍如同存在一個恆溫裝置。當系統內的溫度過高時，則將能量透過摩擦係數釋放能量，反之則提高能量，因此可以使系統在控溫過程中維持能量恆定。



4.5. 數值演算法

在分子動力學中最常見的兩個演算法為 Gear's 五階 predictor-corrector 及 velocity verlet 兩種數值方法，本研究使用 Gear's 五階 predictor-corrector，因為該方法可以獲得較精準的預測。演算的過程分成三個部分，分別為預測 (Prediction)、計算 (Evaluation) 和修正 (Correction)，流程如下：

1. 預測 (Prediction)

預測的部分使用 Taylor-series 五階式進行演算，在初始化之後，藉由已知的數值預測出下一個時間點的位置、速度及加速度等。方程式以矩陣方式列於下方：

$$\begin{bmatrix} \mathbf{r}(t+\Delta t) \\ \mathbf{v}(t+\Delta t) \\ \mathbf{r}^{\text{II}}(t+\Delta t) \\ \mathbf{r}^{\text{III}}(t+\Delta t) \\ \mathbf{r}^{\text{IV}}(t+\Delta t) \\ \mathbf{r}^{\text{V}}(t+\Delta t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & \Delta t & \frac{1}{2!}\Delta t^2 & \frac{1}{3!}\Delta t^3 & \frac{1}{4!}\Delta t^4 & \frac{1}{5!}\Delta t^5 \\ 0 & 1 & \Delta t & \frac{1}{2!}\Delta t^2 & \frac{1}{3!}\Delta t^3 & \frac{1}{4!}\Delta t^4 \\ 0 & 0 & 1 & \Delta t & \frac{1}{2!}\Delta t^2 & \frac{1}{3!}\Delta t^3 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \Delta t & \frac{1}{2!}\Delta t^2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & \Delta t \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{r}(t) \\ \mathbf{v}(t) \\ \mathbf{r}^{(2)}(t) \\ \mathbf{r}^{(3)}(t) \\ \mathbf{r}^{(4)}(t) \\ \mathbf{r}^{(5)}(t) \end{bmatrix} \quad (4.19)$$

2. 計算 (Evaluation)

藉由預測獲得的粒子位置配合勢能方程式計算出每顆粒子所受到的力，並將作用力轉換成為加速度。

3. 修正 (Correction)

由於計算值的正確性要比預測所獲得的加速度可靠，因此將加速度修正為較正確的值，並利用兩個加速度的差值配合適合的參數進行修正。

$$\Delta \mathbf{R} \equiv \frac{\Delta t^2}{2!} \Delta \mathbf{r}_i^{(2)} \tag{4.20}$$

$$\Delta \mathbf{r}_i^{(2)} = \mathbf{r}_{i,e}^{(2)} - \mathbf{r}_i^{(2)}$$

$$\begin{bmatrix} \mathbf{r} \\ \mathbf{v} \Delta t \\ \frac{1}{2!} \mathbf{r}^{\text{II}} \Delta t^2 \\ \frac{1}{3!} \mathbf{r}^{\text{III}} \Delta t^3 \\ \frac{1}{4!} \mathbf{r}^{\text{IV}} \Delta t^4 \\ \frac{1}{5!} \mathbf{r}^{\text{V}} \Delta t^5 \end{bmatrix}_e = \begin{bmatrix} \mathbf{r} \\ \mathbf{v} \Delta t \\ \frac{1}{2!} \mathbf{r}^{\text{II}} \Delta t^2 \\ \frac{1}{3!} \mathbf{r}^{\text{III}} \Delta t^3 \\ \frac{1}{4!} \mathbf{r}^{\text{IV}} \Delta t^4 \\ \frac{1}{5!} \mathbf{r}^{\text{V}} \Delta t^5 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \alpha_0 \\ \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \\ \alpha_4 \\ \alpha_5 \end{bmatrix} \Delta \mathbf{R} \tag{4.21}$$

式中的 α_0 、 α_1 、 α_2 、 α_3 、 α_4 及 α_5 為 Gear's 五階 Predictor-Corrector 的常數值，會隨著演算法的階數 (q) 不同而改變，如下表所示：

表 4.5 三~五階 Gear Predict-Corrector Algorithm 參數

α_i	$q = 3$	$q = 4$	$q = 5$
α_0	$\frac{1}{6}$	$\frac{19}{120}$	$\frac{3}{16}$
α_1	$\frac{5}{6}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{251}{360}$
α_2	1	1	1
α_3	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{11}{18}$
α_4	--	$\frac{1}{12}$	$\frac{1}{6}$
α_5	--	--	$\frac{1}{60}$

4.6. 加速計算方法

4.6.1. 牛頓第三運動定律

由於分子動力學假設分子運動符合牛頓運動定律，當使用作用力與反作用力時，計算兩粒子間彼此的作用力時僅需要計算一次即可，兩粒子只有受力方向不相同而已，因此可以減少一半的運算量。

4.6.2. 分子勢能截斷法

計算勢能以及粒子間作用力時，根據勢能方程式我們可以知道當粒子間之相對距離大過一定的程度時，所獲得的數值非常小，因此，我們允許設定截斷半徑 (Truncated potential)，當距離大過該半徑時將忽略該勢能數值，換句話說，只要使用該方法，在超出範圍外的粒子可以不必計算，如此一來我們將可節省大量的運算資源。

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad r_{ij} \leq r_c \quad (4.22)$$

$$0, \quad r_{ij} > r_c$$

除此之外，使用截斷半徑除了節省粒子間交互作用的運算量，更重要的是可以配合 Neighbor List 及 Cell-Linking 法，更加的提升運算效率。然而，使用截斷半徑將引發其他的問題及限制條件，分為以下三點說明：

1. 作用力平移 (shifted-force potential)：當截斷勢能後，方程式將出現不連續點。根據漢米頓力學，分子間作用力為勢能方程式微分並且取負值，因此截斷勢能將會造成誤差，因此提出作用力平移修正不連續點，方程式如下：

$$\begin{cases} \mathbf{F}(r_{ij}) = -\nabla U + \Delta F, & r_{ij} \leq r_c \\ 0 & , r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (4.23)$$

其中 $\Delta F = -F(r_c)$ ，也就是 shifted-force。透過上式積分後可以獲得修正後的勢能方程式。

$$\int_0^{U_s} dU_s = -\int_{\infty}^{r_c} \left(\frac{dU}{dr} \right)_r + \left(\frac{dU}{dr} \right)_{r_c} dr \quad (4.24)$$

$$\begin{cases} U_s(r) = U(r) - U(r_c) - [r - r_c] \left(\frac{dU}{dr} \right)_{r_c}, & r \leq r_c \\ 0 & , r > r_c \end{cases} \quad (4.25)$$

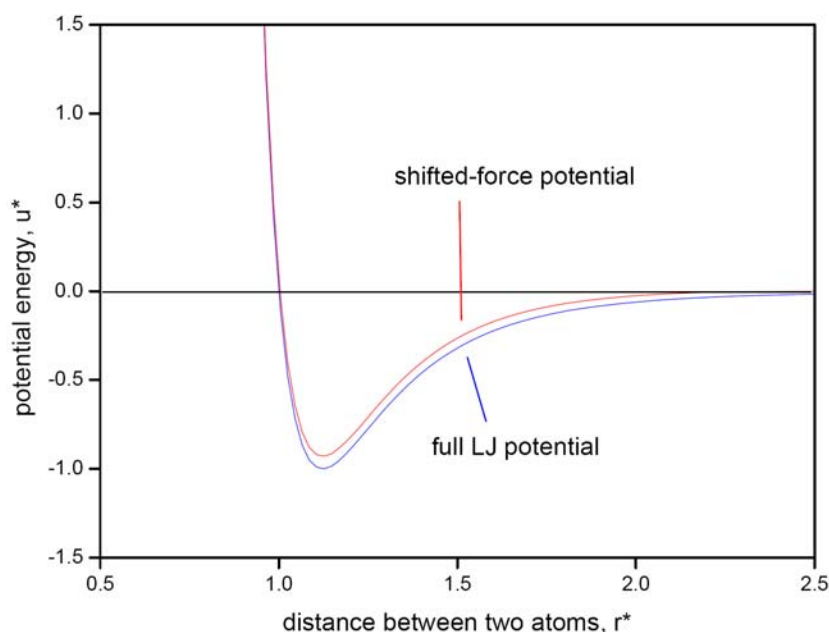


圖 4-1 勢能 Lennard-Jones 12-6 shifted potential 示意圖

2. Long-range correction: 雖然在截斷半徑之外的勢能很小，但是若使用週期邊界描述巨觀性質，則截斷半徑之外應該有非常龐大的粒子數被忽略，儘管半徑之外勢能很小，但是若粒子數非常多時將會造成很大的誤差。Long-range 修正便針對這點提供合理的修正。

$$\frac{U_C}{N} = 2\pi\rho \int_{r_c}^{\infty} U(r)g(r)r^2 dr \quad (4.26)$$

其中 ρ 為密度， $g(r)$ 為徑向分佈函數於 4.8.3 中介紹。

3. Switch function: 當使用截斷勢能時，可以使用開關函數(Switch function)⁵⁹ 進行較合理的修正。當分子間距離較靠近時，勢能不進行任何的修正，至距離較遠處，勢能斜率變化較小時執行將勢能乘上一修正式使勢能自然且平順的降低至零。以 4.2.4 提及的 Spohr 勢能為例，金與氧之間的勢能衰退較慢，於 7 Angstrom 之前保持原勢能式，之後至 11Angstrom 之間開執行修正式，讓勢能函數能平緩的衰退並於截斷距離歸零，如圖 4-2 所示：

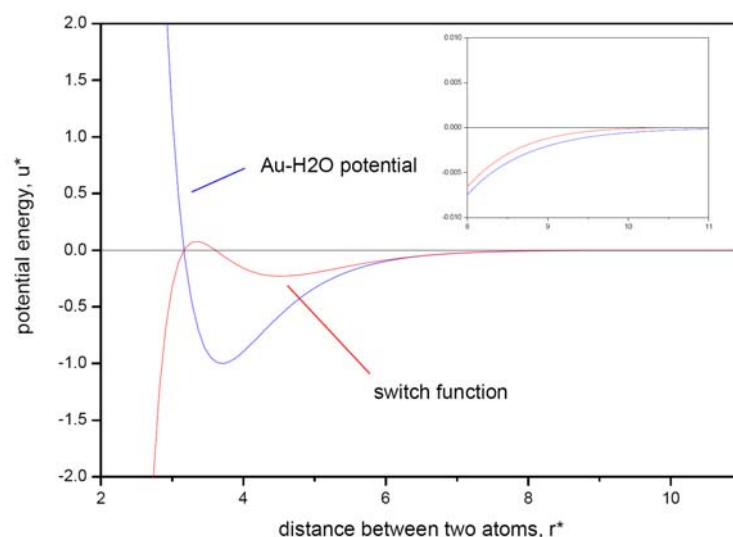


圖 4-2 使用 Switch function 之 Spohr 勢能示意圖⁵⁷

由圖 4-2 可以發現，Switch function 僅修正粒子相對距離較遠的勢能，其勢能斜率變化小，經過修正後對整體影響並不大，因此該勢能優於作用力平移法，其函式如下所示：

$$U_{Au-O} = S(r)U_{Au-O}(r)$$

$$S(r) = \begin{cases} 1 & r \leq r_{on} \\ \frac{(r_{off}^2 - r^2)^2 (r_{off}^2 + 2r^2 - 3r_{on}^2)}{(r_{off}^2 - r_{on}^2)^3} & r_{on} < r \leq r_{off} \end{cases} \quad (4.27)$$

4.6.3. 鄰近列表法

分子動力學的計算量非常的龐大，儘管已經使用了截斷勢能法，運算量隨著粒子數目的半方成正比關係，因此提出鄰近列表法 (Neighbor-list method) 加速計算。

鄰近列表法的基本觀念，在系統中的任一分子，其周圍的分子於短時間內變動並不會太大，意即於此段時間內，此分子僅需和周圍鄰近固定的分子計算作用力，可以不用對整個系統的分子作計算；當此方法使用在越大的系統時，加速的效果更為顯著。

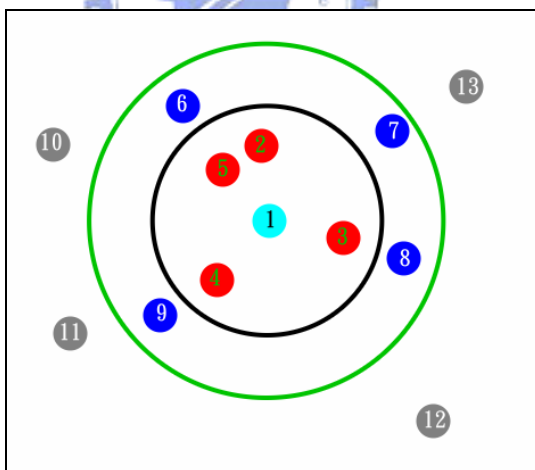


圖 4-3 鄰近列表法示意圖

鄰近列表法的使用方法，先將分子 i 列表半徑 (List Distance, r_l) 內的分子都列入清單中，在接下來的時間間隔中，分子 i 只需對清單內的分子作距離計算，持續到下一次的更新列表，而鄰近列表清單只需要數個或數十

個時間間隔後再予與更新。

其中列表半徑和清單列表的頻率是相互影響的，選擇的決定依據在於，位於列表半徑外的分子能否在下次清單更新前，進入影響分子的截斷距離內，一般而言，當分子的移動速度越快，相對的列表更新頻率增高或者是列表半徑要增加。

4.6.4. Cell-linking method

此方法使運算量僅與分子數目成一次方關係，大量減少運算量，並且可與鄰近列表法做結合，更有效率的節省計算時所花費的時間。此方法的概念是先將模擬的系統切割成若干等大小的方格(Cell)。

判斷出系統中每個分子所處的方格，當欲計算系統某一個分子受力情形時，只需找尋在分子所屬方格周圍附近，未超過參考距離的數個方格內的分子來判斷即可，不需要對整個系統的分子個別做搜尋判斷，而考慮使用的距離應為截斷距離，但絕大部分此方法都會和鄰近列表法同時使用，則參考距離就採用列表半徑。

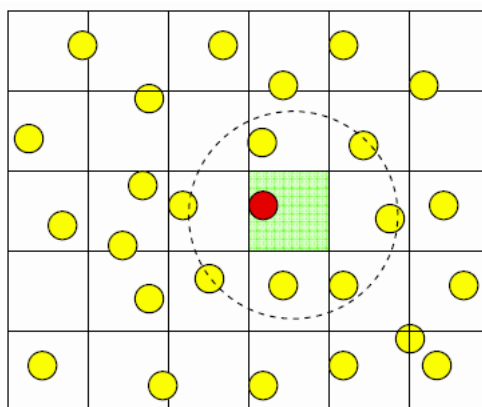


圖 4-4 Cell-Linking 法示意圖

4.6.5. 列表勢能法 (tabulated potential method)

在系統進行模擬時，重復相似的迴圈運算之中，倘若遇到三角函數、exponentiation 及 error function 時將耗費龐大的運算時間。本研究中水與高分子溶液的結構特性研究當中必需使用 Ewald sum 計算庫侖力；高分子溶液噴流研究中使用到 Morse 及 Lennard-Jones exp-6 勢能，大量的運用到這類耗費時間的函數，若將這類函式或勢能和力直接列表，模擬時以查表方式讀取數值，則可以省去很多的計算時間。然而列表的切割之粗細程度將會影響數值的精確度，由文獻⁶⁰中可知，當切割等分夠細時，實際上所產生的誤差可忽略。本研究中包把 Ercf、Exp 及三角函數皆列表運算，並分割為數萬等分，圖 4-5 為 erfc 函數列表示意圖。

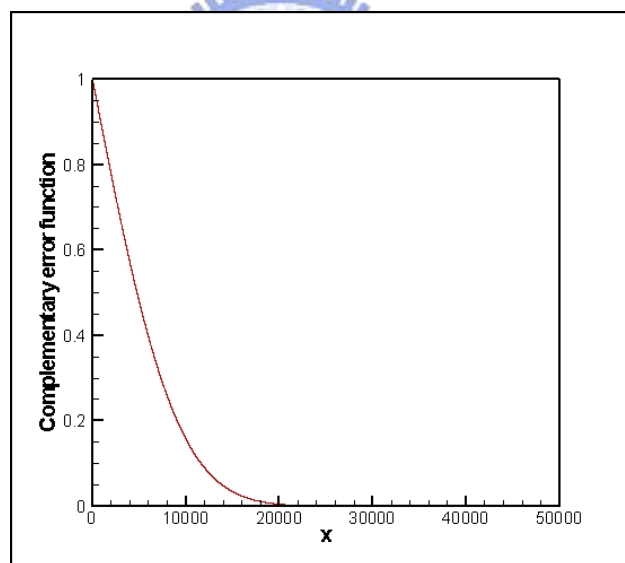


圖 4-5 提供 Ewald sum 使用之 complementary error function 列表勢能示意圖

4.7. long-range interaction

勢能的運算中，包括 Lennard-Jones 及 Morse potential 皆屬於 short-range interaction，然而當勢能屬於 long-range interaction 時，一般的運算方式並不能正確的描述，本節將討論如何處理 long-range interaction 的運算。

在 short-range interaction 計算塊狀性質，已經普遍的使用 4.4.1 提及的週期性邊界條件，然而為了避免不正確的表面效應，因此允許使用 4.6.2 所提到的截斷勢能法同時也帶來了提高運算效率的好處。然而對於 long-range interaction 而言，相同的處理方式將會發現到截斷空間之外的貢獻十分的大，不合理的截斷將造成極大的誤差及不自然的分子運動。

當勢能允許使用截斷半徑時，都必需可以使用 long-range correlation 補償截斷空間之外被忽略的貢獻。假設存在一勢能函式為 r^{-d} 形式，並代入 4.6.2 的 long-range correlation 的勢能修正式中並積分，當 $d \geq 3$ 時，修正值將為無窮大，意即無法使截斷勢能。對於這類分子間相對距力增加時，勢能之交互作用降低很慢者視為 long-range interaction。因此，在 4.2 中提到的庫侖力 (charge – charge, r^{-1}) 的運算即屬於 long-range interaction。

若將庫侖力與凡得瓦力勢能相互比較，如圖 4-6 所示。在截斷距離處可以看到 Lennard-Jones 幾乎為零，而庫侖力明顯存在相當大的數值，可想而知，截斷之外的影響超乎我們的想像。當然，我們可以馬上想到一個直接的處理方法，就是將系統直接放大，然而，可能放大至數百奈米之後可能都無法符合要求。此外在不加入任何的加速方法時，計算時間與粒子數之平方成正比，顯然這方法並不實際。

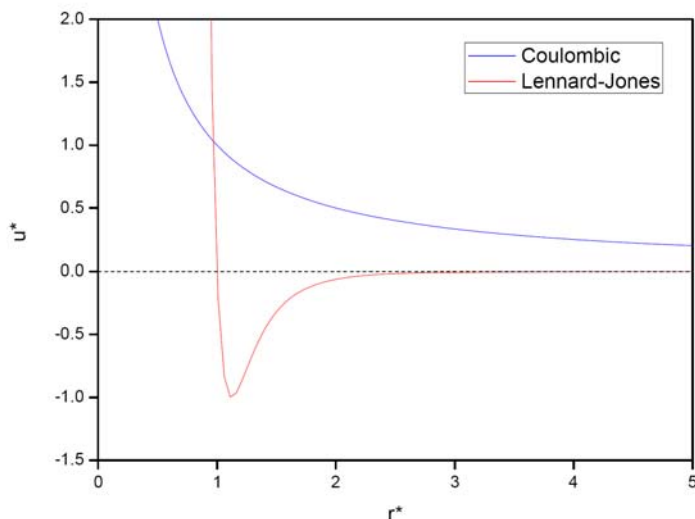


圖 4-6 比較庫倫力與 Lennard-Jones 勢能降低至零的程度

4.7.1.Ewald sum

Ewald sum 具有充份的理論基礎，已經被廣泛的使用在鏡像系統的 long-range interaction 的運算。對於庫倫力而言，若將鏡像系統列入直接計算的對象，可將庫倫作用的勢能改寫為

$$U_{coul} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}}' \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} \quad (4.28)$$

其中 q_i 及 q_j 為粒子電荷。若系統為一立方體，則 $\mathbf{n} = (n_x L, n_y L, n_z L)$ 為鏡像系統平移向量，其中 n_x 、 n_y 及 n_z 為整數值， L 為系統邊長。另外必需注意到累加函數上的註記，意味著計算中忽略在 $\mathbf{n} = 0$ 中 $i = j$ 的計算。該方程式為條件收斂 (conditionally convergent)，將會依照鏡像系統的取決規則(\mathbf{n})而有所不同。一般是以中心的原始系統向外取最鄰近的方式決定，並依照相同規則向外延伸。例如在 $\mathbf{n} = (0, 0, 0)$ 取六個 $\mathbf{n} = (\pm L, 0, 0)$ 、 $\mathbf{n} = (0, \pm L, 0)$ 及 $\mathbf{n} = (0, 0, \pm L)$ 最接近者。透過該原則可獲得一個粗糙的球形系統，如圖 4-7

所示。

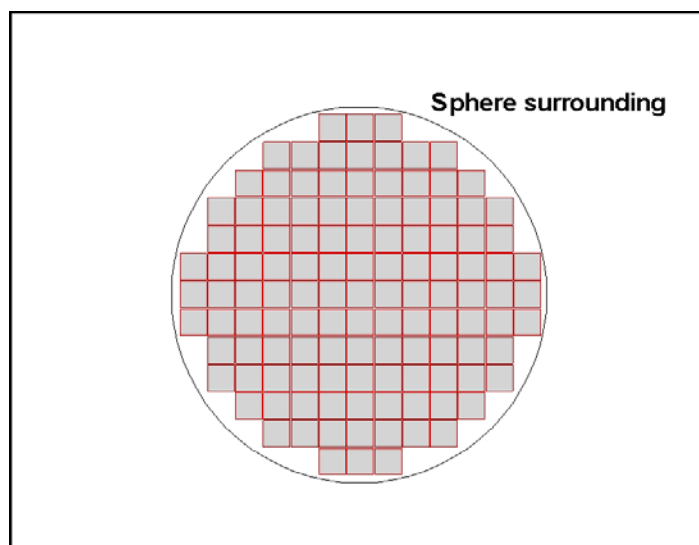


圖 4-7 系統鏡像延伸後所建立的球形系統，球之外的將依環境之介質決定相對介電常數 ϵ_s

庫倫定律視電荷為點電荷進行運算，然而我們知道上述的系統若直接運算並不實際。在 Ewald 的計算法中，將每一個點電荷周圍附加正負相反，大小相等的電荷分佈，並運用較合宜的高斯分佈來描述。點電荷在覆蓋如同離子大氣一般，遮蔽與鄰近電荷的交互作用，經推導後為 short-range interaction 的 error function 形式。

然而在額外添加電荷分佈後，必需加入抵消(canceling)的電荷分佈項來進行補償。而該抵消項經過傅利葉轉換至虛數空間(reciprocal space)累加後，再將總值轉換回到真實空間(real space)求得其貢獻值。另外，由於虛部空間項的累加中將粒子自身的作用也一併累加進去，因此必需額外再減去一項 self-term，最後可將所有方程式整理如下

$$U_{coul} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\sum_{|\mathbf{n}|=0}^{\infty} q_i q_j \frac{\text{erfc}(\kappa |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} + \left(\frac{1}{\pi L^3} \right) \sum_{\mathbf{k} \neq 0} q_i q_j \exp\left(-\frac{k^2}{4\kappa^2}\right) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right) \quad (4.29)$$

$$- \left(\frac{\kappa}{\pi^{1/2}} \right) \sum_{i=1}^N q_i^2 + \left(\frac{2\pi}{3L^3} \right) \left| \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{r}_i \right|^2$$

其中 κ 值愈大將使真實空間項的 error function 降至零的速度愈快，也會使高斯電荷分佈的波峰提高，這點將會影響到虛部空間應該取多少個 k-space。一般會選擇讓真實空間能在 $\mathbf{n}=0$ 即收斂至接近零，因此運算上將保持和一般的週期鏡像的計算方法相同，而在虛部空間取適當的 k-space 進行累加。實際運算上，一般取 $\kappa=5/L$ ，真實空間的截斷半徑取 $L/2$ ，虛部空間的 k-space 約為 100~200 進行累加。注意到式中的第四項，該項考慮球形系統之外的介質對系統的影響，如圖 4-7 所示。當環境介質為良好的導體時無需添加該項，若為真空環境則必需要進行修正。



4.8. 性質計算

4.8.1. 溫度

以微觀的角度來看，溫度 (Temperature) 來自於原子的運動，分子動力學可以輕易的追蹤每顆粒子的位置及動量，藉此計算出系統的溫度。根據氣體動力論可以得到下列方程式：

$$E_k = \frac{3}{2} k_B T$$

$$T = \frac{m_i}{3k_B N} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i \right\rangle \quad (4.30)$$

其中 E_k 為動能， N 為總粒子數， k_B 為波茲曼常數， T 為溫度。



4.8.2. 壓力

壓力 (Pressure) :

$$P = P_{mx} + P_{fx} = \frac{1}{3V} \left[\left\langle \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i^2 \right\rangle + \left\langle \sum_{i<j} \sum \mathbf{r}_{ij} \circ \mathbf{F}_{ij} \right\rangle \right] \quad (4.31)$$

其中 P_{mx} 為粒子通過空間平面之動量變化量造成的壓力。 P_{fx} 為兩粒子間交互作用施加在平面上的壓力， \mathbf{F}_{ij} 為 i 與 j 粒子間作用力。壓力的 long-range correction 列於下：

$$\frac{P_{LR}}{\rho k_B T} = \frac{-2\pi\rho}{3k_B T} \int_{r_c}^{\infty} r \frac{dU(r)}{dr} g(r) r^2 dr \quad (4.32)$$

其中 ρ 為密度， k_B 為波茲曼常數， T 為溫度， $U(r)$ 為勢能函數， $g(r)$ 為徑

向分佈函數於下一小節中介紹。

4.8.3. 徑向分佈函數

在分子動力學模擬中無法在模擬前就確定物理的相態，即便是參考了實際的文獻資料，也不能斷定在模擬中會有相同的結果，因此我們需要決定結構的方法，RDF 為其中一種最常見的方法。

$$g(r) = \frac{\sum_{k=1}^M N_k(r, \Delta r)}{M \left(\frac{1}{2} N \right) \rho V(r, \Delta r)} \quad (4.33)$$

$N_k(r, \Delta r)$ 為每個 time-step 在距離 $r \sim r + \Delta r$ 球殼中出現的粒子數， N 為總粒子數， ρ 為系統平均密度， $V(r, \Delta r)$ 為距離 $r \sim r + \Delta r$ 球殼體積， M 為統計 M 步 time-steps。其物理意義為一個粒子質心出現在另一個粒子質心 $r \sim r + \Delta r$ 球殼空間的機率，在奈米噴流中可以藉由徑向分佈函數幫助液滴的液氣界面的界定。

5. 模擬系統

5.1. 水與聚氧乙烯水溶液塊材系統

本研究第一階段首先建立高分子溶液以作為噴流模擬的材料，在選定合適的勢能之後，將分為塊材水溶液與聚氧乙烯水溶液兩系統進行研究。

水溶液的研究主要根據 Yujie 等人於 2006 年發表之文獻¹⁸內容建立系統，本研究中系統為 NVT ensemble，總共使用 216 顆水分子，並固定體積保持密度為 $1\text{g}/\text{cm}^3$ ，如所圖 5-1 所示，平衡與取樣的模擬同樣採用 Nose-Hoover 控制系統溫度，使溫度保持在常溫 298.16 K；使用週期性邊界條件藉以研究塊材性質，對於 short-range interaction 使用截斷勢能法並取截斷半徑為 9 Angstrom，另外 long-range interaction 之庫倫力則使用 Ewald sum 計算，其中實部空間取截斷半徑 $L/2$ ，虛部空間 k 取 6。使用 Fifth-order Gear's predictor-corrector 數值方法進行演算，並取一個步進時間(time-step)為 0.4 fs，模擬總共執行 2 ns (5000000 time-step)，1 ns 使系統達到平衡，再執行 1 ns 進行取樣計算。該系統模擬條件歸納於表 5.1 中。

另外，對於聚氧乙烯的而言無需從長鏈分子進行驗證，根據 Smith 等人^{43-46, 61}一連串的研究，可以瞭解在分子動力學模擬中 1, 2-二甲氧基乙烷 (DME)是聚氧乙烯材料之基礎，包括聚氧乙烯及該材料與水之間的作用力，都是先透過 1, 2-二甲氧基乙烷的研究建立參數，進而延伸至高分子聚氧乙烯的相關研究，因此將針對 1, 2-二甲氧基乙烷水溶液進行研究及討論。系統的模擬方法與水溶液的研究相似，同樣為 NVT ensemble，使用兩種不同的溶液組成，分別為 $X_{DME} = 0.18, 0.72$ 莫耳分率 (分別為 46 條 DME 加 200 顆水分子及 77 條 DME 加上 30 顆水分子)，如圖所示。固定體積保持密度為 $1.122\text{g}/\text{cm}^3$ (系統邊長約為 23.5 Angstrom)，並控制溫度保持在 318 K。模擬

總共執行 0.8 ns (2000000 time-step)，0.1 ns 使系統達到平衡，再執行 0.7 ns 進行取樣計算。該系統模擬條件歸納於表 5.2 中。

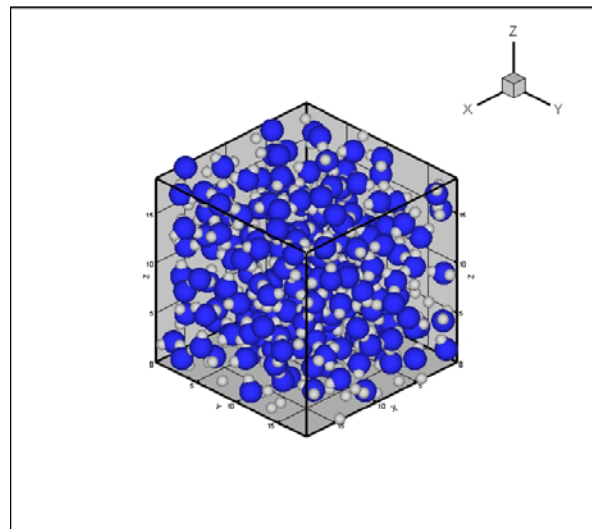


圖 5-1 216 個水分子(H_2O)之平衡態熱力學系統三維示意圖。其中藍色原子為氧，灰色為氫

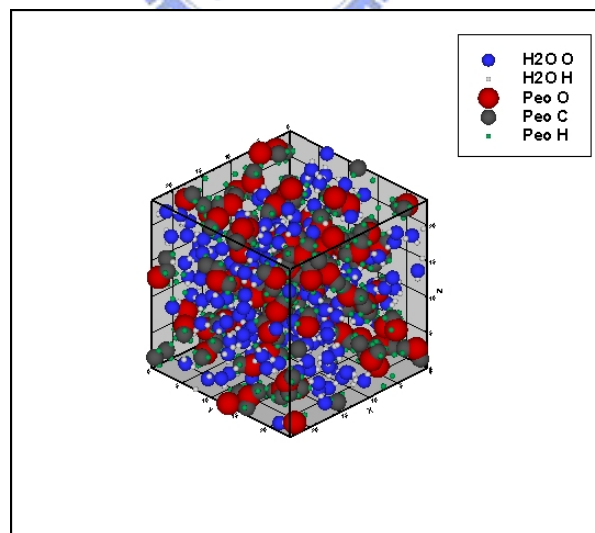


圖 5-2 45 條 1,2-二甲氧基乙烷 (DME) 及 200 顆水分子 ($X_{DME} = 0.18$) 之平衡態熱力學系統三維示意

表 5.1 研究塊材水溶液性質之系統操作條件

Model	SPC/Fw
Ensemble	NVT
Molecular numbers	216 H ₂ O
Density	1 g/cm ³ (L is 18.6 Angstrom)
Temperature	298.16 K
Thermostat	Nose-Hoover
Algorithm	Fifth-order Gear's predictor-corrector
Long-range interaction	Ewald sum
reciprocal space of k	6
Real space of cut-off	L/2 (L is system of boundary length)
Short-range of cut-off	9 Angstrom
Total simulation time	2 ns (5,000,000 time-steps)
Equilibrium time	1 ns (2,500,000 time-steps)
Sampling time	1 ns (2,500,000 time-steps)
Time-step	0.4 fs

表 5.2 研究塊材 DME 水溶液性質之系統操作條件

Model	Explicit atoms (by Smith et al.)
Ensemble	NVT
Molecular numbers	30 DME & 200 H ₂ O $X_{DME} = 0.18$ 77 DME & 30 H ₂ O $X_{DME} = 0.72$
Density	1.122 g/cm ³ (L is 23.5 Angstrom)
Temperature	318 K
Thermostat	Nose-Hoover
Algorithm	Fifth-order Gear's predictor-corrector
Long-range interaction	Ewald sum
reciprocal space of k	6
Real space of cut-off	L/2 (L is system of boundary length)
Short-range of cut-off	9 Angstrom
Total simulation time	0.8 ns (2,000,000 time-steps)
Equilibrium time	0.1 ns (250,000 time-steps)
Sampling time	0.7 ns (1,750,000 time-steps)
Time-step	0.4 fs

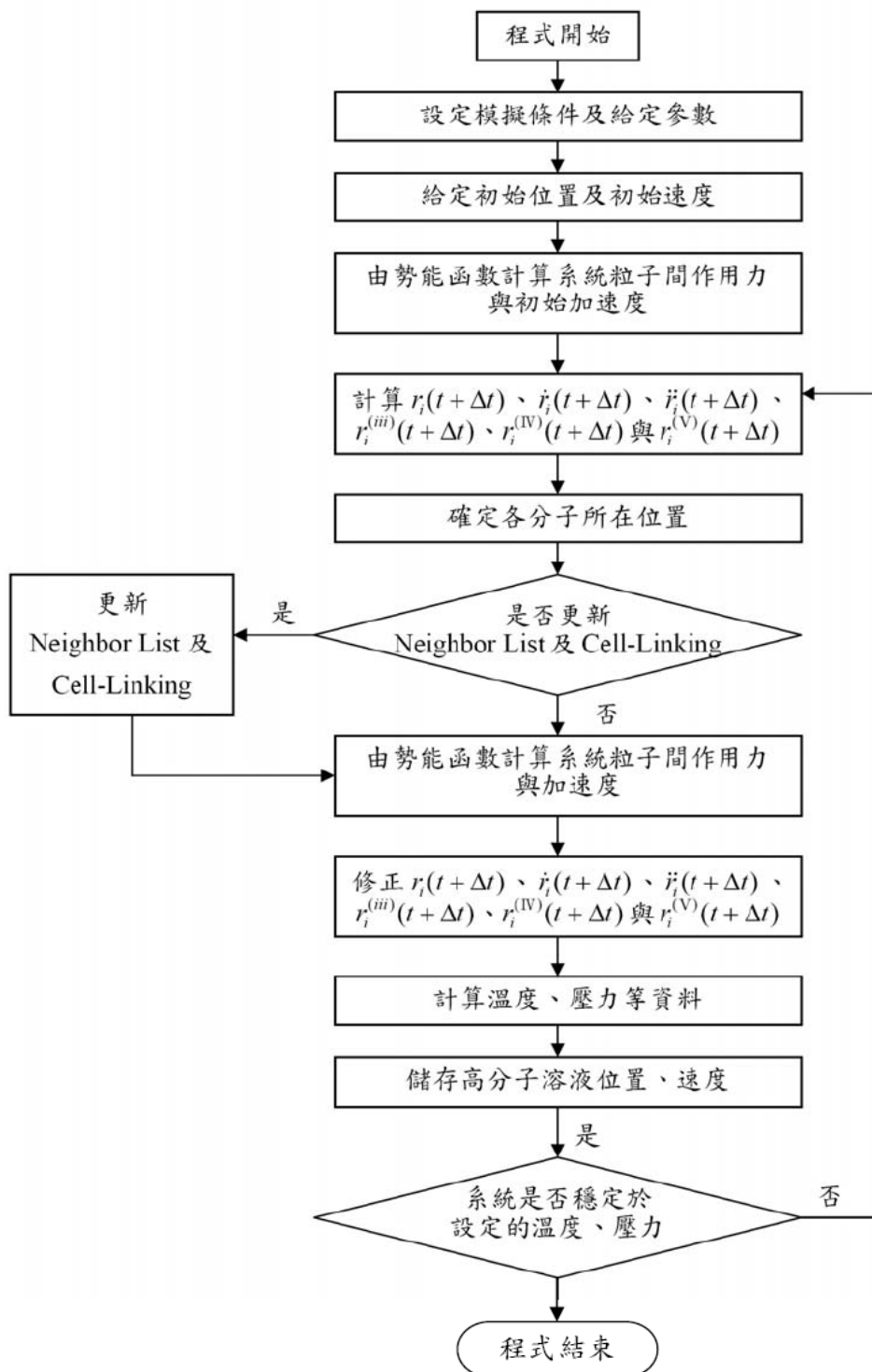


圖 5-3 塊材性質模擬流程圖

5.2. 高分子溶液噴流系統

本研究所使用的噴嘴模型如圖 5-4 所示，噴嘴材料使用金原子並以 FCC [100] 排列而成，整體噴嘴大小為長度 8.8 奈米、直徑為 8 奈米的圓柱型結構；容器內部直徑為 6 奈米，出口端為 3 奈米，收縮角度為 135° ，詳盡的幾何結構如圖 5-5 所示。

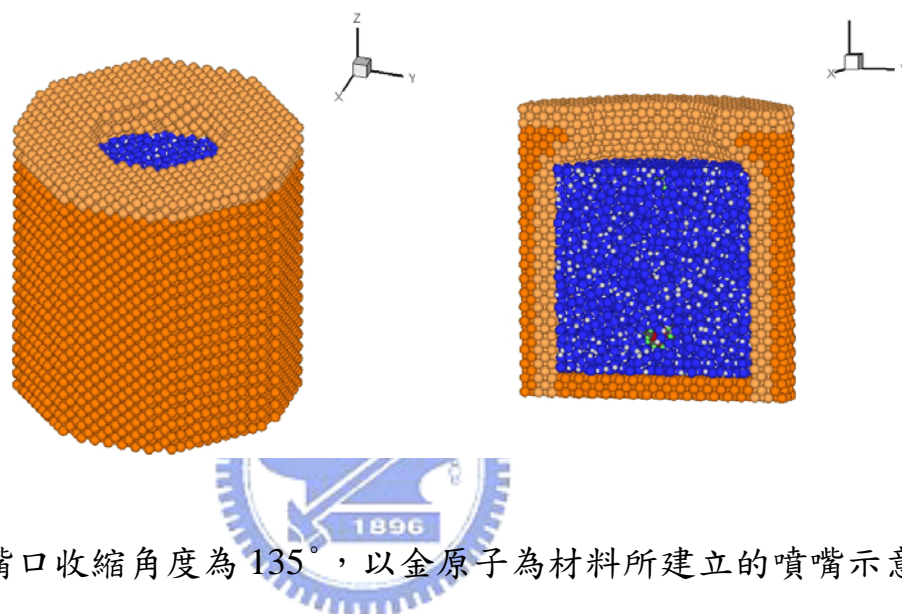


圖 5-4 嘴口收縮角度為 135° ，以金原子為材料所建立的噴嘴示意圖

由於首次模擬高分子溶液之噴流行為，僅添加少量高分子的系統進行研究，以縮短整體模擬時間，透過本研究探索各種操作條件對聚氧乙烯水溶液噴流的影響，以做為未來相關研究之基礎。系統使用 6240 顆水分子及 6 條聚合度 12 的聚氧乙烯分子(重量百分比為 0.0275%)。在進行噴流模擬之前，必需將材料控制到指定的初始條件然後放入噴嘴之中。首先將材料適當的排列在空間中，透過一作用力將材料壓縮到指定體積，考慮到壓縮後能獲得較均勻的高分子溶液，在壓縮前先以高溫模擬，隨後再下降至指定溫度後再壓塊，然後將材料置入噴嘴中，並進行 0.2ns 讓材料與噴嘴達到平衡狀態。

在平衡過程中，噴嘴內部高分子溶液及內緣金屬控制在指定溫度，由

於噴嘴表面在噴流過程中將產生潤溼(wetting)的現象，因此在表面另外控制在較高的溫度。材料部分使用的是 Nose-Hoover 進行控溫，噴嘴部分考量到執行噴流過程為非平衡態，因此使用 Simple velocity scaling 控溫。

開始執行噴流時，將不再控制材料的溫度於真空下進行模擬。本研究為壓電式之推擠型噴流研究，並以恆定擠壓速度作為驅動力¹⁵，同樣以金原子為材料建立一圓形薄片作為推擠工具。

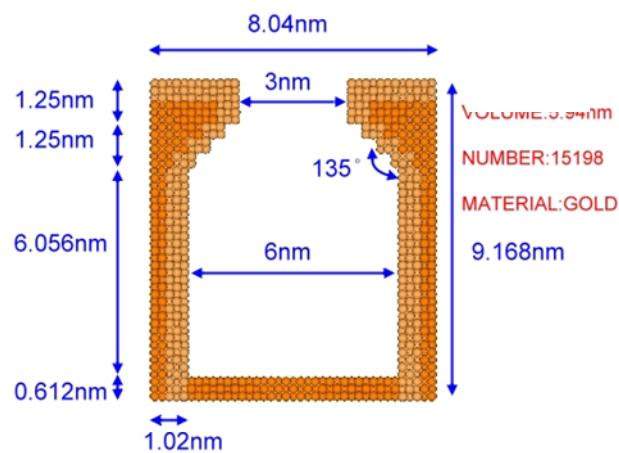


圖 5-5 嘴模型幾何示意圖

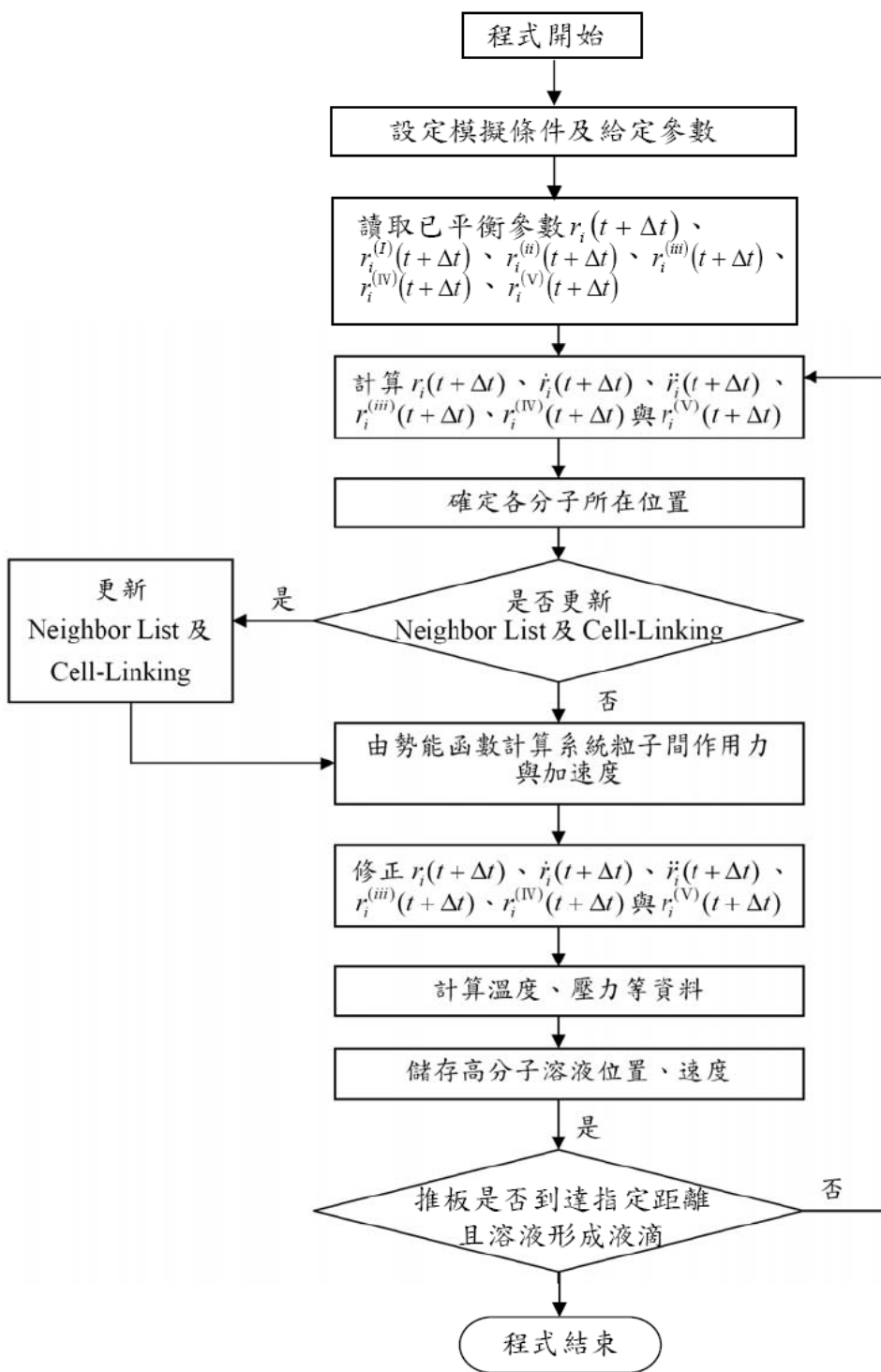


圖 5-6 奈米噴流模擬流程圖

6. 結果與討論

6.1. 塊材水溶液結構性質

首先，針對塊材水溶液系統進行模擬並且與文獻¹⁸的結果比較。根據文獻¹⁸的研究，適當的調整平衡鍵長及鍵角參數可以改善 SPC model 統計特定性質的誤差，同時些許影響水分子結構，本研究將透過徑向分佈函數分析上述兩項變因對結構的影響，隨後建立 SPC/Fw 水分子模型。徑向分佈函數的結果由作用力所決定，因此模擬的結果與文獻結果相同即可驗證模擬程式與文獻無誤，然後接著進行下一階段的研究。系統使用 216 顆水分子，於 298.16 K 密度為 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 條件下進行模擬，詳細系統條件列於表 5.1 中，研究中統計氧-氫原子、氧-氧原子的徑向分佈函數。

6.1.1. 平衡鍵長與分子結構

透過徑向分佈函數的結果，可以描述與環境之間的結構關係。研究中發現不同的平衡鍵長對於水分子的動態行為有明顯的影響(如擴散係數)，同時對於水分子結構有些許影響。圖 6-1 為我們所模擬的水分子氧-氧原子的徑向分佈函數結果，採用 SPC/Fw 水分子勢能模型，其中僅改變不同鍵長(從 0.98\AA 到 1.02\AA)進行結構變化的探討。由圖中可以發現，較大的 O-H 平衡鍵長會使分佈函數之波峰與波谷更加的明顯，意即波峰提高而波谷變的更深分子間作用力變強，此外第一個波峰隨著平衡鍵長的增加而向左偏移，從 2.76\AA (鍵長 0.98\AA) 偏移到 2.70\AA (鍵長 1.02\AA)，即兩顆鄰近氧原子間的平均距離隨之縮小，也就是說鄰近兩顆氧原子間的作用力在較長的平衡鍵長下，彼此間會有較大的吸引力。將模擬的結果與文獻進行比較，如圖 6-1 與圖 6-2 所示，在相同條件下所模擬出來的結果完全一致。

另一方面，水分子之氫鍵強度與氧-氫徑向分佈函數有密切的關係，圖 6-3 為我們所模擬的結果，與文獻結果相比（圖 6-4）完全一致。該分佈函數隨著鍵長的改變，第一個波峰同樣的會有偏移的現象，從 1.78Å（鍵長 0.98Å） 偏移到 1.69Å（鍵長 1.02Å），並且提高第一個波峰，意即氫鍵強度隨鍵長增加而變強。

6.1.2. 平衡鍵角與分子結構

對於 SPC/Fw 水分子勢能模型在相同條件下，僅改變不同平衡鍵角，模擬的結果如圖 6-5 所示，與圖 6-6 的文獻結果完全相同。在不同的平衡鍵角下，會使水分子的介電常數(static dielectric constant)有明顯的改變，但是對於徑向分佈函數並不會有太大的影響。

6.1.3. SPC/Fw 勢能模型之分子結構

SPC/Fw 水勢能模型採用 1.012Å 之平衡鍵長與 113.24° 之平衡鍵角，試圖獲得一個最佳的水分子模型，其徑向分佈函數如圖 6-7 所示，與本研究模擬結果幾乎完全相同（圖 6-8）。可以發現該分子模型的模擬結果與實驗值相當接近，僅僅只有在第一水合層的部分有少許高估的情形。

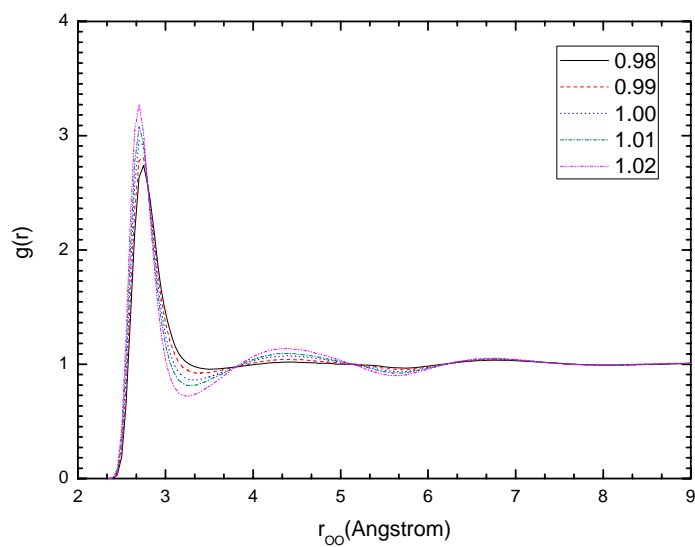


圖 6-1 水分子 256 顆，溫度 298.16 K SPC/Fw model 於不同平衡鍵長設定，
氧-氧原子徑向分佈函數

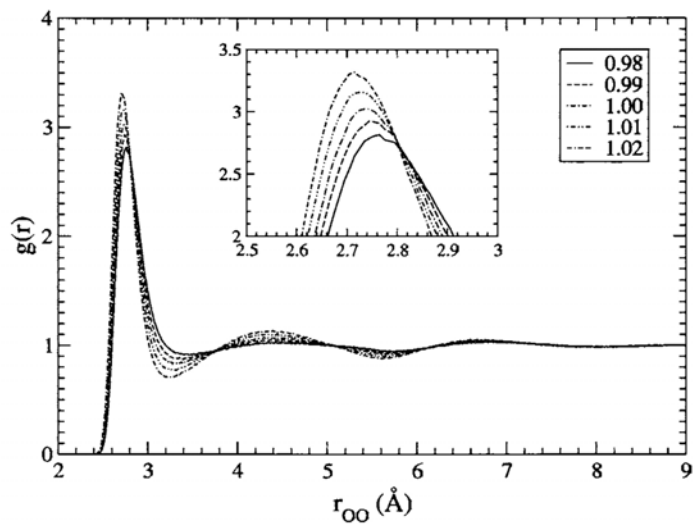


圖 6-2 文獻 18 中水分子與不同平衡鍵長之氧-氧原子徑向分佈函數

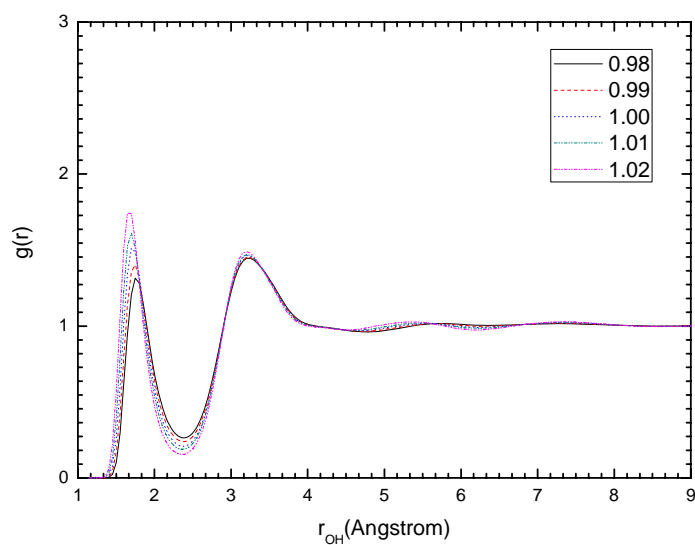


圖 6-3 水分子 216 顆，溫度 298.16 K SPC/Fw model 於不同平衡鍵長設定，
氧-氫原子徑向分佈函數

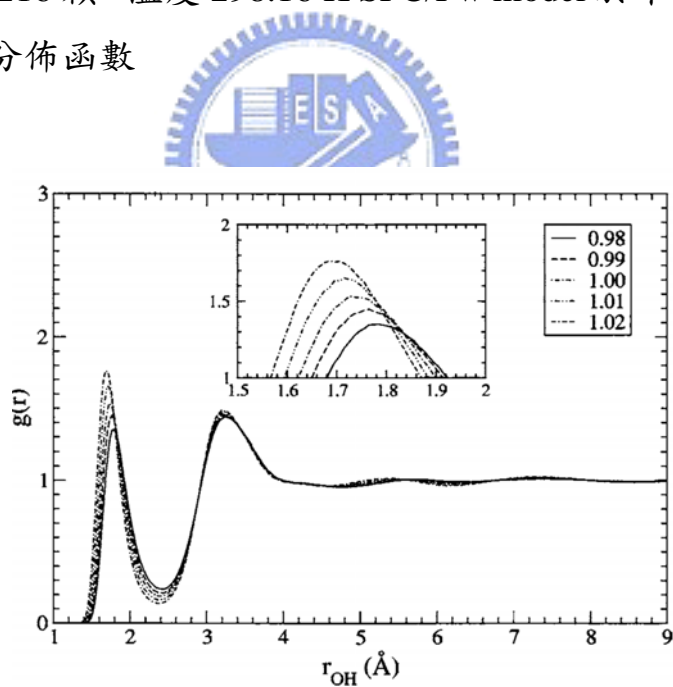


圖 6-4 文獻 18 中水分子與不同平衡鍵長之氧-氫原子徑向分佈函數

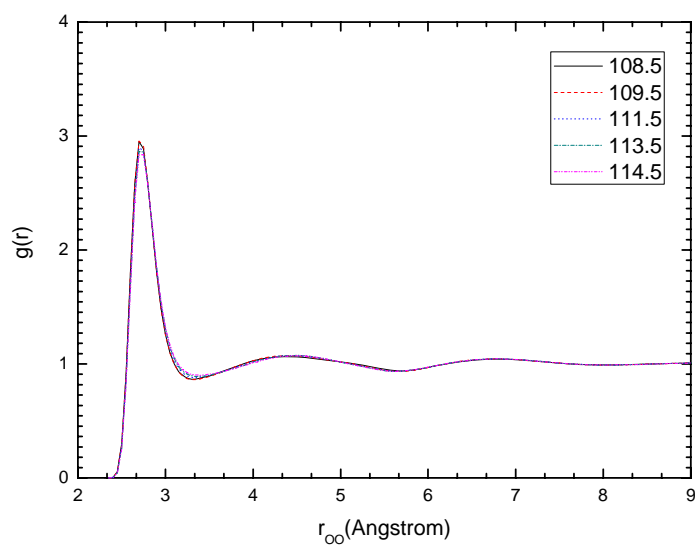


圖 6-5 水分子 216 顆，溫度 298.16 K 下 SPC/Fw model 於不同平衡鍵角設定，氧-氧原子徑向分佈函數

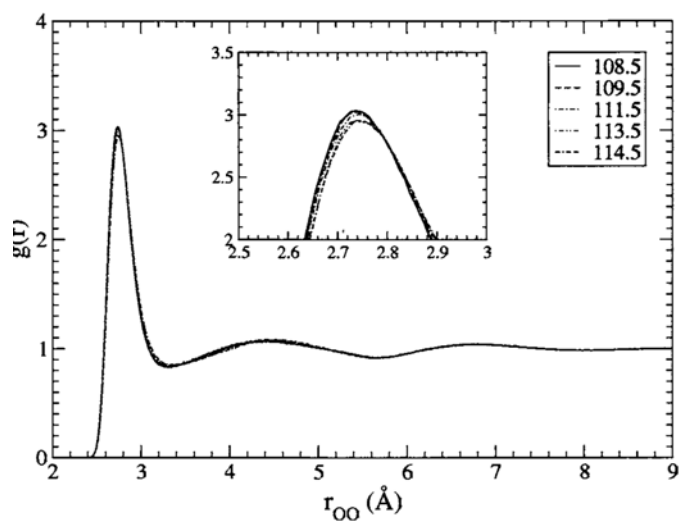


圖 6-6 文獻 18 中水分子與不同平衡鍵角之氧-氧原子徑向分佈函數

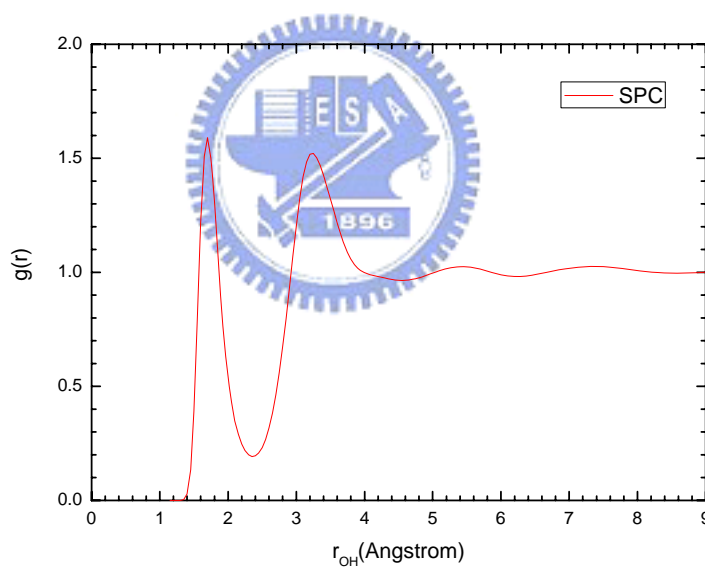
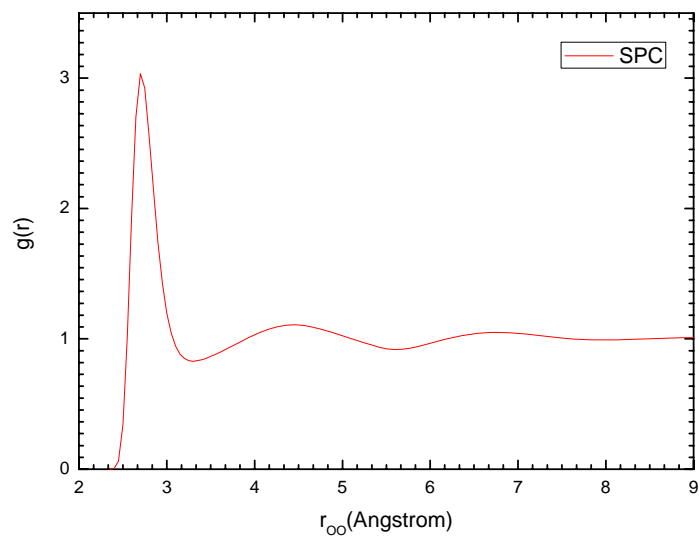
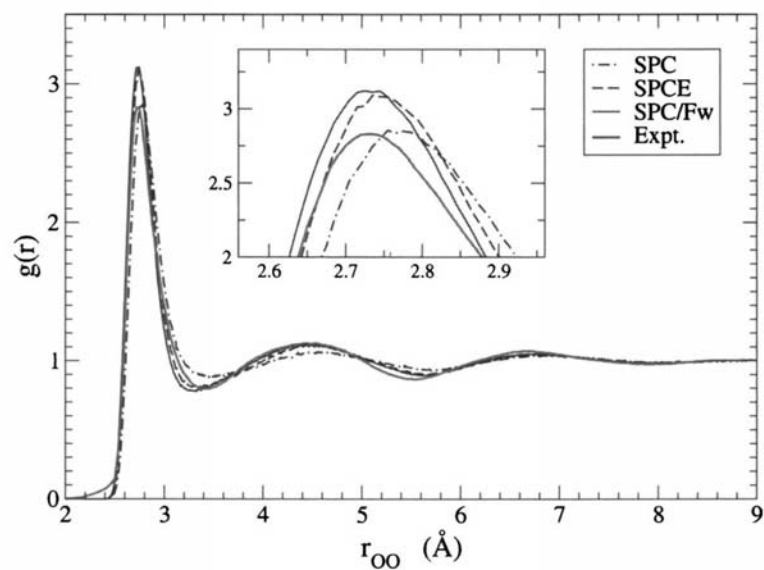


圖 6-7 水分子 216 顆，溫度 298.16 K 密度為 $1g/m^3$ ，SPC/Fw model 徑向分佈函數



(a)

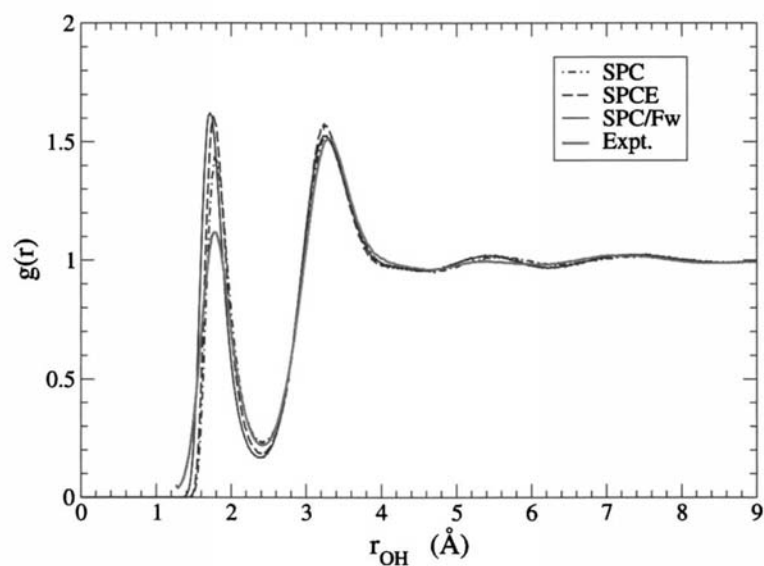


圖 6-8 文獻 18 中比較實驗結果與 SPC/Fw model 的徑向分佈函數，結果中顯示第一個波峰的高度有些許高估的情形

6.2. 高分子溶液結構性質

成功的驗證水分子之後，更進一步研究高分子溶液材料，由於奈米噴流研究計算量相當龐大的，因此選用結構較為單純之材料以利於研究，聚氧乙烯為合適的選擇並以水作為溶劑。根據 Smith 等人^{43-46, 62}一連串的研究，1, 2-二甲氧基乙烷(DME)是聚氧乙烯材料之基礎，包括聚氧乙烯及該材料與水之間的作用力，因此將針對 1, 2-二甲氧基乙烷水溶液進行研究及討論。研究中分別使用 45 條 1, 2-二甲氧基乙烷分子及 200 顆水分子($X_{DME} = 0.18$)及 77 條 1, 2-二甲氧基乙烷分子及 30 顆水分子($X_{DME} = 0.72$) 兩種系統，於 318 K 密度為 $1.122\text{g}/\text{m}^3$ 條件下進行模擬，詳細系統條件列於表 5.2 中。研究中統計氧(DME)-氫(水)原子、氧(DME)-氧(水)原子的徑向分佈函數及局部密度比值，並與文獻⁴⁶的研究結果進行比較。

6.2.1. 溶液中 1, 2-二甲氧基乙烷與水分子結構

首先研究稀釋 1, 2-二甲氧基乙烷水溶液，根據 Smith 等人的研究可以發現，不同的水分子模型及溶質與溶劑間的參數會影響到兩材料的結構⁴⁶，如圖 6-7 所示在稀釋水液溶下，使用 MCY 模型 1, 2-二甲氧基乙烷與水之間的作用力最強而 SPC/E 則為最弱，其他勢能並不會造成結構上有太大的差別。考量到計算速度之問題，採用較簡單的 SPC 水勢能模型建立高分子水溶液材料，因此針對該勢能的 1, 2-二甲氧基乙烷水溶液進行模擬，結果如圖 6-7 所示，與文獻結果圖 6-8 一致。

水分子間的結構在稀釋溶液下，不同的水勢能造成的影響並不大，然而在 1, 2-二甲氧基乙烷含量較高的情況下，則會有相當大的差異。

6.2.2. 溶液中水結構

Smith 等人的研究中，由於 SPC/E 水分子與 1,2-二甲氧基乙烷之間的作用力較少，相反的水之間的作用力則會較強，水分子的叢集現象也較為明顯。相較於 MCY 水勢能模型則會有相反的結果。同樣的，我們採用 SPC 水勢能模型(未來將引近 SPC/Fw)模擬出水分子局部(local) 密度與塊狀(bulk) 水溶液密度之比值，與文獻值相比較同樣能獲得相似的結果。



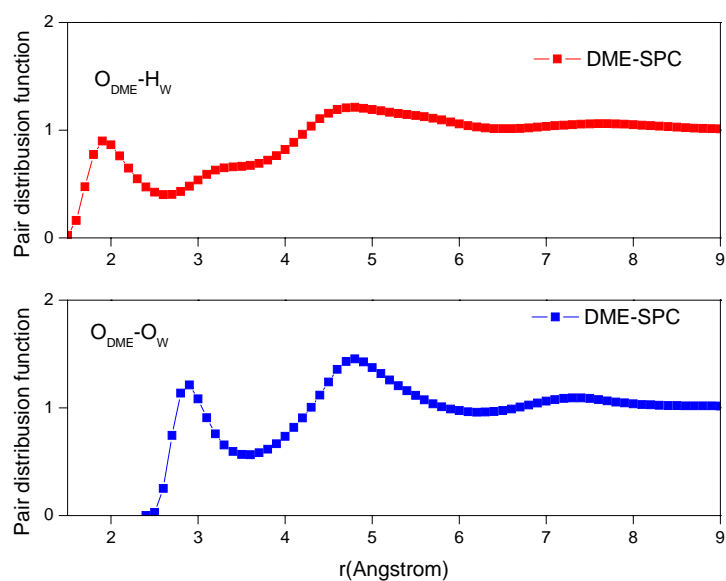


圖 6-9 DME 水溶液於 318 K，DME 莫耳分率 (X_{DME}) 為 0.18。分別為 $O_{DME}-O_{Water}$ 及 $O_{DME}-H_{Water}$ 的徑向分佈函數

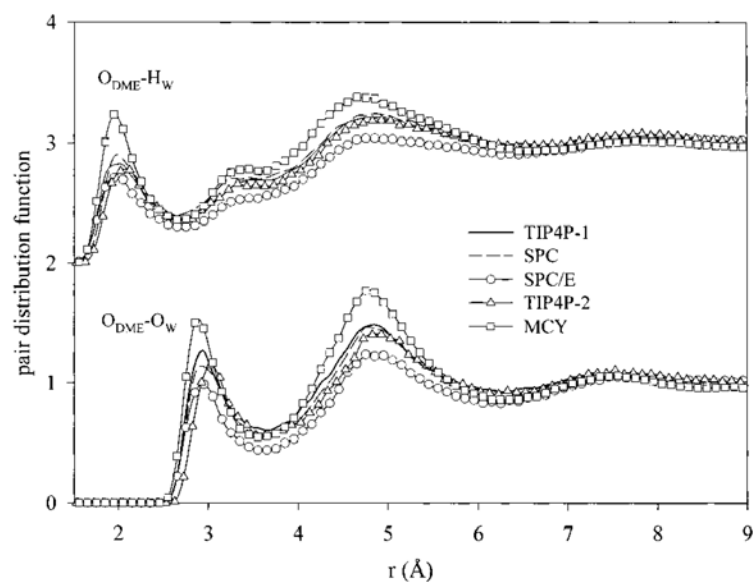


圖 6-10 文獻 46 中 DME 水溶液 $O_{DME}-O_{Water}$ 及 $O_{DME}-H_{Water}$ 的徑向分佈函數。其中 $O_{DME}-H_{Water}$ 的部分補償 2 的數值

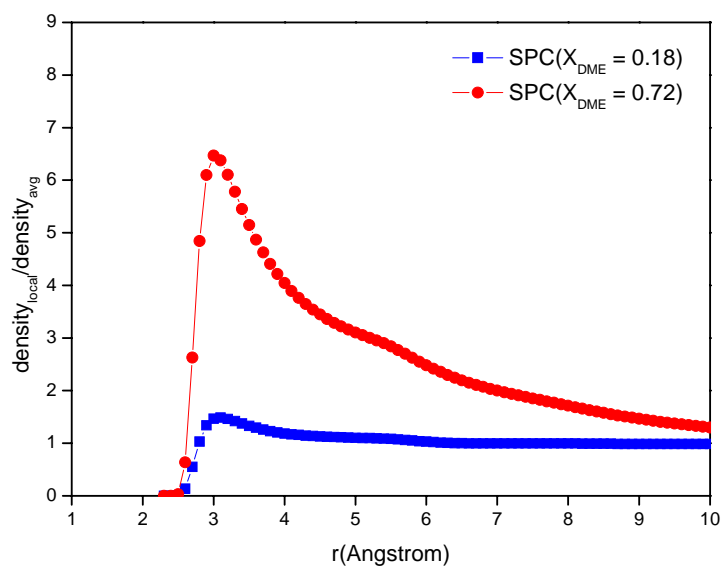


圖 6-11 DME 水溶液於 318 K。分別為 DME 莫耳分率(X_{DME})0.18 及 0.72 的局部(local)與塊狀(bulk)水溶液密度比值

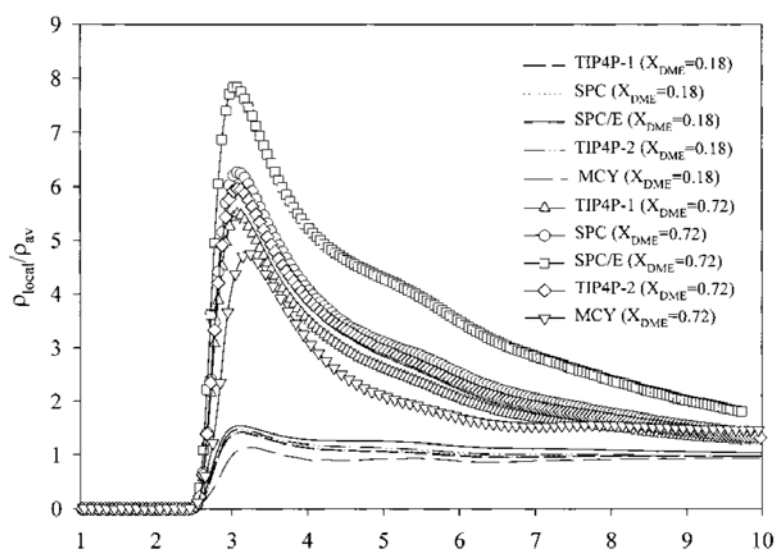


圖 6-12 水獻 46 中，DME 莫耳分率(X_{DME})為 0.18 及 0.72 的局部(local)與塊狀(bulk)水溶液密度比值

6.3. 高分子溶液噴流特性

本研究主要探討不同擠出的驅動力對噴流過程的影響。研究中採用等速度推擠的方式¹⁵，針對五種不同的推擠速度進行研究，分別為 40 m/s、80 m/s、120 m/s、160 m/s 及 200 m/s，噴嘴模型統一使用進料口直徑為 3 nm 出料口為 6nm，進出口截面積比為一比四，如圖 5-5 所示，詳細說明於 5.2 節中介紹。

研究中分別對於溶液未用盡之擠出與溶液用盡後溶液自然斷裂、飛行兩過程進行分析。對於第一個部分，為了進行比較因此需要選擇一個合理的基準點，在不同的推擠速度之下，相同的時間並不能作為一個很好的比較基準，因此選用推板推擠的距離與完全推擠完之距離比例作為基準，從開始至溶液用盡為此為分八個部分進行比較，如圖 6-13 所示。

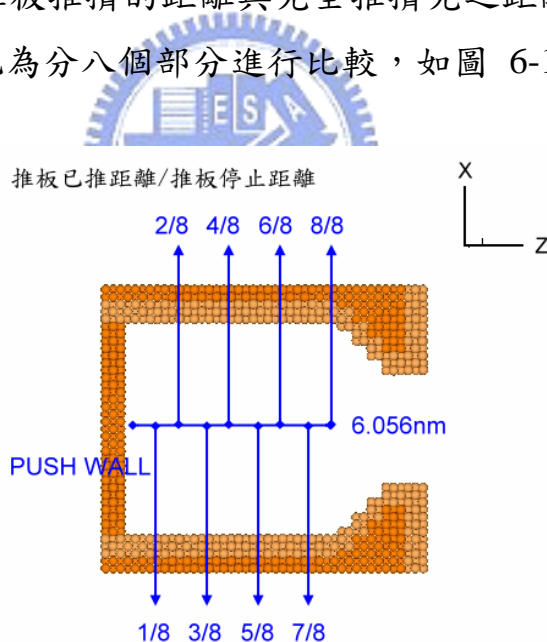


圖 6-13 不同推板位置示意圖

第二部分則時間點作為比較，以溶液噴盡之時間作為起點每 10 ps 時間間隔觀察噴流之特性。

6.3.1. 噴流模擬擠出現象

圖 6-14 至圖 6-18 分別為溶液用盡前(推板停止前),不同推擠速度的噴流瞬時圖。圖 6-14 為 40 m/s 系統,當推板至 3/8 的部分時(54 ps)溶液到達出口處隨後溶液開始噴出,在靠近出口區的聚氧乙烯也因為孔口縮小使速度加快而首先離開噴嘴;在推板至 5/8 處時(90 ps)已經有相當比例的溶液噴出,可以觀察到溶劑有揮發的現象,此外噴嘴表面產生潤溼(wetting)的現象,在文獻¹⁰同樣可以觀察到相似的情形。在推板至 6/8 處時,產生的液處明顯的偏移,這是因為高分子的擾動牽引液柱的流向導致偏移;直至最後可以發現,由於推板速度 40 m/s 的軸向速度貢獻不大,溶液在擠出後在噴嘴出口附近會傾向聚集成為一液滴,該現象也有可能是添加高分子所導致的結果。最後所有的高分子會聚集在一起後形成一個較大的溶液滴,隨後從液柱中斷裂。




圖 6-15 為 80 m/s 系統,推板增加兩倍的速度後在溶液剛噴出之前其實是沒有明顯的差別,在推板至 5/8 處開始有些許差異,可以發現潤溼的現象至此仍不明顯;到了 6/8 處時,在相同的推板距離產生的液柱長度比 40 m/s 來的長,此外高分子的擾動對液柱的影響較不明顯,但是仍然可見有高分子處會有溶液聚集的現象;在推板至 7/8 處時,由於推速增加使溶液溫度上升較多,揮發的程度相對提高,同時高分子不再全部聚集在一起而分為兩個部分,在前面的部分同樣傾向形成一顆液滴,然而後方的高分子所在的地方卻發生液柱斷裂的情形;最後在溶液用盡時液柱發生斷裂,同時也是所有系統中唯一在墨料用盡之前就發生液柱斷裂。然而斷裂的液柱及液滴同樣有偏移且大小不一的結果,這也是因為高分子所導致的結果。

圖 6-16 為 120 m/s 系統,同樣可以發現在剛噴出溶液之前並沒有明顯差異。於推板 5/8 之後可以觀察到,由於足夠的軸向趨動力,直到墨料用盡之前液柱軸心都維持不變;於 7/8 之後可以發現,溶液飛行的距離(不考慮

揮發溶劑)反而比 80 m/s 的推擠速度來的短，即使速度再上升至 200 m/s 也是相同的結果，這是因為在 80 m/s 的系統下，液柱發生自然斷裂的情形，最前端的液滴受後方液柱吸引力逐漸變小，最後液滴將以斷裂時的速度等速向前飛行。然而，較快的推擠速度之所以無法在溶液用盡前發生斷裂，因為推擠速度過快溶液來不及發生斷裂現象便用盡。除此之外，120 m/s 雖然噴流液柱的軸心並不會偏移，然而高推速使溶液溫度上升的更多，揮發更加的明顯，甚至液柱發生類似破裂的情形。圖 6-17 及圖 6-18 分別為 160 m/s 及 200 m/s 的噴流系統。從圖中可以看到與 120 m/s 的結果十分相似，但是揮發的情形更加的嚴重，最後液柱破裂的狀況更加的明顯，也因此潤溼的情形也較輕微。

到目前為止可以瞭解，過快的推板速度將產生嚴重的溶劑揮發，無法產生良好的噴流；然而，推板速度慢高分子的擾動將影響液柱及液滴的控制。



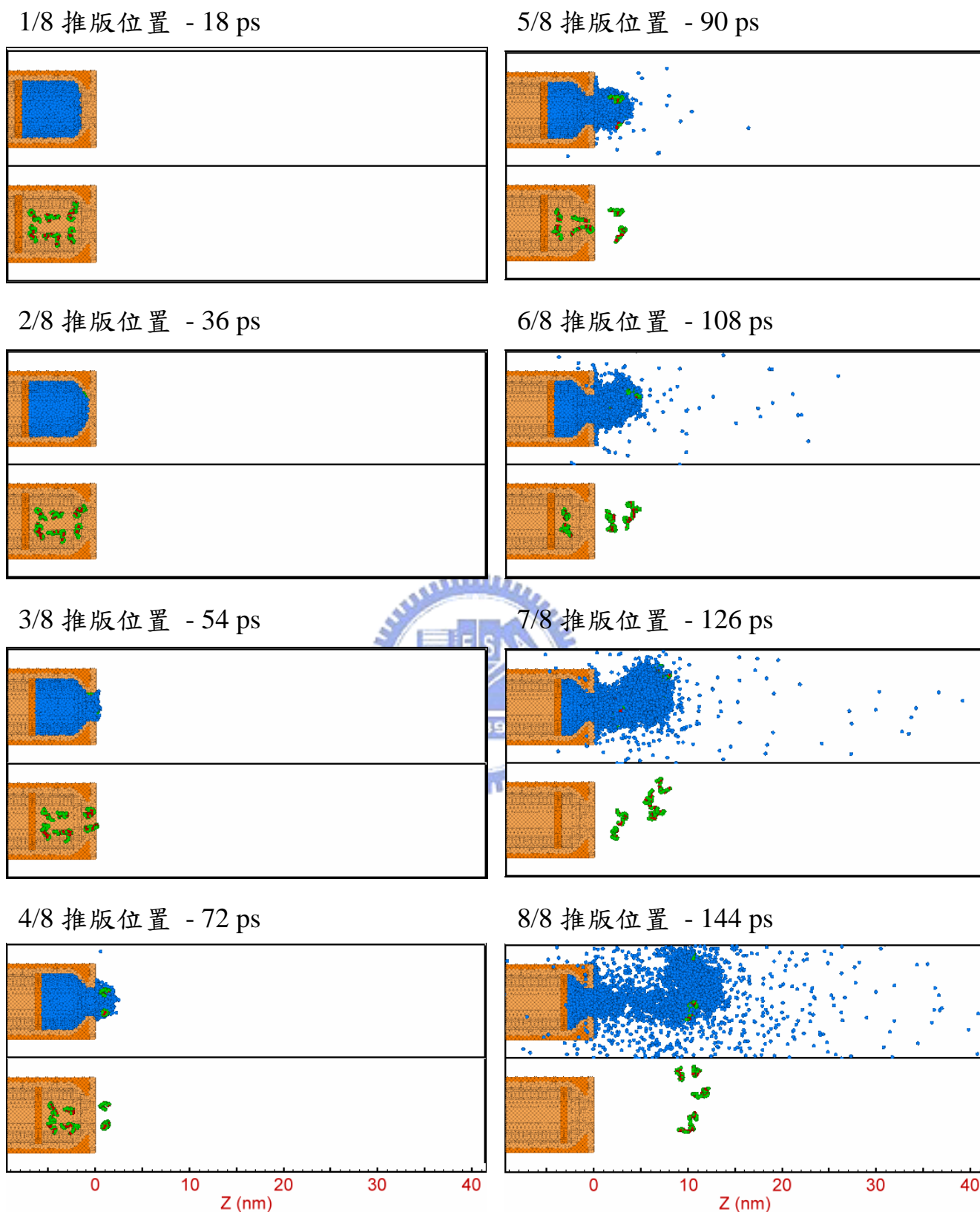


圖 6-14 推擠速度 40 m/s 聚氧乙烯水溶液噴流過程圖

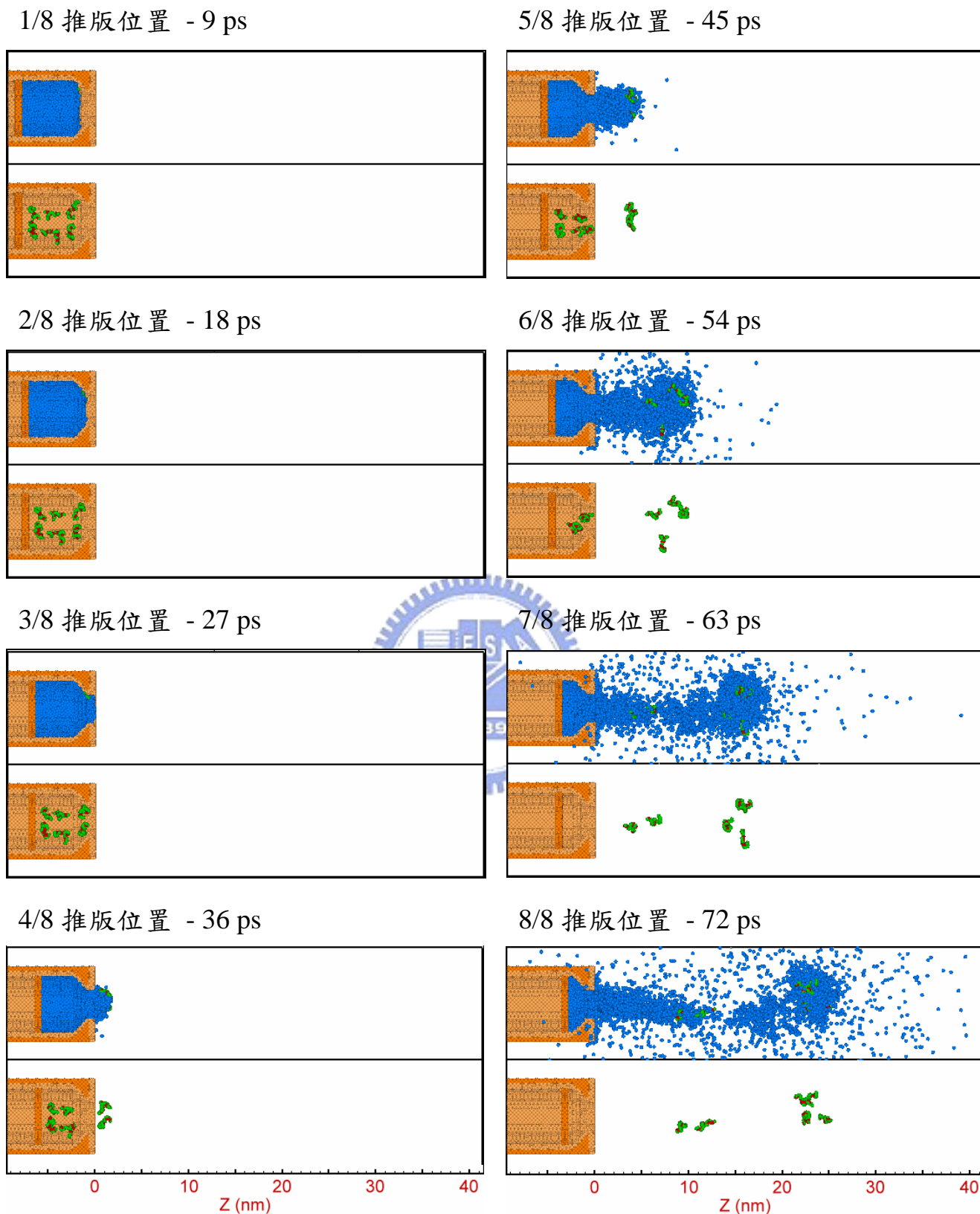


圖 6-15 推擠速度 80 m/s 聚氧乙烯水溶液噴流過程圖

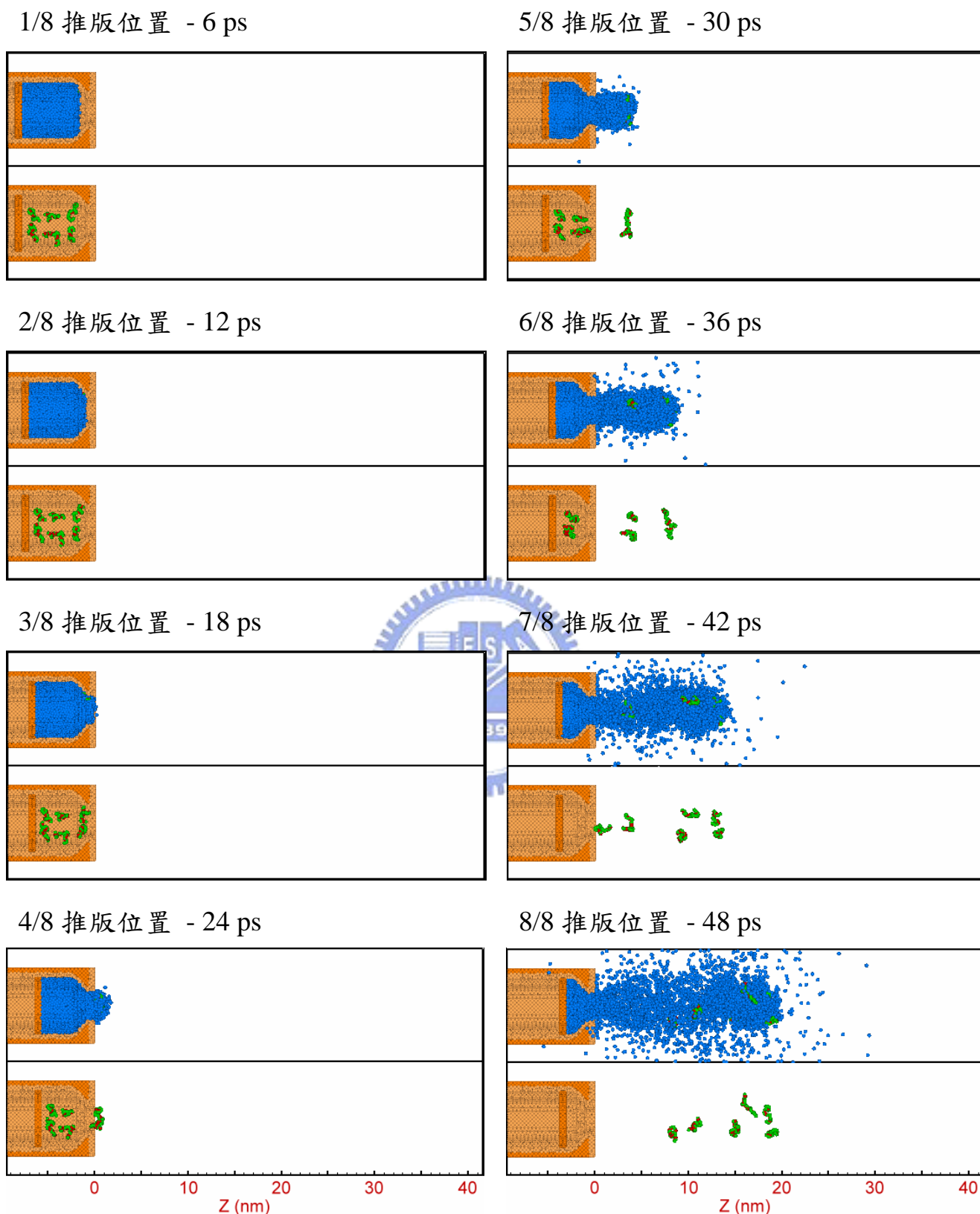


圖 6-16 推擠速度 120 m/s 聚氧乙烯水溶液噴流過程圖

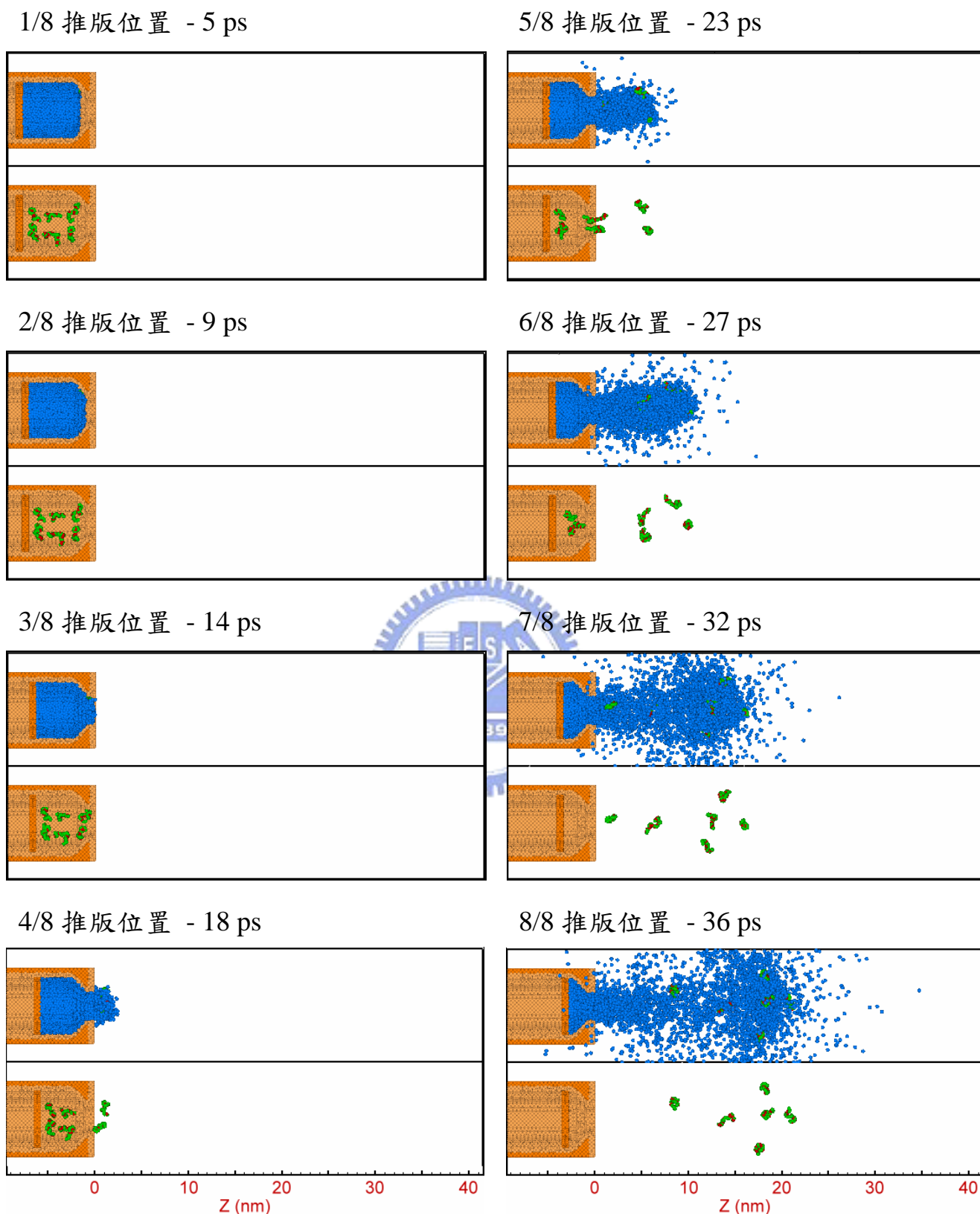


圖 6-17 推擠速度 160 m/s 聚氧乙烯水溶液噴流過程圖

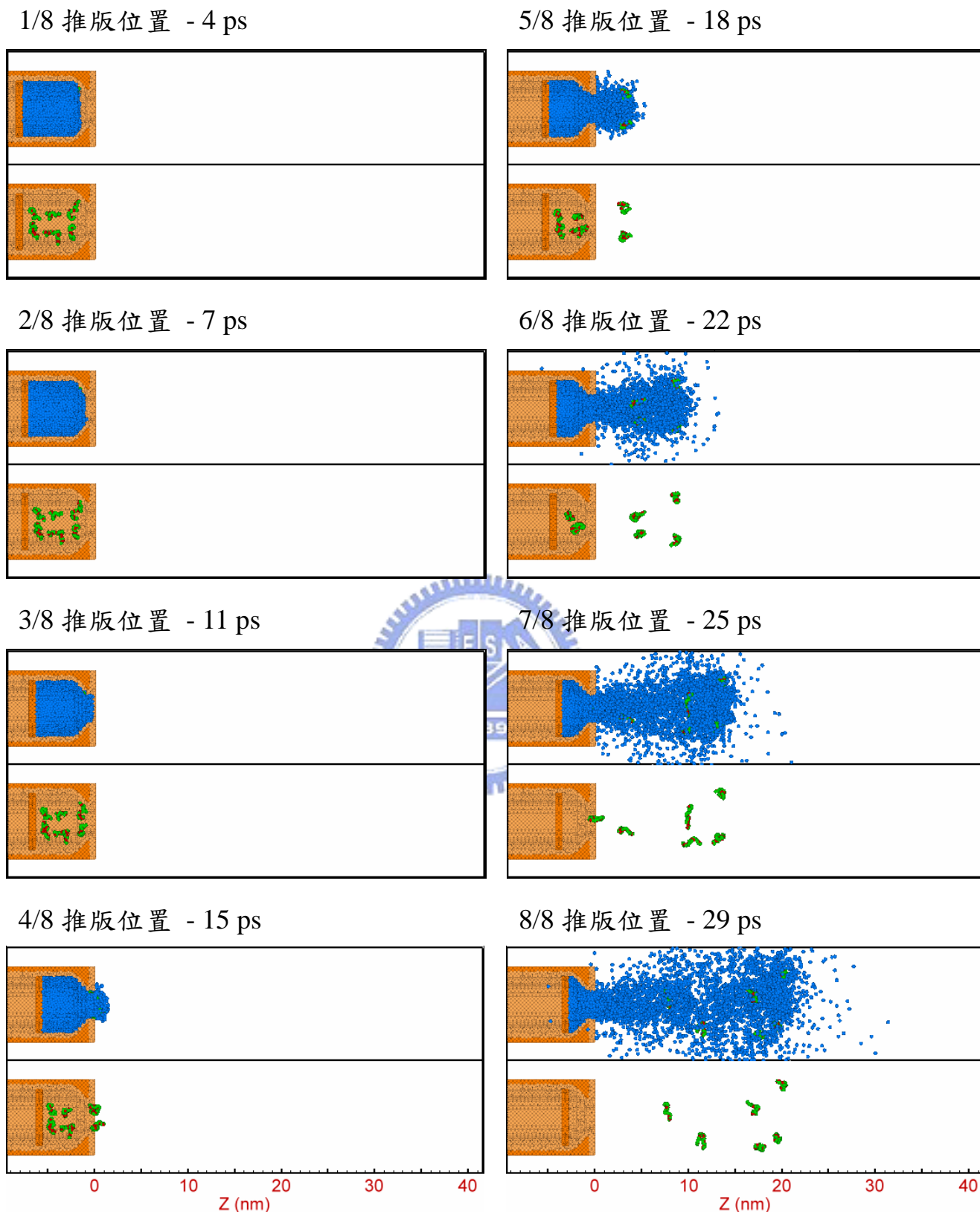


圖 6-18 推擠速度 200 m/s 聚氧乙烯水溶液噴流過程圖

根據先前所看到的瞬時圖，推擠速度較快的 120 m/s 系統似乎是較佳的選擇，而再提升速度的系統，除了揮發更加劇烈之外並不遜於 120 m/s 的系統，然而僅觀察瞬時圖並不足以了解噴嘴內部及噴出後的液柱及液滴的狀況，因此更進一步透過分析二維的分佈圖更深入的了解噴流的情形。本研究為供需式推擠形噴流模擬研究，為一次性擠出的研究，此外噴出之液柱在噴流瞬時圖中可以發現並非完美的軸對稱，因此二維分佈圖統計方式採用延 XZ 平面切割立方體之網格並進行統計，僅討論通過原心的截面部分，網格的邊長為 0.4 nm。如此的作法對於噴嘴內部已經足夠呈現其特性，而噴出的溶液部分雖然無法觀察到完整特性，但是對於探討液柱尚未有明顯擾動前的噴流情形，仍然可以觀察到某些定性的現象。

圖 6-19 為不同推板速度推擠至 6/8 處的 XZ 截面密度分佈圖。噴嘴內部的密度因擠壓而提高，在接近出口後因為溶液的釋放密度快速的下降；在 80 m/s 的系統中，可以發現液柱即將發生斷裂，在瞬時圖中只看的到噴出溶液的外觀，所以並不明顯。當推擠速度更加提升時，隨著速度的增加揮發的情況更為劇烈，說明了在推擠速度過快的情況下，瞬時圖中溶液外觀雖然看似形成液柱，但是實際上由於溫度的提升，密度早就已經大幅下降而開始進行相變化。

除此之外，在推擠速度為 40 m/s 的系統中呈現一個特殊的現象，噴嘴內部溶液延 Z 軸方向形成層狀的密度分佈。對於該現象更進一步的研究，發現在推擠速度較低的三個模擬中 (40 m/s、80 m/s 及 120 m/s) 都有分層的現象，如圖 6-20 所示，然而隨著速度的增加會愈趨向不明顯，在 160 m/s 及 200 m/s 的二維密度分佈圖中則完全看不到這樣的現象。造成分層的原因可能來自於推板所施加的壓力，隨著壓力的傳遞及釋放所呈現的特殊現象。

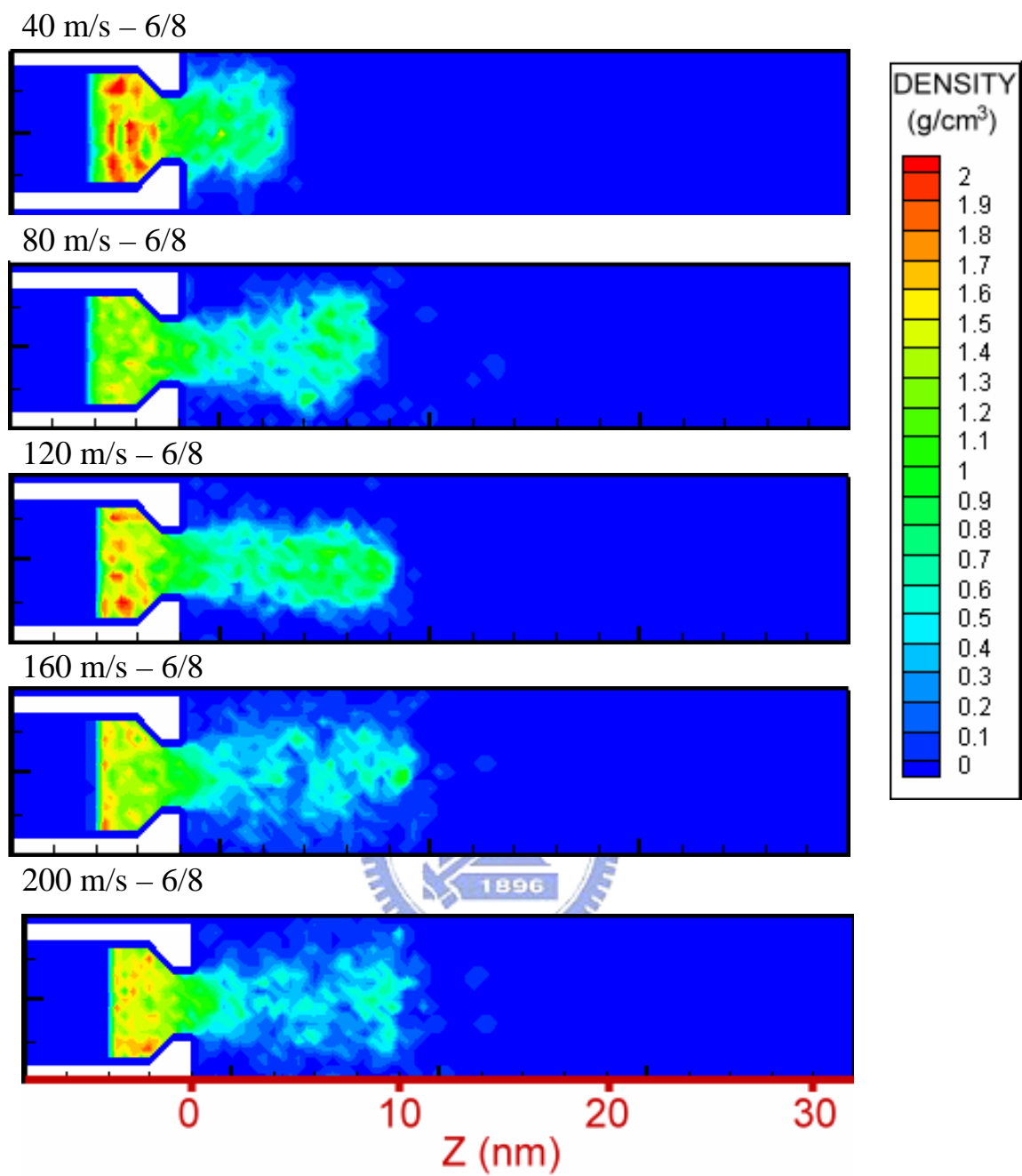


圖 6-19 不同推擠速度於 6/8 推板位置之二維密度分佈圖

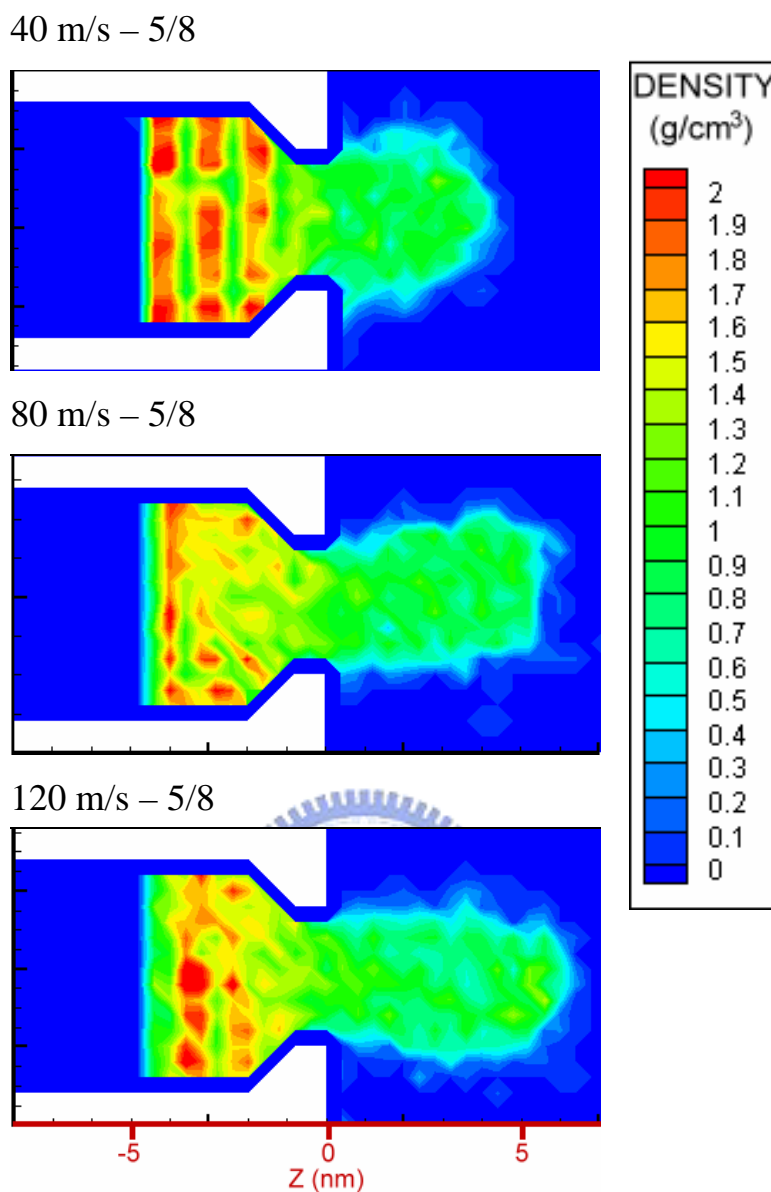


圖 6-20 不同推擠速度於 5/8 之二維密度分佈圖呈現分層現象

針對於層狀的特殊現象，更進一步的分析壓力分佈圖，觀察密度的分層是否與壓力有關聯。圖 6-21 為二維壓力分佈圖，溶液在噴嘴中因為受到推板擠壓，加上與噴嘴間的作用力及收縮區的阻擋，壓力提升到相當高的數值；推板速度愈快，在相同的推板位置下內部壓力愈高；而溶液再接近噴嘴出口時開始快速降壓，在噴出後降至最低點。而噴嘴內部壓力所呈現的分佈與密度分佈圖一致，在 40 m/s 的部分能明顯的觀察到層狀的現象，然而 80 m/s 與 120 m/s 並不明顯。

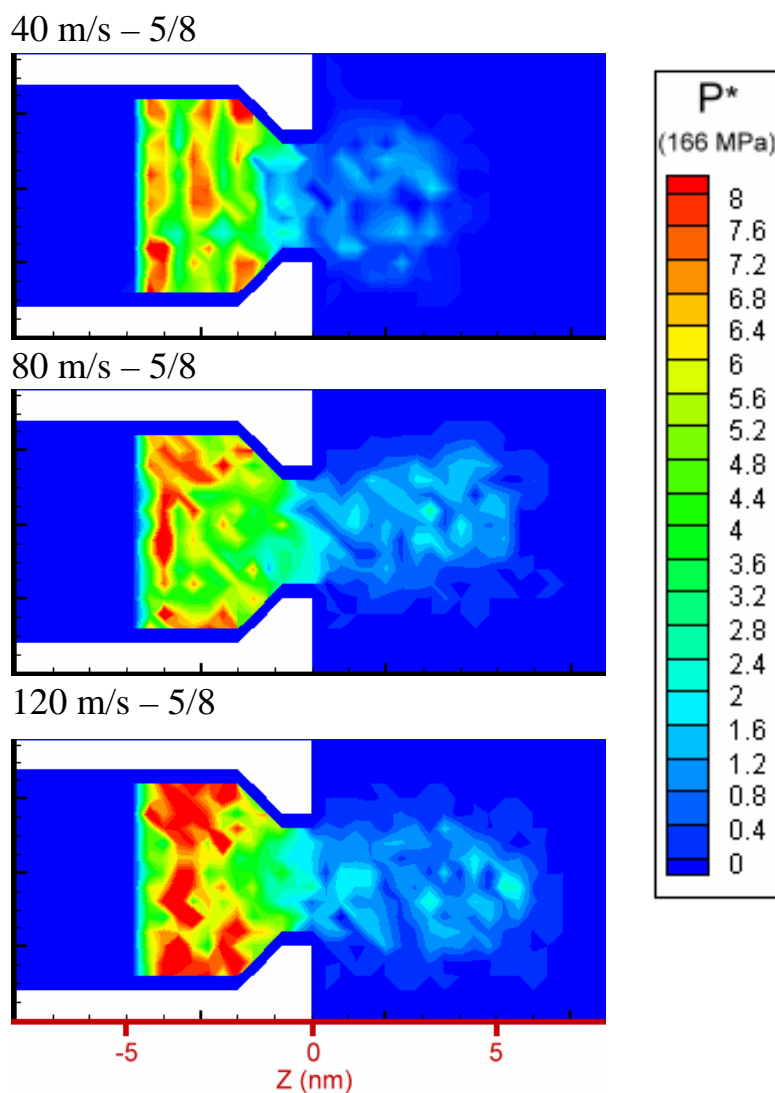


圖 6-21 不同推擠速度於 5/8 之二維壓力分佈圖呈現分層現象

為了更精確的斷定分層現象，統計延噴嘴出口方向的線性圖，在圖中將分為四個區域，分別為推擠區、收縮區、出口區及噴流區進行討論，如圖 6-22 所示。圖 6-23 為各推擠速度推至 5/8 處的密度曲線圖，由圖中可見密度在推擠區接近板處有較高的數值，當溶液進入收縮區時因為傾斜面的阻擋及出口收縮讓密度出現了最大值，隨後在出口區因溶液在噴流區的釋放而快速下降。除此之外，可以發現確實只有在 40 m/s 的慢推擠速度下曲線才會有明顯的波動現象(即二維分佈圖中的分層現象)。

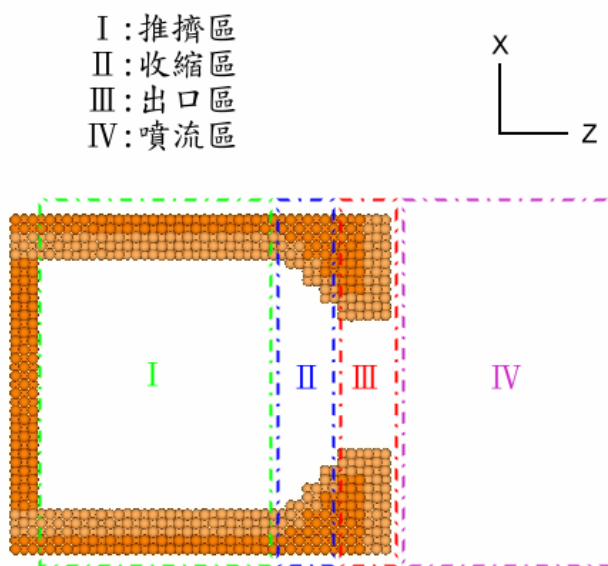


圖 6-22 噴嘴區域幾何示意圖

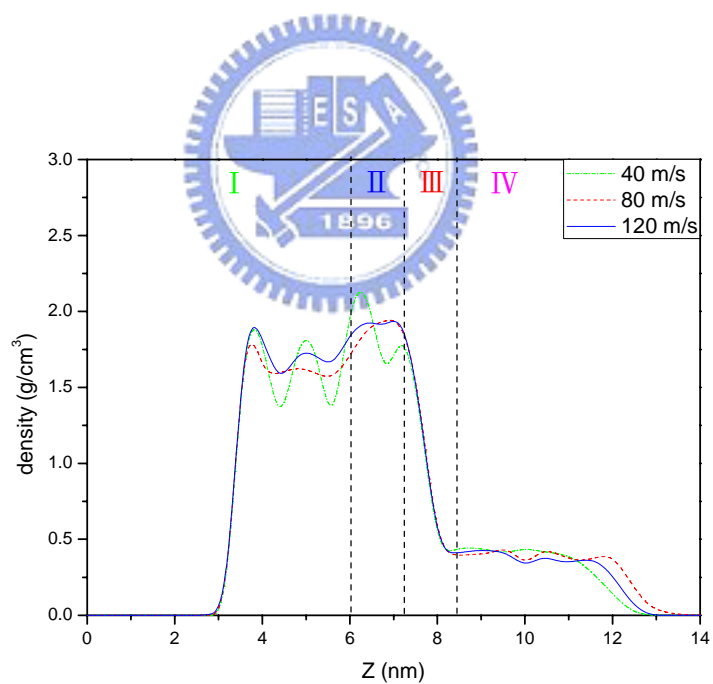


圖 6-23 不同推擠速度在 5/8 推板位置之密度與軸向座標關係圖

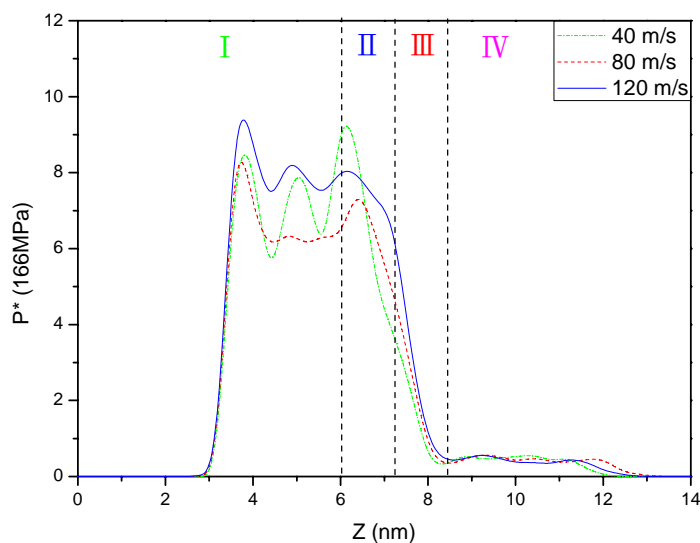


圖 6-24 不同推擠速度在 5/8 推板位置之壓力與軸向座標關係圖

到目前為止，可以確定 40 m/s 當推板推到 5/8 時會產生層狀的密度及壓力分佈，然而是否在推擠的全部過程都有該現象，亦或者是放入的材料在為推擠前就已經有該現象，對此更進一步進行討論。圖 6-25 為 40 m/s 系統在推擠到不同位置時的密度圖，當溶液持續推擠密度也隨之上升，當推至 5/8 平均密度升至最高。除此之外，也可以發現到只有在執行大約一半的推擠過程後，密度上升到最高時才有波動的现象，其餘的波動過小屬於誤差範圍內。圖 6-28 為壓力在各推板位置的壓力圖，可以發現與密度圖十分相似的結果。

然而為何只有在推板推擠速度較緩慢的情況下才會發生層狀現象，可能是推板推擠較慢時，當接近推板處的溶液受擠壓，累積一定程度的壓力後開始向噴口方向傳遞，而傳遞的速度比推板來的快速，因此出現類似以手撥水時所產生的水波動現象。此外層狀現象如此的明顯以及壓力數值非常大，是因為模具與溶液間的表面張力過大所造成，而過大的表面張力可

能來至於系統太小而溶液黏度過高（聚氧乙烯可做為增稠劑），使溶液在噴嘴內的移動性非常的低。此外也有可能是切割的網格過小造成取樣不足，導致該現象的突顯。

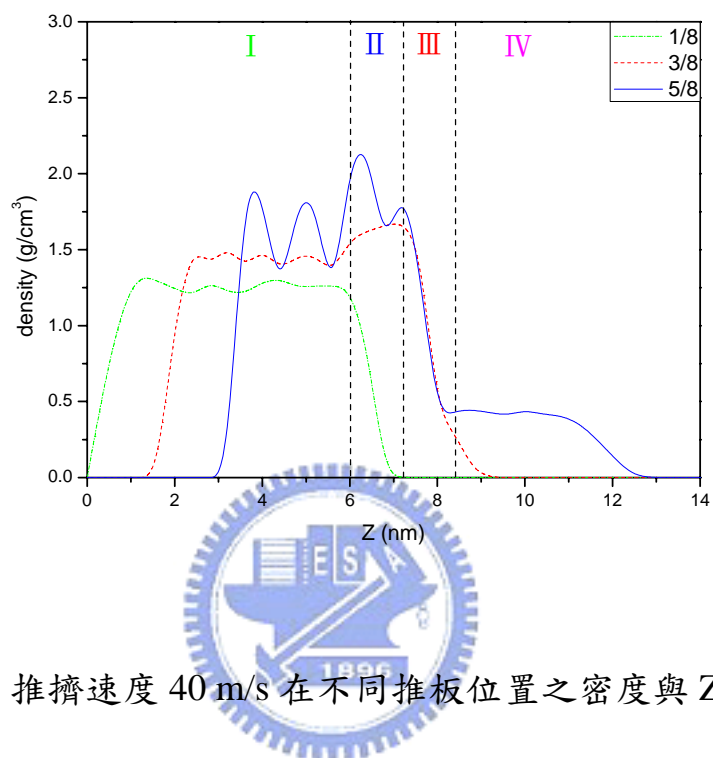


圖 6-25 推擠速度 40 m/s 在不同推板位置之密度與 Z 軸關係圖

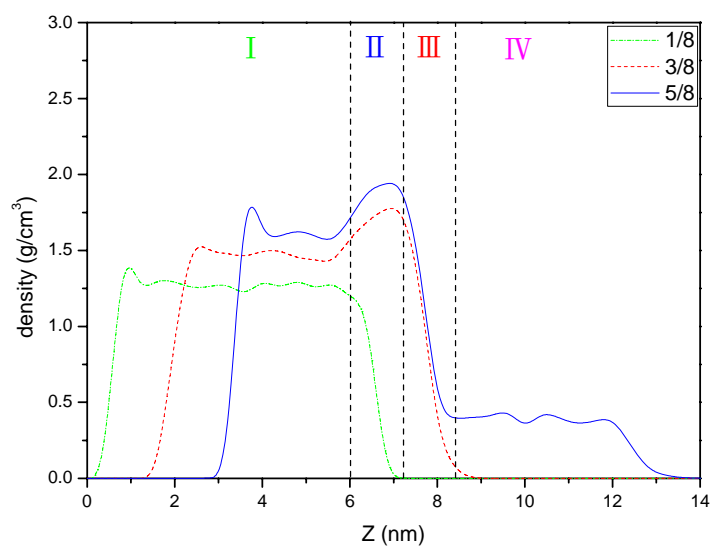


圖 6-26 推擠速度 80 m/s 在不同推板位置之密度與 Z 軸關係圖

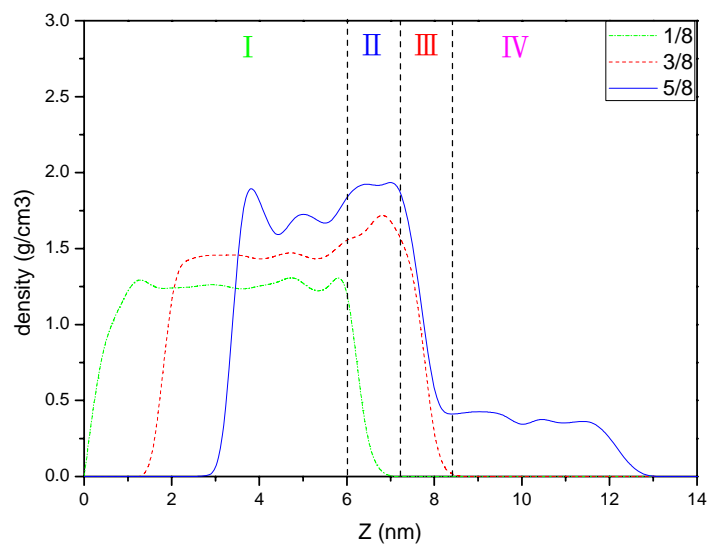


圖 6-27 推擠速度 120 m/s 在不同推板位置之密度與 Z 軸關係圖

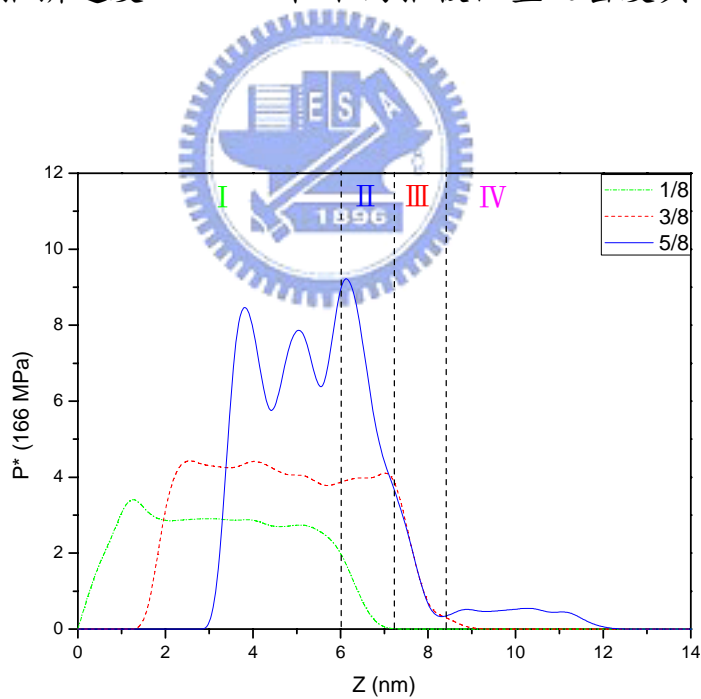


圖 6-28 推擠速度 40 m/s 在不同推板位置之壓力與 Z 軸關係圖

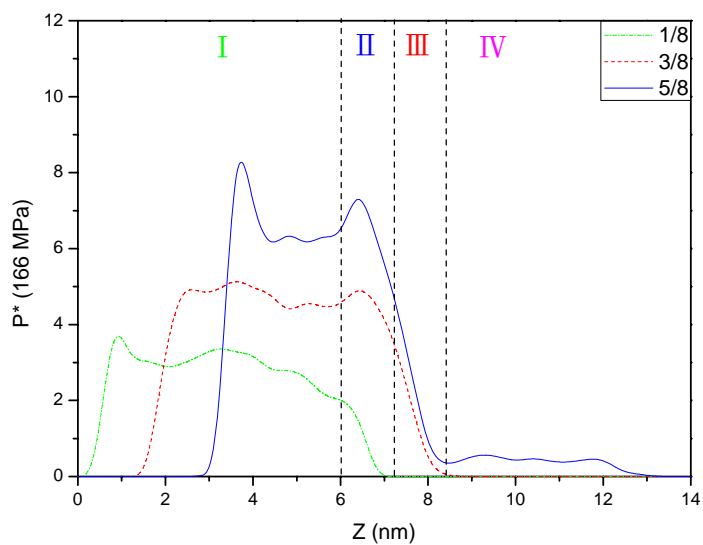


圖 6-29 推擠速度 80 m/s 在不同推板位置之壓力與 Z 軸關係圖

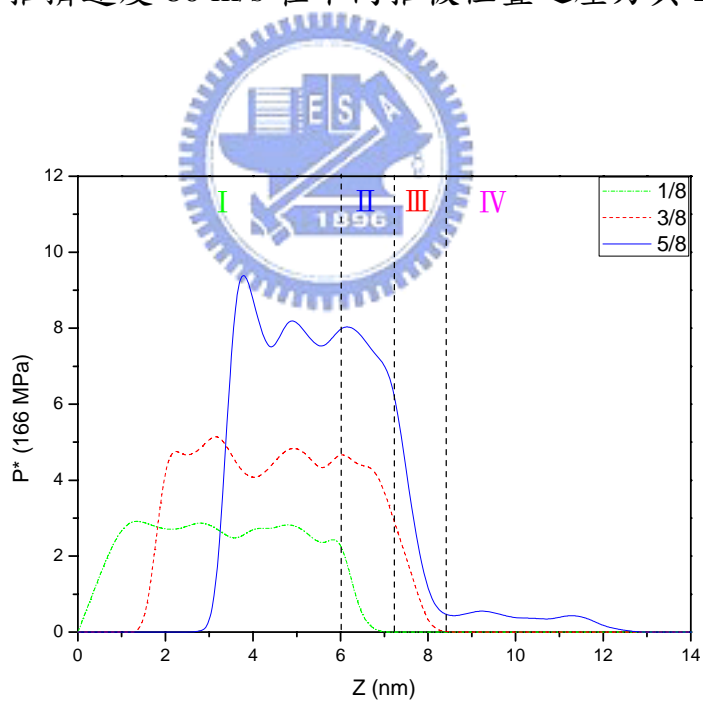


圖 6-30 推擠速度 120 m/s 在不同推板位置之壓力與 Z 軸關係圖

討論一連串噴嘴內部的現象，發現特殊的軸向層狀現象，然而該現象是否會影響溶液的噴出而呈現波狀的流量。圖 6-31 為不同推板速度質量通量，由圖中可知並不會有波狀的溶液量噴出。根據該結果、圖 6-20 的二維密度分佈圖及圖 6-25 的密度關係圖，顯然層狀的現象僅會出現在距離噴嘴出口較遠的噴嘴內部，主要發生在推擠區及收縮區中。此外當推擠速度愈快，推出溶液的體積最大，根據圖 6-23 的密度圖中可知推擠速度不同噴嘴內溶液的密度數值相近，所以質量通量最大。

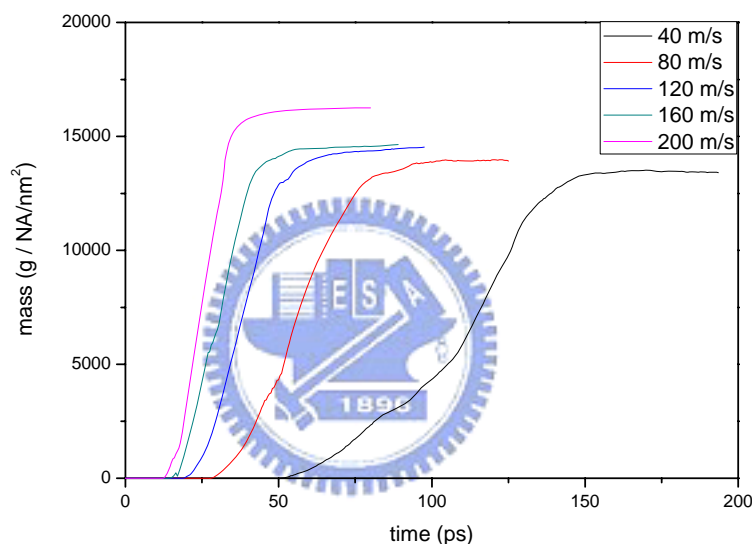


圖 6-31 不同推擠速度之質量通量與時間關係圖

在瞬時圖中 (圖 6-14 至圖 6-18) 及二維密度分佈圖中 (圖 6-20)，顯然當推擠速度提升後噴出之溶液的揮發愈趨劇烈。圖 6-33 為不同推板位置與噴嘴內部的溫度曲線圖，整體趨勢與壓力十分相似；隨著推擠整體溫度持續上升，推擠區造成推板處有較高的溫度，而推擠至溶液收縮區溫度也提升至最高，當溶液進入真空環境後快速的降溫，回到材料的初始溫度。

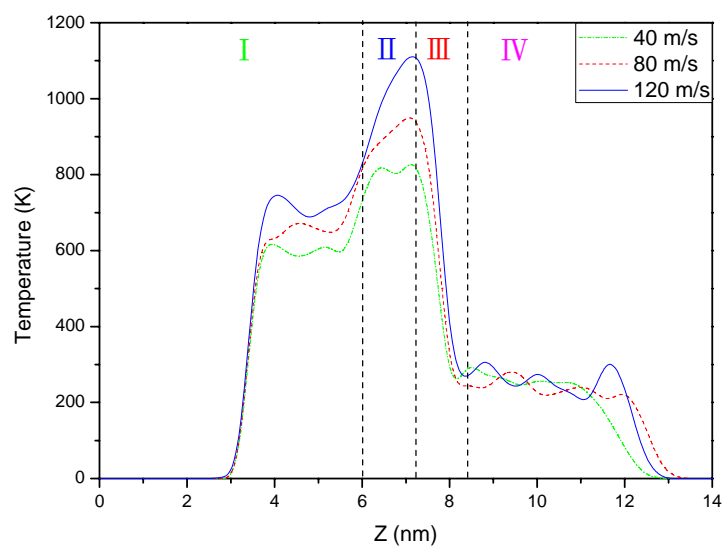


圖 6-32 不同推擠速度在 5/8 推板位置之溫度與軸向座標關係圖

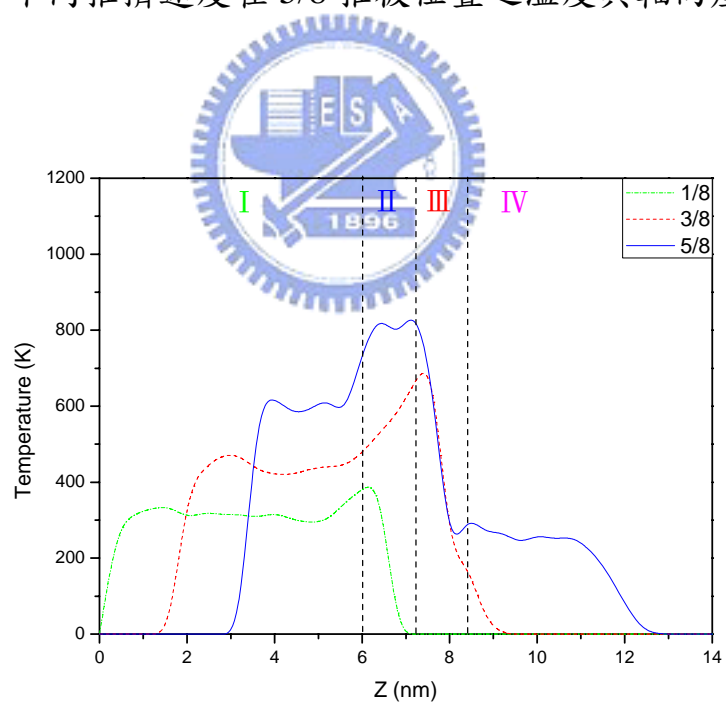


圖 6-33 推擠速度 40 m/s 在不同推板位置之溫度與 Z 軸關係圖

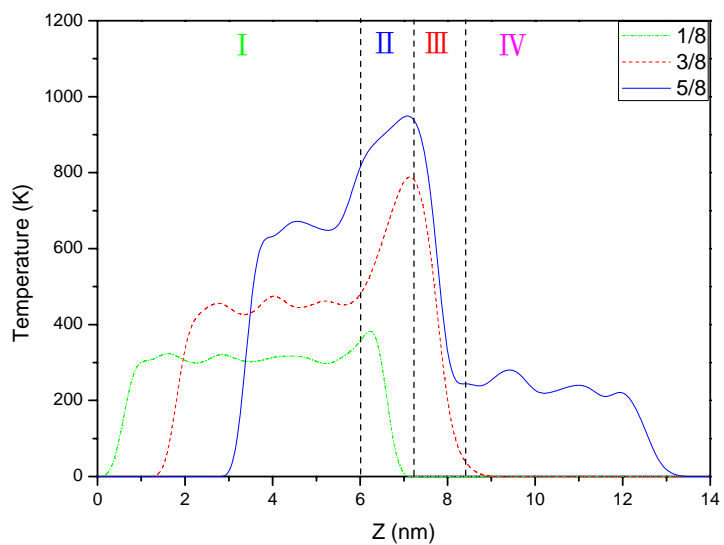


圖 6-34 推擠速度 80 m/s 在不同推板位置之溫度與 Z 軸關係圖

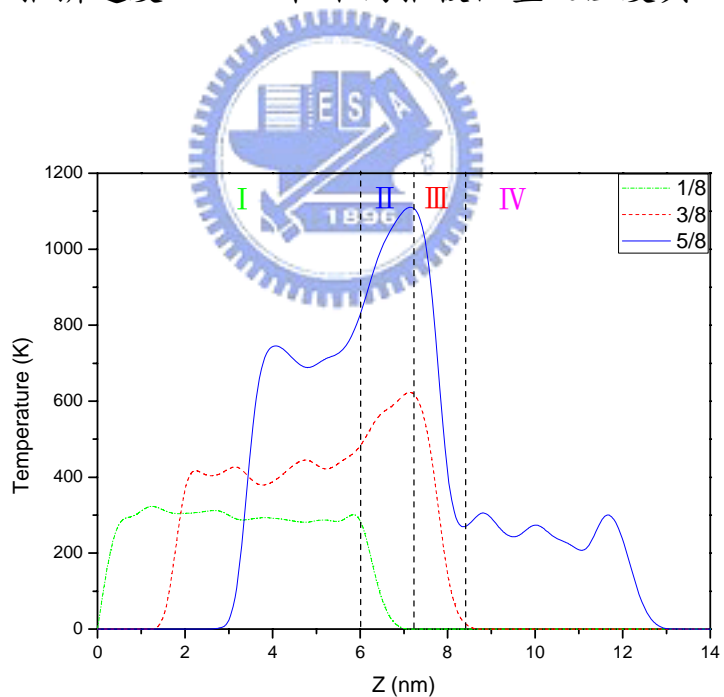


圖 6-35 推擠速度 120 m/s 在不同推板位置之溫度與 Z 軸關係圖

圖 6-36 為不同推擠速度於 5/8 處的二維溫度分佈，由圖中可以發現當推擠速度愈快，由於噴嘴表面的作用力及推擠所施加的功，在相同的推板位置下噴嘴內部的溫度愈高。當溶液噴出到環境中，真空不易散失熱能，因此高溫的溶液會持續的揮發，溶液也隨之降溫。

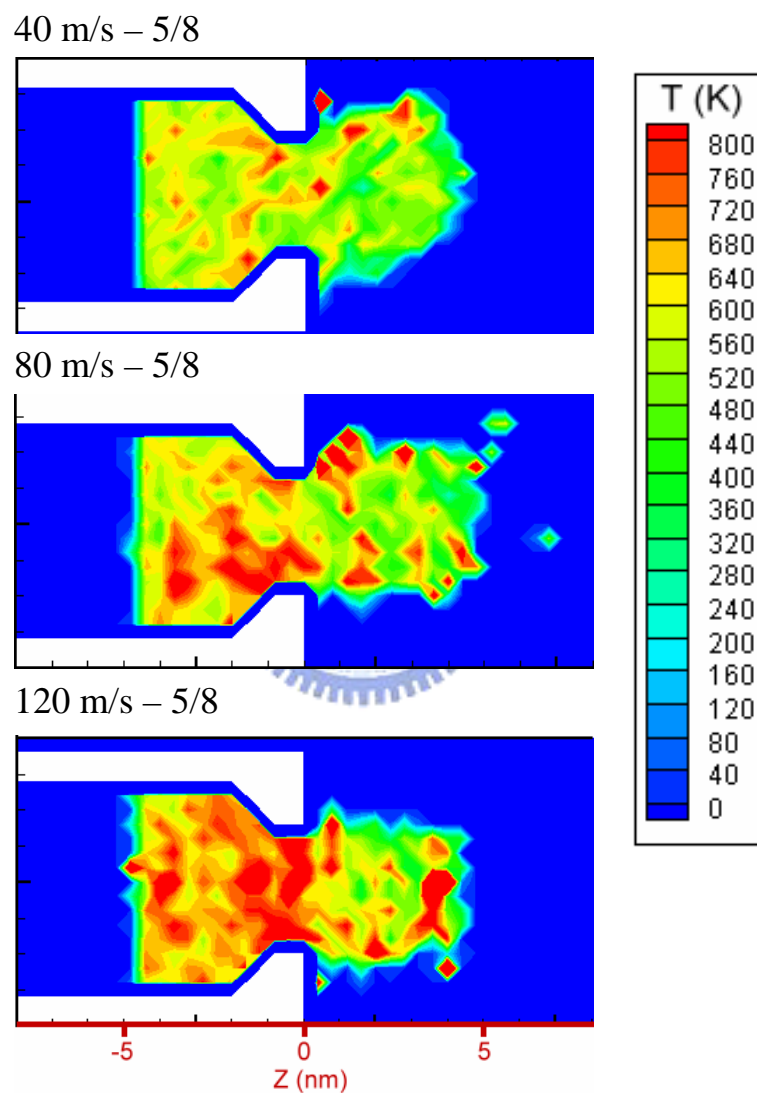


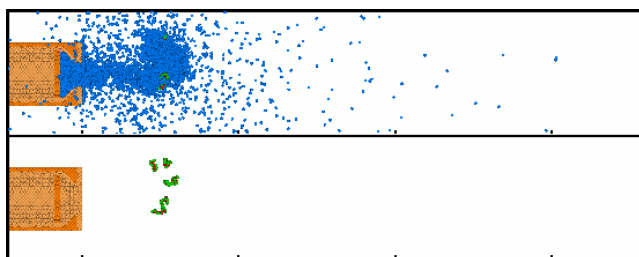
圖 6-36 不同推擠速度於 5/8 之二維溫度分佈圖呈現分層現象

6.3.2. 液滴自然斷裂與飛行現象

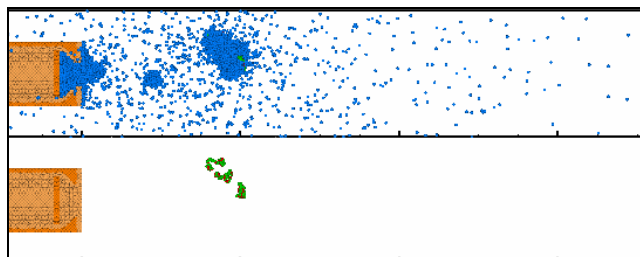
最後，針對溶液噴完之後，透過瞬時圖觀察溶液自然斷裂及揮發的過程，以溶液用盡的時間為起點，每 5 ps 間隔觀察液滴及液柱的行為。圖 6-37 至圖 6-39 分別為 40 m/s、80 m/s 及 120 m/s 的液滴飛行過程，根據圖 6-20 的二維密度分佈圖得知，160 m/s 及 200 m/s 早在溶液未用盡前就已經大量揮發，因此不再討論。

圖 6-37 為 40 m/s 系統，因為高分子的擾動使液柱偏離軸心，隨著斷裂成液滴之後液滴偏離的更加明顯。值得注意的是，推板速度較慢使高分子在噴嘴出口處凝聚時得以聚集在一起，而當液柱斷裂後存在高分子的地方有利於形成液滴。圖 6-38 為 80 m/s，系統中可以觀察到同樣的現象，然而較快的推擠速度使高分子區分在兩個部分，一部分聚集為較大的液滴，另一部分保持與液柱的連結，如 72 ps 瞬時圖所示。隨後 82 ps 時再次斷裂形成兩顆液滴，隨著時間的增長斷裂成更多液滴，然而在最後的瞬時圖中可以觀察到液滴大小不一且飛行路徑不固定，這是因為添加高分子所導致的結果，從瞬時流程圖中可以發現前面三顆液滴在斷裂時都受到高分子的影響，在分子全部離開之後，液滴及液柱便不在有偏離軸心的飛行路徑。圖 6-39 為 120 m/s 系統，依然可以看到存在高分子的地方比較溶液聚集成液滴，由於推擠速度快造成液柱快速揮發，但是存在高分子的地方揮發的情況較平緩，根據文獻⁶¹研究，聚氧乙烯水溶液在 450 K 時溶質與溶劑間的氫鍵數為 318 K 下的一半，因此在聚氧乙烯附近的水分子較不易揮發。然而該推擠速度在推擠時給予過多的能量，因此最後仍然幾乎揮發殆盡，顯然在更加快的推擠速度 160 m/s 及 200 m/s 得到的不會是噴流行為，而是接近噴霧的結果。

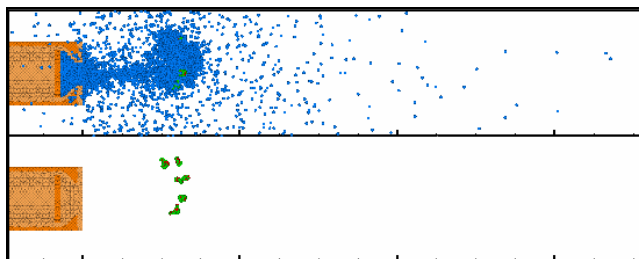
144 ps – 溶液用盡



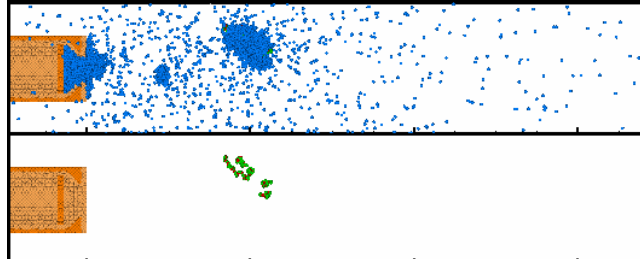
169 ps



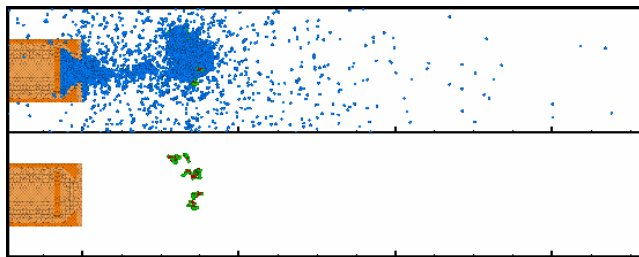
149 ps



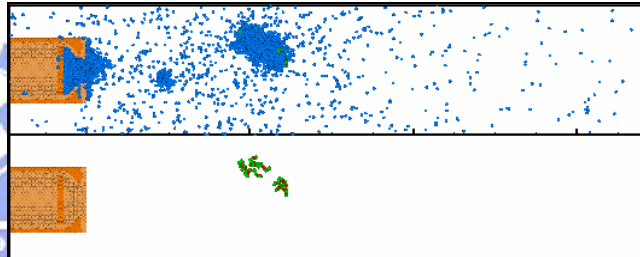
174 ps



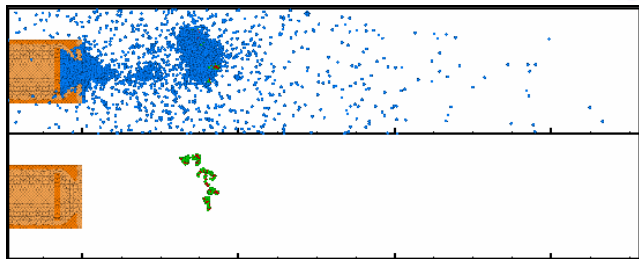
154 ps



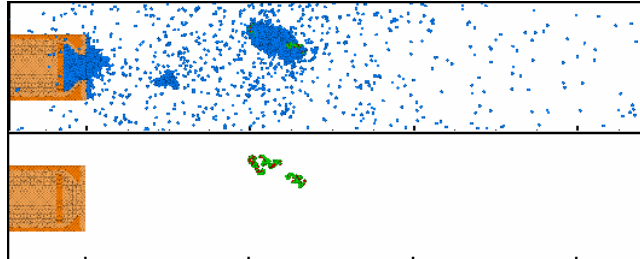
179 ps



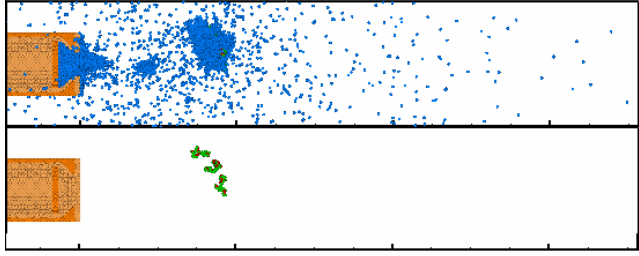
159 ps



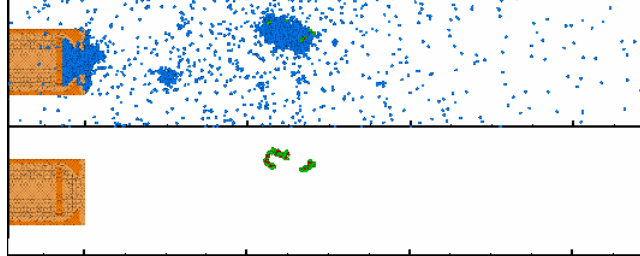
184 ps



164 ps



189 ps

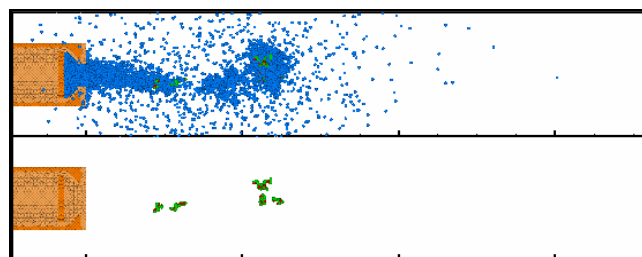


0 10 20 30 40 50 60 70
Z (nm)

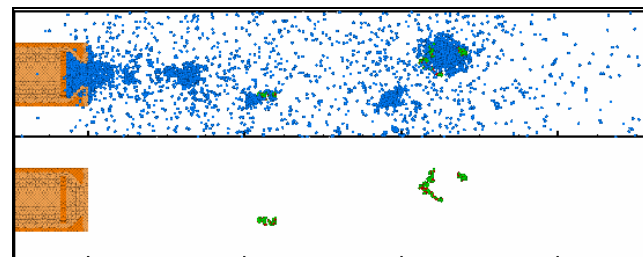
0 10 20 30 40 50 60 70
Z (nm)

圖 6-37 推擠速度 40 m/s 於溶液用盡後噴流自然飛行過程圖

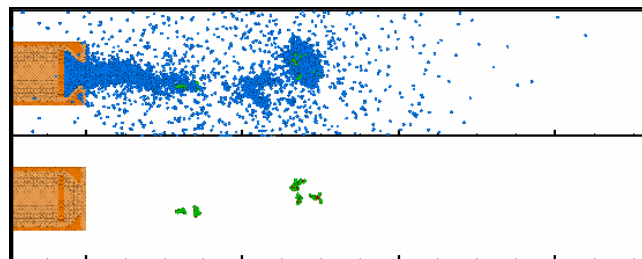
72 ps – 溶液用盡



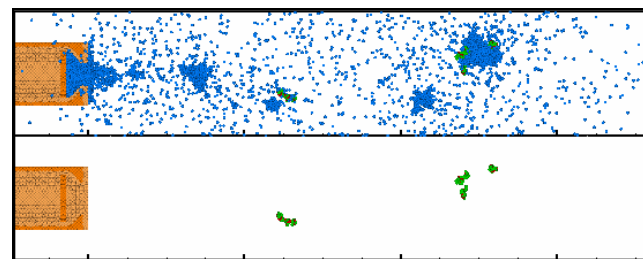
97 ps



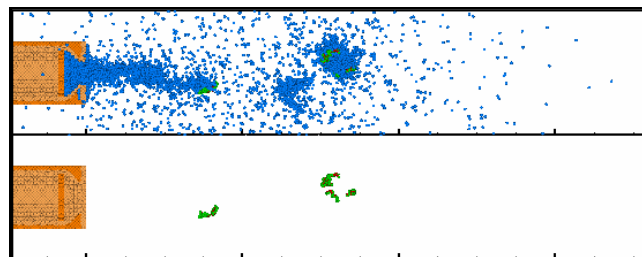
77 ps



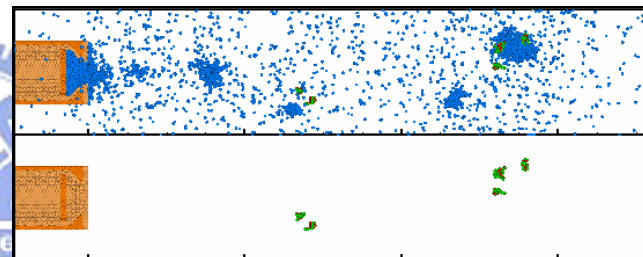
102 ps



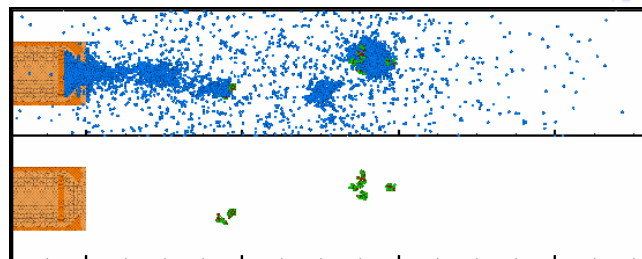
82 ps



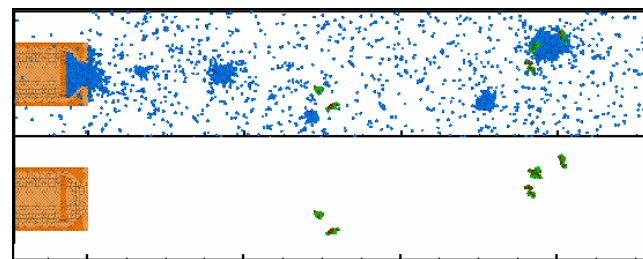
107 ps



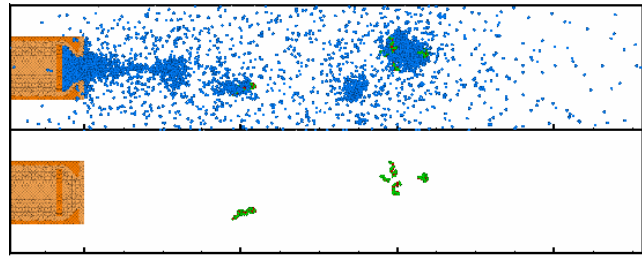
87 ps



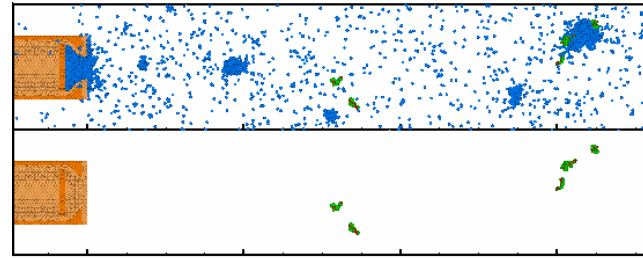
112 ps



92 ps



117 ps

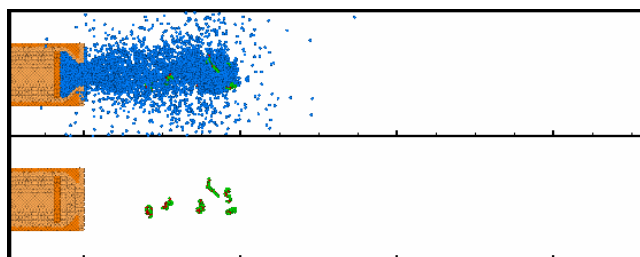


0 10 20 30 40 50 60 70
Z (nm)

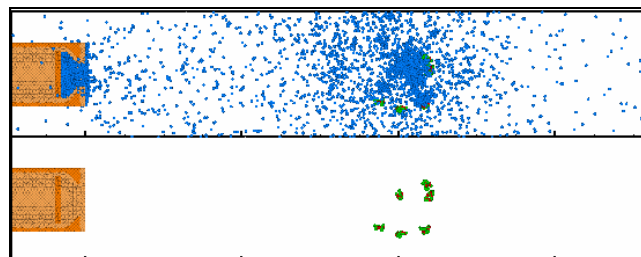
0 10 20 30 40 50 60 70
Z (nm)

圖 6-38 推擠速度 80 m/s 於溶液用盡後噴流自然飛行過程圖

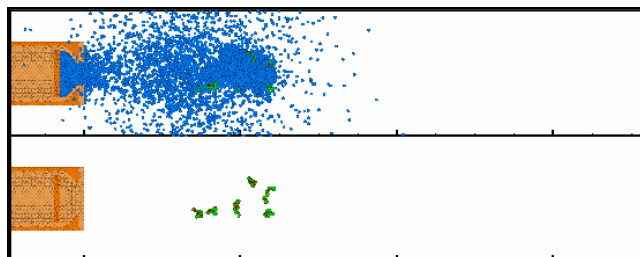
48 ps – 溶液用盡



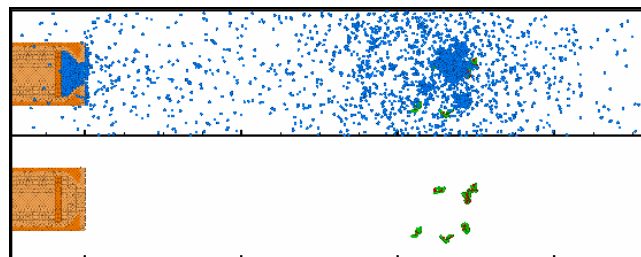
73 ps



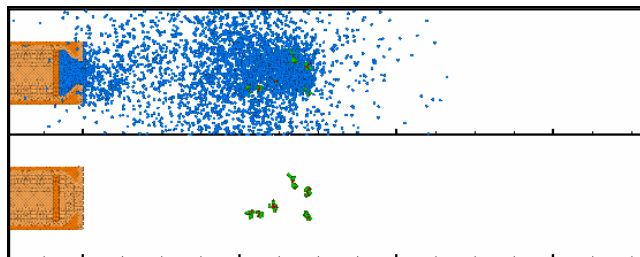
53 ps



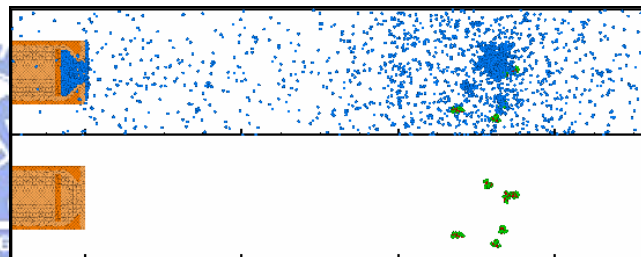
78 ps



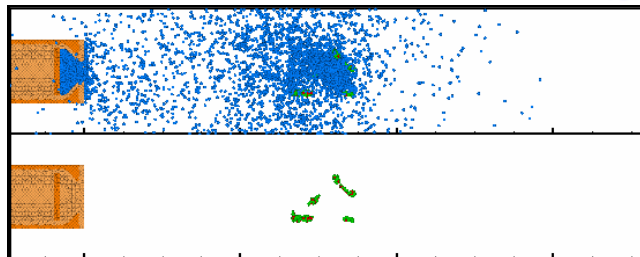
58 ps



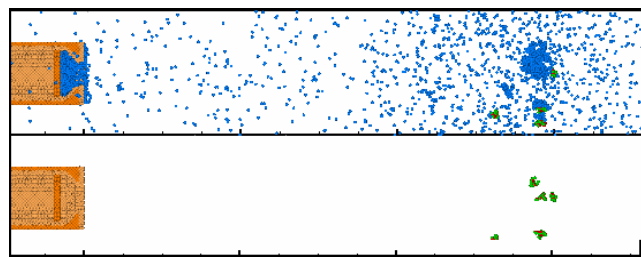
83 ps



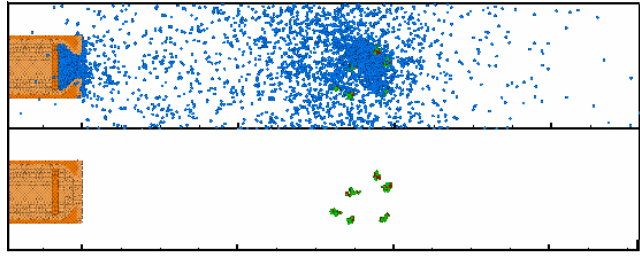
63 ps



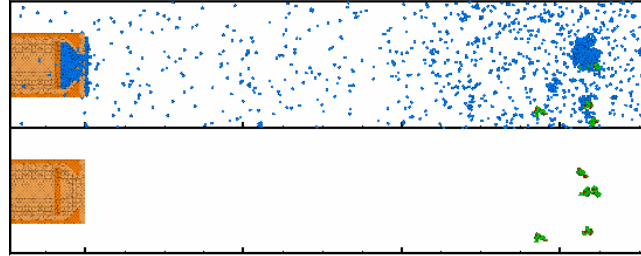
88 ps



68 ps



93 ps



0 10 20 30 40 50 60 70
Z (nm)

0 10 20 30 40 50 60 70
Z (nm)

圖 6-39 推擠速度 120 m/s 於溶液用盡後噴流自然飛行過程圖

6.3.3. 噴流過程中高分子之結構性質

討論噴流過程整體性的特性後，高分子的結構變化也是值得注意的部分。本研究中噴流的過程時間甚短，實驗中欲觀察噴流中分子結構的變化十分困難的作業，分子動力學模擬提供了觀察該現象的可能性。研究中統計高分子之迴旋半徑以及末端-末端距離，如同之前的討論方式將噴嘴分為四個區域並以分子鏈之質心位置判斷所在的區域觀察其變化，另一方面觀察 80 m/s、120 m/s 及 160 m/s 不同推擠速度所造成的影響。

圖 6-40 為推擠速度 80 m/s 在噴流過程中高分子於四個區域的迴旋半徑及末端-末端距離，由圖中可以發現兩性質趨勢大致上是類似的結果，當高分子進入收縮區時，由於溶液的壓縮以及噴嘴的阻擋使數值下降，進入出口區時數值有上升的情形，然而在末端-末端距離的部分並不明顯。

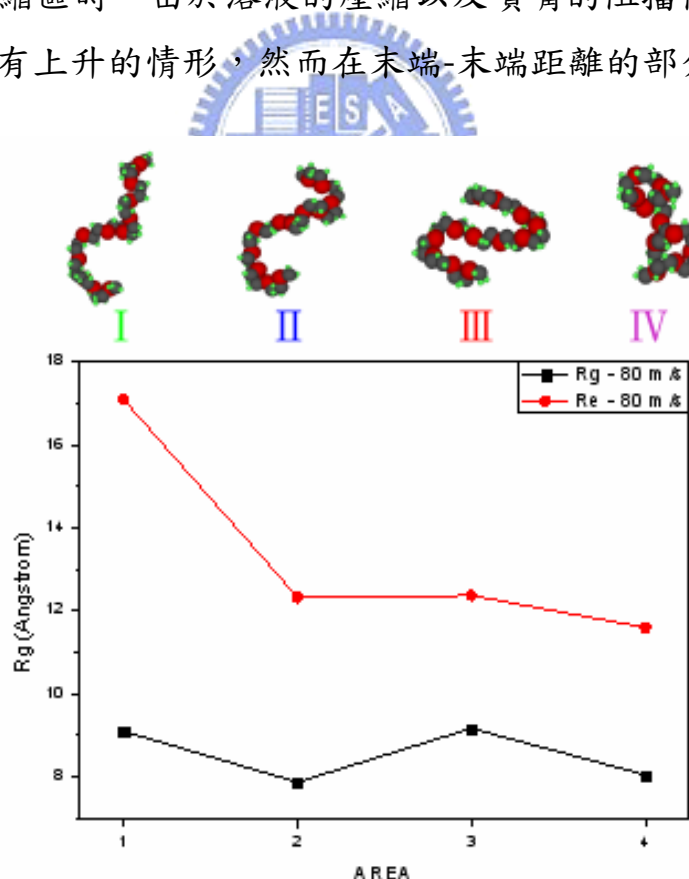


圖 6-40 推擠速度 80 m/s 於不同區域與迴旋半徑及末端-末端距離關係圖

此外在圖 6-40 上方提供高分子的瞬照圖，由於四個區域是由六條高分子以及多個時間點統計之平均值，因此瞬照圖僅提供其中一條高分子於該區域的一時間點，然而由該圖就可以發現到高分子受不同區域造成些許的改變。

圖 6-41 為不同推擠速度下高分子於四個區域的迴旋半徑，由圖中可以發現不論是哪一個速度當進入收縮區時都會因為溶液的壓縮而使數值下降，隨後進入出口區時溶液具有最大的軸向速度，高分子將會延流動方向延伸然而結果中呈現恰巧相反，可能是因為出口區太短僅有 1 nm 的距離因此高速的推擠反而使高分子沒有足夠的時間拉伸。另一方面，末端-末端距離呈現了相似的結果如圖 6-42 所示。當高分子進入收縮區造成的壓縮使迴旋半徑與該數值都變小，但是在進入出口區時末端-末端距離的變化並沒有一定的規律，原因可能如同之前所述，過短的出口區除了使高分子來不足拉伸之外，高分子到離開噴嘴之後處於一個不穩定的過渡狀態。在進入最後的噴流區時，可以發現推擠速度 120 m/s 及 160 m/s 是比較相似的結果，在前面的研究中就可以發現兩者除了揮發的程度之外整體而言是幾乎相同的結果，所以兩系統的高分子可能同樣處在幾乎是真空(溶劑都揮發)的狀態下，而 80 m/s 的部分則是高分子周圍仍有水分子存在，因此會區分為兩個數值。

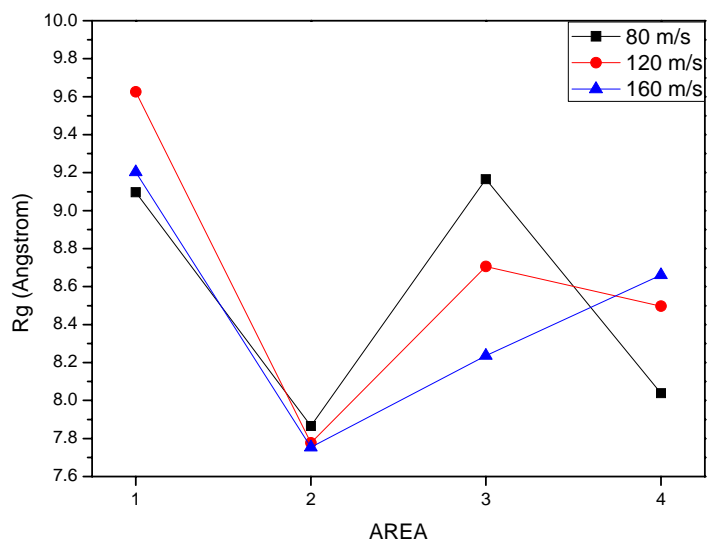


圖 6-41 不同推擠速度於不同區域與迴旋半徑關係圖

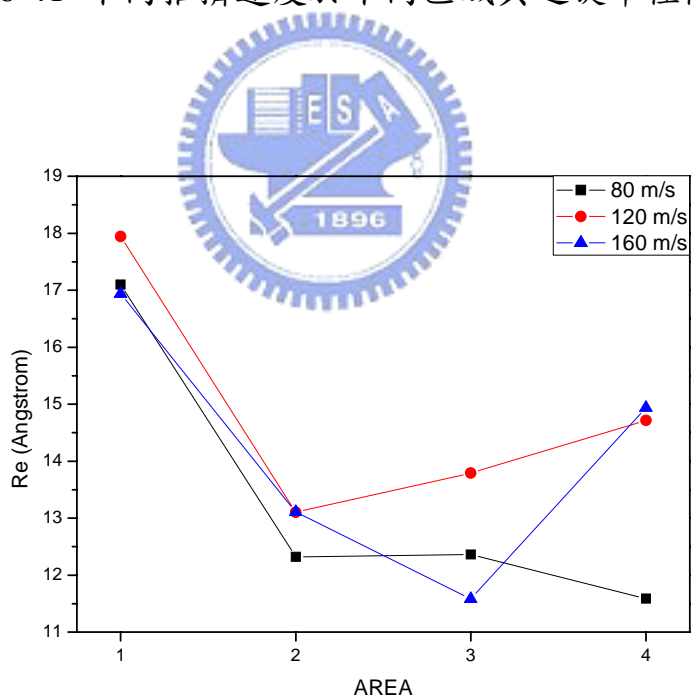


圖 6-42 不同推擠速度於不同區域與末端-末端距離關係圖

7. 結論與未來展望

在眾多水溶液模型中，考量計算效率及性質再現性的精確度，選擇 SPC/Fw 並針對結構性質進行討論。研究中透過徑向分佈函數探討調整平衡鍵長和平徑鍵角所造成結構上的影響，並與文獻的模擬結果一致，成功建立各方面優異 SPC/Fw 水分子模型。

聚氧乙烯結構簡單、具有廣泛的應用且為水溶性高分子，適合作為初步研究高分子溶液噴流行為之材料。根據文獻⁴⁶分子模擬中 1, 2-二甲氧基乙烷為聚氧乙烯之基礎，故將 1, 2-二甲氧基乙烷添加到水中，透過徑向分佈函數以及密度分佈比值探討結構性質，模擬結果與文獻相當符合，成功的建立噴流材料之溶液。

導入高分子材料並使用金原子建立噴嘴，著重於不同推擠速度對高分子噴流行為的影響。研究中發現當推板速度愈快，內部溫度上升愈高，溶液揮發較為劇烈，此外高分子所在之處利於液滴的聚集；然而較慢的推擠速度除了噴嘴表面潤溼較嚴重外，受到高分子擾動所牽引，噴流的液柱及液滴飛行將偏移軸心難以控制。另一方面，推擠速度為 40 m/s 噴嘴內部的擠壓過程中，包括溫度、壓力及密度等性質發生層狀現象，隨著速度的增加趨向不明顯，然而該現象僅發生在推擠區及收縮區，並不會對噴出之溶液造成影響。透過瞬時圖可以發現推板速度高過 120 m/s 之後，隨時間的增長最終溶液將揮發殆盡，致此可以推論該系統條件下的高分子噴流模擬，最佳的推板速度存在 40 m/s 到 120 m/s 之間。若噴嘴設計欲改變可透過出口端及進料端的截面積比估計適合的推擠速度。

除此之外，討論高分子在噴流過程中在不同區域及不推推擠速度下的結構性質，研究中發現進入收縮區後受到壓縮使高分子整體收縮，當進入出口區時高分子開始拉伸，然而出口區過短導致高分子僅受到短暫的影響

就離開噴嘴，同時可以透過瞬時圖截取高分子瞬間的狀態幫助我們瞭解分子真實的結構。

本研究僅為高分子噴流行為初步研究，離最佳化之目標仍然有一段相當遠的距離，希望藉此為基礎隨後引進基材觀察液滴到接觸基材之前的飛行過程以及接觸後的現象，探討噴嘴內溶液溫度、溶液成份、溶液的各成份的濃度、噴嘴金屬材質、基材材質、噴嘴與基材距離、基材移動速度及噴嘴的幾何形狀，藉著調整這些變因使模擬出來的高分子奈米元件達到最佳化的目的。



參考文獻

1. SUNNYWIN, <http://www.sunnywin.com.tw/tw/02/01.htm>.
2. Haile, J. M., *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*.
3. Rapaport, D. C., *The Art of Molecular Dynamics Simulation*.
4. 大紀元時報, <http://tw.epochtimes.com/bt/5/5/16/n923677.htm>.
5. E-INK, <http://eink.com/technology/index.html>.
6. 富士通, <http://pr.fujitsu.com/jp/news/2005/07/13-1.html>.
7. EPSON, <http://w3.epson.com.tw/Epson/public/public.asp?no=81>.
8. Voigt, J.; Reinker, B.; Rangelow, I. W.; Mariotto, G.; Shvets, I.; Guethner, P.; Loschner, H., NANOJET: Nanostructuring via a downstream plasmajet. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **1999**, 17, 2764-2767.
9. Voigt, J., Progress on nanostructuring with nanojet. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **2000**, 18, 3525-3529.
10. Moseler, M.; Landman, U., Formation, stability, and breakup of nanojets. *Science* **2000**, 289, (5482), 1165-9.
11. Rangelow, I. W.; Voigt, J.; Edinger, K. In *Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, Washington, DC, USA, 2001; AIP for American Vacuum Soc: Washington, DC, USA, 2001; pp 2723-6.
12. Eggers, J., Dynamics of liquid nanojets. *Physical Review Letters* **2002**, 89, (8), 084502-1.
13. Fang, T.-H.; Chang, W.-J.; Liao, S.-C., Simulated nanojet ejection process by spreading droplets on a solid surface. *Journal of Physics Condensed Matter* **2003**, 15, (49), 8263-8270.
14. Fang, T.-H.; Chang, W.-J.; Liao, S.-C., Effects of temperature and aperture size on nanojet ejection process by molecular dynamics simulation. *Microelectronics Journal* **2004**, 35, (9), 687-691.
15. Shin, H.; Oswald, M.; Micci, M. M.; Yoon, W., Influence of thermodynamic state on nanojet break-up. *Nanotechnology* **2005**, 16, (12), 2838-2845.
16. Fang, T.-H.; Chang, W.-J.; Lin, S.-L., Effects of temperature and velocity of droplet ejection process of simulated nanojets onto a moving plate's surface. *Applied Surface Science* **2006**, 253, (3), 1649-1654.
17. Choi, Y. S.; Kim, S. J.; Kim, M.-U., Molecular dynamics of unstable motions and capillary instability in liquid nanojets. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* **2006**, 73, (1), 016309.
18. Yujie, W.; Harald, L. T.; Gregory, A. V., Flexible simple point-charge water model with improved liquid-state properties. *The Journal of Chemical Physics* **2006**, 124, (2), 024503.
19. H.J.C.Berendsen; J.P.M.Postma; W.F.vanGunsterenand; J.Hermans, INTERACTION MODELS FOR WATER IN RELATION TO PROTEIN HYDRATION. B.Pullman(ed) " *Intermolecular Forces* " **1981**, 331—342.
20. Berendsen, H. J. C.; Grigera, J. R.; Straatsma, T. P., The Missing Term in Effective Pair Potentialst. *The Journal of Chemical Physics* **1987**, 91, 6269-6271.
21. Dang, L. X.; Pettitt, B. M., Simple intramolecular model potentials for water. *J. Phys. Chem. ; Vol/Issue: 91:12* **1987**, Pages: 3349-3354.
22. Jorgensen, W. L.; Chandrasekhar, J.; Madura, J. D.; Impey, R. W.; Klein, M. L., Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *Journal of Chemical Physics* **1983**, 79, (2), 926-35.
23. Levitt, M.; Hirshberg, M.; Sharon, R.; Daggett, V., Potential energy function and parameters for simulations of the molecular dynamics of proteins and nucleic acids in solution. *Computer Physics Communications* **1995**, 91, (1-3),

- 215-231.
24. Levitt, M.; Hirshberg, M.; Sharon, R.; Laindig, K. E.; Daggett, V., Calibration and Testing of a Water Model for Simulation of the Molecular Dynamics of Proteins and Nucleic Acids in Solution. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 5051-5061.
 25. Jorgensen, W. L.; Madura, J. D., SOLVATION AND CONFORMATION OF METHANOL IN WATER. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, 105, (6), 1407-1413.
 26. Mahoney, M. W.; Jorgensen, W. L., A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions. *Journal of Chemical Physics* **2000**, 112, (20), 8910-22.
 27. Rick, S. W.; Stuart, S. J.; Berne, B. J., Dynamical fluctuating charge force fields: application to liquid water. *Journal of Chemical Physics* **1994**, 101, (7), 6141.
 28. Caldwell, J.; Dang, L. X.; Kollman, P. A., Implementation of nonadditive intermolecular potentials by use of molecular dynamics. Development of a water-water potential and water-ion cluster interactions. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, 112, (25), 9144.
 29. Shelley, J. C.; Shelley, M. Y.; Reeder, R. C.; Bandyopadhyay, S.; Klein, M. L., A coarse grain model for phospholipid simulations. *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, 105, (19), 4464-4470.
 30. Shelley, J. C.; Shelley, M. Y.; Reeder, R. C.; Bandyopadhyay, S.; Moore, P. B.; Klein, M. L., Simulations of phospholipids using a coarse grain model. *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, 105, (40), 9785-9792.
 31. Fukunaga, H.; Takimoto, J. I.; Masao, D., A coarse-graining procedure for flexible polymer chains with bonded and nonbonded interactions. *Journal of Chemical Physics* **2002**, 116, (18), 8183-90.
 32. Lopez, C. F.; Moore, P. B.; Shelley, J. C.; Shelley, M. Y.; Klein, M. L. In *Computer simulation studies of biomembranes using a coarse grain model*, Aachen, Germany, 2002; Elsevier: Aachen, Germany, 2002; pp 1-6.
 33. Srinivas, G.; Lopez, C. F.; Klein, M. L., Membrane Bound Hydraphiles Facilitate Cation Translocation. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, (14), 4231-4235.
 34. Srinivas, G.; Discher, D. E.; Klein, M. L., Self-assembly and properties of diblock copolymers by coarse-grain molecular dynamics. *Nature Materials* **2004**, 3, (9), 638-44.
 35. Srinivas, G.; Shelley, J. C.; Nielsen, S. O.; Discher, D. E.; Klein, M. L., Simulation of diblock copolymer self-assembly, using a coarse-grain model. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, (24), 8153-8160.
 36. van der Spoel, D.; van Maaren, P. J.; Berendsen, H. J. C., Systematic study of water models for molecular simulation: derivation of water models optimized for use with a reaction field. *Journal of Chemical Physics* **1998**, 108, (24), 10220.
 37. Glattli, A.; Daura, X.; van Gunsteren, W. F., Derivation of an improved simple point charge model for liquid water: SPC/A and SPC/L. *Journal of Chemical Physics* **2002**, 116, (22), 9811-28.
 38. Brunahl, J.; Grishin, A. M., Piezoelectric shear mode drop-on-demand inkjet actuator. *Sensors and Actuators, A: Physical* **2002**, 101, (3), 371-382.
 39. Abo-El-Enein, S. A.; Hanafi, S.; El-Hosiny, F. I.; El-Mosallamy, E.-S. H. M.; Amin, M. S., Effect of some acrylate-poly (ethylene glycol) copolymers as superplasticizers on the mechanical and surface properties of Portland cement pastes. *Adsorption Science and Technology* **2005**, 23, (3), 245-254.
 40. McPherson, T.; Kidane, A.; Szleifer, I.; Park, K., Prevention of protein adsorption by tethered poly(ethylene oxide) layers: experiments and single-chain mean-field analysis. *Langmuir* **1998**, 14, (1), 176-186.
 41. Efremova, N. V.; Sheth, S. R.; Leckband, D. E., Protein-induced changes in poly(ethylene glycol) brushes: Molecular weight and temperature

- dependence. *Langmuir* **2001**, 17, (24), 7628-7636.
42. Chunxia, C.; Praveen, D.; Victoria Garcia, S.; Janna, K. M.; Jeffrey, W. L.; Inmaculada, P.; John, R. D. C., A comparison of united atom, explicit atom, and coarse-grained simulation models for poly(ethylene oxide). *The Journal of Chemical Physics* **2006**, 124, (23), 234901.
43. Smith, G. D.; Jaffe, R. L.; Yoon, D. Y., A Force Field for Simulations of 1,2-Dimethoxyethane and Poly(oxyethylene) Based upon ab Initio Electronic Structure Calculations on Model Molecules. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 12752-12759.
44. Smith, G. D.; Yoon, D. Y.; Jaffe, R. L.; Colby, R. H.; Krishnamoorti, R.; Fetters, L. J., Conformations and Structures of Poly(oxyethylene) Melts from Molecular Dynamics Simulations and Small-Angle Neutron Scattering Experiments. *Macromolecules* **1996**, 29, (10), 3462-3469.
45. Bedrov, D.; Pekny, M.; Smith, G. D., Quantum-Chemistry-Based Force Field for 1,2-Dimethoxyethane and Poly(ethylene oxide) in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, (6), 996-1001.
46. Bedrov, D.; Smith, G. D., Molecular Dynamics Simulations of 1,2-Dimethoxyethane in Aqueous Solution: Influence of the Water Potential. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, (18), 3791-3796.
47. Neyertz, S.; Brown, D.; Thomas, J. O., Molecular dynamics simulation of crystalline poly(ethylene oxide). *Journal of Chemical Physics* **1994**, 101, (11), 10064.
48. Van Zon, A.; Mos, B.; Verkerk, P.; De Leeuw, S. W., On the dynamics of PEO-NaI polymer electrolytes. *Electrochimica Acta* **2001**, 46, (10-11), 1717-1721.
49. Koplik, J.; Banavar, J. R., Molecular dynamics of interface rupture. *Physics of Fluids A Fluid Dynamics* **1993**, 5, (3), 521.
50. Kawano, S., Molecular dynamics of rupture phenomena in a liquid thread. *Physical Review E. Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics* **1998**, 58, (4), 4468.
51. Goto, M.; Zhigilei, L. V.; Hobley, J.; Kishimoto, M.; Garrison, B. J.; Fukumura, H., Laser expulsion of an organic molecular nanojet from a spatially confined domain. *Journal of Applied Physics* **2001**, 90, (9), 4755.
52. Rangelow, I. W.; Voigt, J.; Edinger, K., "NANOJET": Tool for the nanofabrication. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **2001**, 19, (6), 2723-2726.
53. Voigt, J.; Shi, F.; Edinger, K.; Guthner, P.; Rangelow, I. W. In *Nanofabrication with scanning nanonozzle 'Nanojet'*, Jena, 2001; Elsevier Science B.V.: Jena, 2001; pp 1035-1042.
54. Cleri, F.; Rosato, V., Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Physical Review B (Condensed Matter)* **1993**, 48, (1), 22-33.
55. Meyer, R.; Lewis, L. J., Stacking-fault energies for Ag, Cu, and Ni from empirical tight-binding potentials. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **2002**, 66, (5), 052106-1.
56. Imafuku, M.; Sasajima, Y.; Yamamoto, R.; Doyama, M., COMPUTER SIMULATIONS OF THE STRUCTURES OF THE METALLIC SUPERLATTICES Au/Ni AND Cu/Ni AND THEIR ELASTIC MODULI. *Journal of Physics F: Metal Physics* **1986**, 16, (7), 823-829.
57. Borodin, O.; Douglas, R.; Smith, G. D.; Trouw, F.; Petrucci, S., MD Simulations and Experimental Study of Structure, Dynamics, and Thermodynamics of Poly(ethylene oxide) and Its Oligomers. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, (28), 6813-6823.
58. Spohr, E. In *Ion adsorption on metal surfaces. The role of water-metal interactions*, Zakopane, Poland, 1995; Zakopane, Poland, 1995; pp 91-100.
59. Steinbach, P. J.; Brooks, B. R., New spherical-cutoff methods for long-range forces in macromolecular simulation. *Journal of Computational Chemistry* **1994**, 15, (7), 667-83.

-
60. Wolff, D.; Rudd, W. G., Tabulated potentials in molecular dynamics simulations. *Computer Physics Communications* **1999**, 120, (1), 20-32.
61. Smith, G. D.; Bedrov, D.; Borodin, O., Molecular Dynamics Simulation Study of Hydrogen Bonding in Aqueous Poly(Ethylene Oxide) Solutions. *Physical Review Letters* **2000**, 85, (26), 5583.
62. Pant, P. V. K.; Han, J.; Smith, G. D.; Boyd, R. H., *Journal of Chemical Physics* **1993**, 99, 597.

