

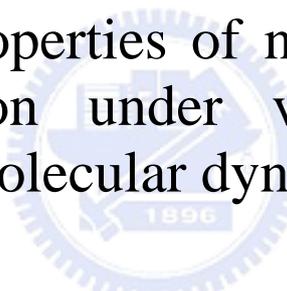
國立交通大學

應用化學系

碩士論文

利用分子動力學研究不同操作條件下之高
分子溶液的奈米噴流結構與行為

Study of the properties of nano-jet flow with
polymer solution under various operating
conditions via molecular dynamics simulations



研究生：蘇煜翔

指導教授：許千樹

指導教授：張榮語

中華民國九十八年六月

摘要

軟性電子為一個新興的科技產品，近幾年來許多國家皆投入許多資金來進行研究，所潛在的商機可說是非常的龐大。於眾多技術中，噴墨技術於軟性電子的製程上佔有相當重要的地位。此外噴墨印刷技術也可以運用在電子元件組裝上，雖然目前仍無法跨入奈米尺度的印刷製程。倘若能達到奈米尺度的噴印，對未來的科技發展可說是一個相當大的突破。本篇研究希望藉由分子動力學模擬 (Molecular dynamics simulation) 來進行奈米尺度下的高分子溶液噴流研究，並透過不同的操作條件來觀察對噴流系統的影響。材料部份則使用結構較簡單、且應用範圍相當廣泛的水溶性高分子聚氧乙烯 (poly ethylene-oxide)。金屬勢能則選擇 Morse potential 來使用。水分子的部分使用 SPC/Fw model 來進行模擬。

研究的過程分為三個階段：

1. 配合文獻資料，分別建立高分子溶液與金屬模型，驗證模擬之程式的正確性。
2. 將金屬建立成為噴嘴形狀，並以高分子溶液做為噴流材料，建立噴流系統。
3. 改變不同的操作變因來進行噴流模擬，並加以討論不同條件下對噴流的影響。

Abstract

Flexible electronics is a brand new technical product in these years. Due to the huge potential business opportunities, many countries have devoted many finances to develop this project. Among these technologies, micro scale jet printing technology plays an important role in the flexible electronics progress. In addition, the printing process can also be applied to assembling electronic components. Although the jet process can't reach nanometer scale nowadays, once it can achieve one day, it will become a big breakthrough for the future technology development. In this research, we hope to concentrate on the nano-jet printing with a polymer solution as a printing material using molecular dynamics simulation by varying the operation conditions. Due to its simple structure and wide application, the water-soluble polymer, polyethylene oxide, was used by us as a printing material. Morse potential was chose to represent a potential model for the metal, and SPC/Fw model was chose to simulate the water.

The process of this study was divided into three steps :

1. Establishing the polymer solution and metal model, and then identifying the accuracy of our simulation program with the reference.
2. Using the metal to construct a nozzle and polymer solution as a printing material to establish the nano-jet system.
3. Discussing the different effects of the nano-jet system by changing the operation conditions.

誌謝

於碩士班的這兩年時間，首先是感謝許千樹老師與吳建興老師兩人的指導，使學生獲得研究所須的專業知識。同時也需感謝清華大學化工所的張榮語教授的共同指導，以及實驗室學長姐於程式上及觀念上的教導；其中最要感謝已畢業的洪健超學長當年花了相當多的時間在交接程式上，使這份碩士論文能順利的完成。

雖然大部份的時間都在清大寫程式，於交大並沒有太大的交集。但也要感謝於交大的同學給與我的幫助，告訴我什麼時候要選課，什麼時候要註冊等。若沒有他們的幫助，或許我真的會忘了繳費而畢不了業。此外也要感謝當初於中正一起進來交大讀碩班的同學，雖然是不同的實驗室，但於無聊的時候可以去找他串門子，還可以順便去看超正的行政助理，讓自己有更好的心情來作研究；有時還可觀賞到他們實驗室最出名的肥皂劇，讓我於交大的生活不至於太過無趣。

最後，也要感謝我的父母親對我的支持，讓我這段時間能心無旁騖的專心於研究上，也注接下來的學弟們於研究上能一切順利。

目錄

摘要.....	I
Abstract.....	II
誌謝.....	III
目錄.....	IV
圖目錄.....	VI
表目錄.....	X
符號說明.....	XI
1. 緒論	1
1.1. 研究目的與動機.....	1
1.2. 奈米科技產業發展概況.....	2
1.3. 軟性電子簡介	5
1.4. 噴墨印刷製程簡介	10
2. 文獻回顧	13
2.1. 奈米噴流	13
2.2. 水分子勢能模型	17
2.3. 高分子與高分子溶液	19
3. 研究方法	22
3.1. 分子動力學理論	22
3.2. 勢能函數	22
3.2.1.水分子勢能模型	23
3.2.2.聚氧乙烯勢能	24
3.2.3.金屬勢能	25
3.2.4.其他分子間勢能	25
3.3. 模擬流程	29
3.4. 初始化位置及速度	30
3.5. 系統類型與控制	31

3.5.1.系統體積控制	31
3.5.2.系統控溫	32
3.6. 數值演算法	33
3.7. 加速計算方法	35
3.7.1.牛頓第三運動定律	35
3.7.2.分子勢能截斷法	35
3.7.3.鄰近列表法	37
3.7.4.Cell-linking method.....	38
3.7.5.列表勢能法 (tabulated potential method).....	39
3.8. long-range interaction.....	40
3.8.1.Ewald sum.....	41
3.9. 性質計算	42
3.9.1.溫度	42
3.9.2.壓力	43
3.9.3.徑向分佈函數	43
4. 模擬系統	45
4.1. 水與聚氧乙烯水溶液塊材系統	45
4.2. 高分子溶液噴流系統	47
5. 結果與討論	49
5.1.SPC/Fw勢能模型之分子結構.....	49
5.2.高分子溶液結構性質	52
5.3.高分子溶液噴流	55
5.3.1.不同推板速度對噴流系統的影響	56
5.3.2.不同推板推擠方式對噴流系統的影響	72
5.3.3.不同聚氧乙烯聚合度對噴流系統的影響	87
6. 結論與未來展望	96
參考文獻.....	98

圖目錄

圖 1-1 軟性電子紙的優勢分析 ⁸	7
圖 1-2 不同彎曲程度的軟性電子定義 ⁹	8
圖 1-3 軟性顯示器產品發展進程 ⁹	8
圖 1-4 EPSON 研發的軟性電子紙 ¹⁰	9
圖 1-5 富士通開發之軟性電子紙及商品型錄展示 ¹¹	9
圖 1-6 噴墨印表機技術之分類圖 ¹³	11
圖 1-7 微壓電式推擠型噴墨示意圖 ¹²	12
圖 1-8 熱泡式頂噴型噴墨技術示意圖 ¹²	12
圖 2-1 丙烷噴流模擬情形 ¹⁴	13
圖 2-2 噴流之雙型結構 ¹⁴	14
圖 2-3 不同噴嘴溫度造成液柱及密度中心偏移的現象 ⁴⁹	14
圖 2-4 不同形狀之噴嘴示意圖 ¹⁷	15
圖 2-5 於 180K 下之 ARGON 噴流情形 ¹⁷	15
圖 2-6 ARGON 之噴流塗佈於移動基材情形 ¹⁹	16
圖 2-7 傾斜噴嘴之塗佈情形 ²¹	16
圖 2-8 數種水分子勢能計算塊狀水溶液之性質表 ²²	19
圖 2-9 PEO 應用示意圖.....	20
圖 2-10 聚氧乙烯於 300K 下呈現螺旋結構 ³⁸	21
圖 2-11 PEO、WATER、LII 不同混合方式所產生擴散係數 ⁴⁰	21
圖 3-1 分子動力學模擬流程圖.....	29
圖 3-2 勢能 LENNARD-JONES 12-6 SHIFTED POTENTIAL 示意圖.....	37
圖 3-3 鄰近列表法示意圖.....	38
圖 3-4 CELL-LINKING 法示意圖.....	39
圖 3-5 比較庫倫力與 LENNARD-JONES 勢能降低至零的程度.....	41
圖 4-1 水分子平衡示意圖.....	46

圖 4-2 DME水溶液平衡示意圖	46
圖 4-3 嘴模型幾何示意圖	48
圖 5-1 水分子 216 顆，溫度 298.16 K 密度為 $1\text{g}/\text{m}^3$ ，SPC/FW MODEL 徑向分佈函數之模擬結果圖。	50
圖 5-2 文獻 ²² 中比較實驗結果與SPC/FW MODEL的徑向分佈函數。	51
圖 5-3 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。其中 $O_{DME-H_{WATER}}$ 的部分補償 2 的數值。	53
圖 5-4 文獻 ³⁶ 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。	53
圖 5-5 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	54
圖 5-6 文獻 ³⁶ 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	54
圖 5-7 噴嘴與高分子溶液平衡後的切面示意圖	55
圖 5-8 噴嘴溫度 350 K，推擠速度 40 M/S之噴流瞬時圖	58
圖 5-9 噴嘴溫度 350 K，推擠速度 80 M/S之噴流瞬時圖	59
圖 5-10 噴嘴溫度 350 K，推擠速度 120 M/S之噴流瞬時圖	60
圖 5-11 推板推至相同位置(STEP 4)，不同推板速度之二維密度分佈圖	63
圖 5-12 推板推至相同位置(STEP 4)，不同推板速度之線性密度分佈圖	63
圖 5-13 推板推至相同位置(STEP 6)，不同推板速度的二維密度分佈圖	64
圖 5-14 推板推至相同位置(STEP 6)，不同推板速度之線性密度分佈圖	64
圖 5-15 推板推至相同位置(STEP 8)，不同推板速度之二維密度分佈圖	65
圖 5-16 推板推至相同位置(STEP 8)，不同推板速之線性密度分佈圖	65
圖 5-17 推板推至相同位置(STEP 4)，不同推板速度之二維壓力分佈圖	66
圖 5-18 推板推至相同位置(STEP 4)，不同推板速之線性壓力分佈圖	66
圖 5-19 推板推至相同位置(STEP 6)，不同推板速度之二維壓力分佈圖	67
圖 5-20 推板推至相同位置(STEP 6)，不同推板速之線性壓力分佈圖	67

圖 5-21 推板推至相同位置(STEP 8)，不同推板速度之二維壓力分佈圖	68
圖 5-22 推板推至相同位置(STEP 8)，不同推板速之線性壓力分佈圖.....	68
圖 5-23 推擠速度 40 M/S於溶液用盡後液滴自然飛行瞬時圖.....	70
圖 5-24 推擠速度 80 M/S於溶液用盡後液滴自然飛行瞬時圖.....	70
圖 5-25 推擠速度 120 M/S於溶液用盡後液滴自然飛行瞬時圖	71
圖 5-26 不同推擠速度下的液滴自然飛行瞬時圖	71
圖 5-27 CASE 1 條件下，推擠速度 40 M/S之噴流瞬時圖.....	74
圖 5-30 CASE 2 條件下，推擠速度 40 M/S之噴流瞬時圖.....	77
圖 5-31 CASE 2 條件下，推擠速度 80 M/S之噴流瞬時圖.....	77
圖 5-32 CASE 2 條件下，推擠速度 120 M/S之噴流瞬時圖	78
圖 5-33 CASE 1 條件下，於STEP 8 時不同推板速度之二維密度分佈圖	80
圖 5-34 CASE 1 條件下，於STEP 8 時不同推板速度之線性密度分佈圖	80
圖 5-35 CASE 2 條件下，於STEP 8 時不同推板速度之二維密度分佈圖	81
圖 5-36 CASE 2 條件下，於STEP 8 時不同推板速度之線性密度分佈圖	81
圖 5-37 CASE 1 條件下，於STEP 8 時不同推板速度之二維壓力分佈圖	82
圖 5-38 CASE 1 條件下，於STEP 8 時不同推板速度之線性壓力分佈圖	82
圖 5-39 CASE 2 條件下，於STEP 8 時不同推板速度之二維壓力分佈圖	83
圖 5-40 CASE 2 條件下，於STEP 8 時不同推板速度之線性壓力分佈圖	83
圖 5-41 CASE 1 條件下，不同推擠速度下的液滴自然飛行瞬時圖	85
圖 5-42 CASE 2 條件下，不同推擠速度下的液滴自然飛行瞬時圖	85
圖 5-43 不同推板條件下，推板速度與液滴自然飛行距離之線性分佈圖，其中CASE 0 為推板推至底的情形	86
圖 5-44 聚合度為 18 的聚氧乙烯水溶液，平衡後的切面示意圖	87
圖 5-45 聚合度為 18 的情形下，推擠速度 40 M/S之噴流瞬時圖	89
圖 5-46 聚合度為 18 的情形下，推擠速度 80 M/S之噴流瞬時圖	90
圖 5-47 聚合度為 18 的情形下，推擠速度 120 M/S之噴流瞬時圖.....	91
圖 5-48 聚合度為 18 時於STEP 8 時不同推板速度之二維密度分佈圖	92

圖 5-49 聚合度為 18 時於STEP 8 時不同推板速度之線性密度分佈圖	92
圖 5-50 聚合度為 18 時於STEP 8 時不同推板速度之二維壓力分佈圖	93
圖 5-51 聚合度為 18 時於STEP 8 時不同推板速度之線性壓力分佈圖	93
圖 5-52 聚合度為 18 時不同推擠速度下的液滴自然飛行瞬時圖	94
圖 5-53 CASE 1 條件下，聚合度為 18 時不同推擠速度下的液滴自然飛行瞬時圖	94
圖 5-54 CASE 2 條件下，聚合度為 18 時不同推擠速度下的液滴自然飛行瞬時圖	95
圖 5-55 所有不同條件下，推板速度與液滴自然飛行距離之線性分佈圖，其中N代表聚氧乙烯的聚合度	95



表目錄

表 1-1 全球奈米科技研發、中央政府投入經費 ³	3
表 1-2 1976~2002 年奈米專利人權國家專利數目 ²	4
表 1-3 2007~2017 年間的軟性顯示器 (FLEXIBLE DISPLAY) 市場預測 ⁷	6
表 3.1 SPC/FW MODEL 勢能參數表(YUJIE, HARALD ET AL. 2006)	26
表 3.2 POLY (ETHYLENE OXIDE) 與 1,2-DIMETHOXYETHANE 勢能參數表(SMITH, JAFFE ET AL. 1993; CHUNXIA, PRAVEEN ET AL. 2006)	27
表 3.3 AU 相關勢能及參數(IMAFUKU, SASAJIMA ET AL. 1986)	28
表 3.4 POLYETHYLENE – WATER 勢能參數表 ³⁶	28
表 3.5 三~五階 GEAR PREDICT-CORRECTOR ALGORITHM 參數	35
表 4.1 研究塊材水溶液性質之系統操作條件	47
表 4.2 研究塊材 DME 水溶液性質之系統操作條件	47



符號說明

U_{bond} : 分子鏈拉伸勢能	T_d : 控溫系統設定溫度
U_{bend} : 分子鏈彎曲勢能	ζ : 摩擦係數
r_{OH} : 水分子鍵長	g : 系統自由度
r_{OH}^0 : 水分子平衡鍵長	Q : 溫控質量
$\theta_{\angle HOH}$: 水分子鍵角	τ : 特徵時間
$\theta_{\angle HOH}^0$: 水分子平衡鍵角	U_s : 平移勢能(shifted potential)
U^{inter} : 分子間勢能	r_c : 截斷半徑
U^{intra} : 分子內勢能	ϵ_o : 介電常數
ϵ, σ : Lennard-Jones 12-6 勢能參數	ϵ_s : 相對介電常數
q_i : 部分電荷大小 (partial charge)	\mathbf{n} : 實部空間向量
a_k : 雙面角勢能參數	\mathbf{k} : 虛部空間向量
ϕ : 雙面角角度	k_B : 波茲曼常數
A_{ij}, B_{ij}, C_{ij} : Lennard-Jones exp-6 勢能參數	U_c : long-range 修正勢能
D : Morse potential 勢能參數	ρ : 密度
$S(r)$: 開關函數(Switch function) 勢能修正式	E_k : 動能
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	
L : 系統邊長	
T_a : 控溫系統真實溫度	

1. 緒論

1.1. 研究目的與動機

物質在奈米尺寸下，會有別於原有尺度下的物理、化學或生物特性。奈米科技便是運用這方面的知識，在奈米尺寸的微小世界中操作、控制原子或分子組合成新的結構，以便展現新的機能與特性。並以其為基礎設計、製作、新的材料和器具，使它產生全新功能，並加以利用的技術總稱。奈米科技涵蓋的領域甚廣，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。

目前全球的工業發展皆趨向於奈米科技加工製程技術，奈米加工製程將取代現今的加工技術。然而，許多於巨觀尺度下透過連續力學所觀察到的特性於奈米尺度下確會出現截然不同結果。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。此時電腦模擬便成為一種相當方便的方法。分子動力學(Molecular dynamics simulation)以微觀的角度來進行研究分析，於奈米尺度的研究上便扮演著一個相當重要的角色。目前已被運用在如高分子之流變學、奈米加工製程及生物工程等多種領域的研究。利用分子動力學進行電腦模擬，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，且實驗往往需要花費大量的時間、材料以及人力。對於產品的開發將會是個障礙，甚至可能延誤商機。電腦模擬具有相當低的成本，可以確實的降低實驗的成本。
2. 於實驗上要今精確的統計奈米尺度下的數據有一定的困難度，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條件，彌補實驗不足的地方。

3. 近年來電腦計算速度與記憶體容量大幅提昇，隨著電腦效能的提昇，分子動力學模擬的精度及速度也因此跟著大幅度的提升。目前已有許多研究資料顯示，分子動力學所模擬出來的結果與實驗所觀察得到的現象都能高度吻合^{4,5}，即便不能獲得精確值，但在定性方面同樣能獲得良好的參考。

噴墨技術於 1970 年便開始有相關的研究，至今已是一個相當成熟的技術。由於噴墨過程中不會與基材表面接觸，因此不會有針頭磨損的情形發生。且低成本、快速、高精確的定量微液滴體積、可精確的將液滴控制於所需的定位等優點，提供了一個現今工業相當具潛力的材料微分配技術。目前的噴墨列印系統是屬於微米等級，奈米噴流加工的僅止於學術上的研究，但其開發與應用的潛力均受到各方的重視。本研究預計使用分子動力學模擬來探討奈米噴流過程，並藉由改變不同操作變因來探討對噴流系統造成的影響。

1.2. 奈米科技產業發展概況

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。奈米科技對外來將帶來巨大的影響力，各國都全力投入該科技之研發工作。綜觀國際目前奈米科技發展趨勢，美國在奈米結構與自組裝技術、奈米粉體、奈米管、奈米電子元件及奈米生物技術有顯著發展；德國則在奈米材料、奈米量測及奈米薄膜技術略有領先；而日本則在奈米電子元件、無機奈米材

料領域較具優勢²。

奈米科技的重要性是全球有目共睹，世界各主要經濟體無不視奈米科技為國家科技發展之重要領域，並且投入各方面資源，以及各種策略規劃來提升其奈米科技之發展。其中又以美國與日本的投入最為積極，佔全球奈米研發資金 50% 以上，由此也凸顯出美日兩國在奈米科技研發上仍居主導地位。自 1997 年起美國對於奈米科技發展投入最多，其次是歐盟與日本。以全球投資趨勢而言，至 2006 年為止，世界各主要經濟體投入奈米科技的資金相較 1997 年時已達 10 倍之多。台灣自 2003 年正式開始推動奈米國家型科技計畫，並規劃在 2003 年到 2008 年間投入約新台幣 230 億元經費於奈米科技發展；藉由「奈米國家型科技計畫」有效整合產學各界力量及資源，建立我國發展學術卓越和相關應用產業所需要之奈米平台技術³。

	歐盟	日本	美國	其他	台灣	合計	% of 1997
1997	126	120	116	70	-	432	100%
1998	151	135	190	83	-	559	129%
1999	179	157	255	96	-	687	159%
2000	200	245	270	110	-	825	191%
2001	225	465	465	380	-	1534	355%
2002	400	720	697	550	-	2367	547%
2003	650	800	862	800	78	3112	720%
2004	900	900	960	900	81	3739	847%
2005	1100	1100	1081	1000	89	4200	972%
2006	1150	900	1351	1200	-	4681	1083%
2007	-	-	1398	-	-	-	-
2008	-	-	1445	-	-	-	-
合計	5081	5542	9090	5189	248	22136	

表 1-1 全球奈米科技研發、中央政府投入經費³

過去廿年來，奈米科技專利的成長率驚人。奈米科技專利數量最多的前十名國家分別為美國、日本、法國、英國、台灣、韓國、荷蘭、瑞士、義大利和澳洲。美國、法國、日本、英國、瑞士、荷蘭和義大利自一九七零年開始發表奈米技術專利，到一九九零年初期，韓國和台灣陸續跟進。最近五年成長最快的領域則是化學和製藥業，其次便是半導體元件。整體來說，全球開始愈來愈注意奈米科技知識。

年份	美國	日本	法國	英國	瑞士	台灣	義大利	韓國	荷蘭	澳洲
1976	538	40	21	0	7	0	6	0	2	1
1977	670	21	19	0	6	0	6	0	0	5
1978	670	36	34	5	8	0	1	0	4	8
1979	516	27	20	3	9	0	4	0	2	2
1980	718	39	24	15	6	0	5	0	1	2
1981	806	53	20	13	8	0	12	0	4	5
1982	724	43	29	17	3	0	5	0	2	2
1983	874	57	41	10	7	0	7	0	2	5
1984	975	65	25	21	12	0	5	0	4	2
1985	1,005	64	56	16	2	0	7	0	4	4
1986	1,104	93	44	14	9	0	8	0	1	6
1987	1,376	112	51	24	5	0	14	0	4	4
1988	1,263	129	52	22	10	0	8	0	1	5
1989	1,647	172	59	30	13	0	13	0	5	6
1990	1,666	179	65	33	11	2	12	1	5	8
1991	1,824	214	60	45	12	4	9	4	4	3
1992	2,072	280	68	24	16	6	10	2	5	13
1993	2,289	312	67	38	10	5	18	3	6	11
1994	2,049	373	73	29	9	2	12	7	4	16
1996	2,519	423	75	40	11	17	15	14	5	13
1997	3,623	513	146	56	15	16	26	18	8	19
1998	4,731	643	164	82	27	36	28	51	12	25
1999	4,883	694	182	84	37	60	28	56	18	22
2000	5,181	820	182	68	45	65	33	43	21	28
2001	6,254	923	256	74	63	80	38	76	114	25
2002	6,425	1,050	245	100	55	86	44	87	66	61

表 1-2 1976~2002 年奈米專利人權國家專利數目²

1.3. 軟性電子簡介

光電元件中，尤其以軟性電子 (Flexible Electronics) 相當具有潛力。工業技術研究院也看好軟性電子產業潛力，投入大量技術研發，並與 50 餘家廠商共組軟性電子產業推動聯盟、軟性天線印製及系統研發聯盟、連續式軟性液晶薄膜研發聯盟，並共同發展軟性記憶型顯示器材料開發驗證計畫、軟性電子關鍵設備技術整合計畫。目前已獲 217 項關鍵專利，居世界第一。經濟部表示，未來 3 年為軟性電子最佳發展時機。工研院電子所指出，2009 年全球軟性電子產值達 58 億美元，2015 年全球產值估計可達 237 億美元。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。

目前全球經濟情勢不佳，今年台灣面板產業面臨嚴峻挑戰，軟性電子相關技術可立即與產業現有製程銜接，生產軟性顯示器，經濟部技術處長杜紫軍表示，介於紙與非紙之間的軟性電子核心技術尚在萌芽階段，每年產值平均複合成長率達 65%，具廣泛應用商機⁶。

據 Displaybank 於 2007 年 5 月 10 日公佈 2007 - 2017 年軟性顯示器 (Flexible Display) 市場預測，2008 年以前市面上的軟性顯示器為 7 英寸以下的電子紙，主要用於電子書籍，2008 年以後電子紙用途將逐漸擴大，突破應用產品的尺寸技術延伸至 30 英寸以上(大型看板)。2010 年電子紙市場規模將達到 2 億 8000 萬美元，預計 2013 年有可能出現 50 英寸以上的電子紙。另外，有機 EL 面板與液晶面板領域的軟性顯示器也將出現；市場規模方面，到 2015 年時將達到 59 億美元，到 2017 年時將擴大至 122 億美元⁷。

	Tech	Size	Main Application	'07	'08	'09	'10	'11	'12	'13	'14	'15	'16	'17
Current Market	e-Paper	~8"	Mobile Phone (Low-end), Others											
		~8"	Mobile Phone(High-end), Others											
	OLED, LCD	4"~9"	Mobile Others (PDA,CNS,DSC,etc...)											
		10" ~	Notebook, Mctor ,TV											
New Market	e-Paper	~7"	e-Book, Others											
		8"~18"	e-Book, Others											
		18"~30"	Signage											
		30"~49"	Poster, Information											
		50"~	Poster, Information											
	OLED, LCD	4"~9"	Automotive, Millitary, Others											
		10"~	Automotive, Millitary, Others											

表 1-3 2007~2017 年間的軟性顯示器 (Flexible Display) 市場預測⁷

軟性電子是一種技術的通稱，是一種建置在薄塑膠片、薄玻璃或薄金屬片的軟性或可撓性基材上的微電子元件與材料技術。軟性電子使用非晶矽、低溫多晶矽以及有機材料作為半導體材料，由於材料的可塑性，因此可以透過噴墨列印的印製式製程將導電材料佈設在塑膠、薄型玻璃或薄型金屬等可撓性的基材上，讓電子元件具有可撓性以及大面積製作產出。此外軟性顯示器在螢幕畫面不變時，是不耗電的，只有在更換螢幕畫面時，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。由此可見，奈米噴流列印技術未來將在軟性電子製程技術中扮演極為重要的角色。

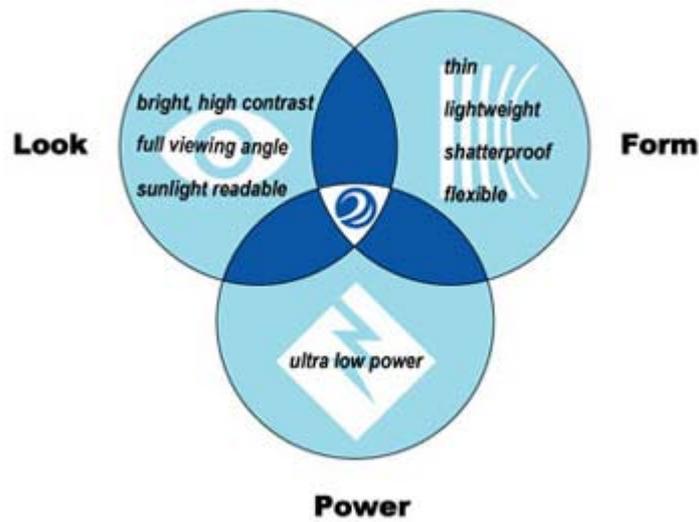


圖 1-1 軟性電子紙的優勢分析⁸

而在所有軟性電子應用領域當中，以軟性顯示器的研發進展與產品商業化也最為快速，投入廠商數目也較其他領域來的多；其主要原因是軟性顯示器的應用範圍相當廣泛，而由玻璃所構成的傳統平面顯示器在重量、厚度、固定型態等，在某些應用裝置的應用上造成一定的負擔，直接促使軟性顯示器的切入機會。

除此之外，過去靜態資訊的顯示也可藉由軟性顯示器在可彎曲、成本低等特性，創造出許多新的產品應用，例如包裝外盒、價格標籤、藝術品創作等。

彎曲程度	定義	應用範例
Conformable	One time fit to an uneven/curved surface	
Flexible	Thin; bendable; lightweight; rugged	
Rollable	Ultra thin; lightweight; rugged; Rollable into a small volume when not in use	

圖 1-2 不同彎曲程度的軟性電子定義⁹



圖 1-3 軟性顯示器產品發展進程⁹



圖 1-4 EPSON 研發的軟性電子紙¹⁰



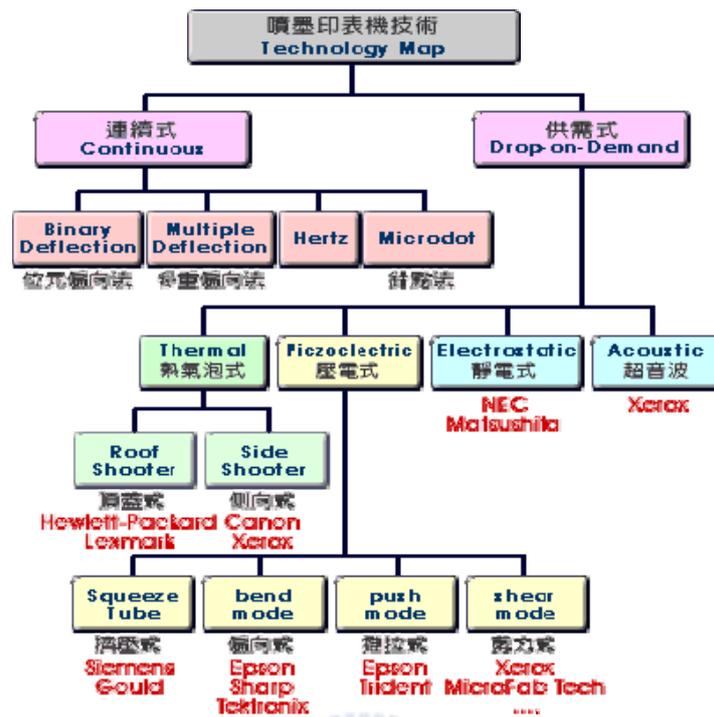
圖 1-5 富士通開發之軟性電子紙及商品型錄展示¹¹

1.4. 噴墨印刷製程簡介

噴印加工製程的優點在於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。

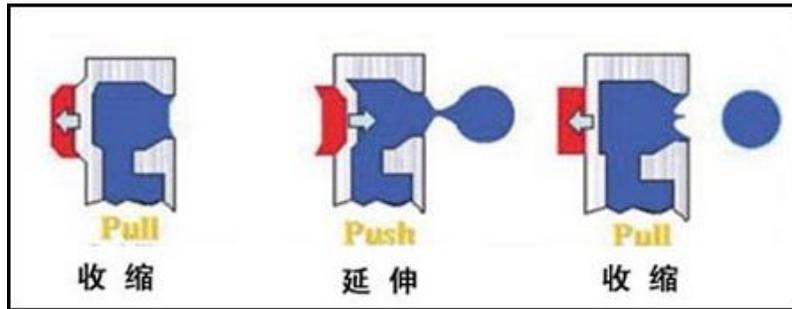
噴墨列印技術通常可分成兩類；連續式(Continuous)與供需式(Drop-on-demand)。在連續式噴墨系統中，主要是利用壓力施加在噴嘴墨源上，使噴墨離開噴嘴。墨滴形成後再藉由靜電或電磁方式，使液滴感應帶電，噴射到指定位置。依照偏向方法的不同，可以分為位元偏向式(Binary deflection)和多重偏向式(Multiple deflection)。其優點為列印速度快且適用的化學藥品多；缺點為解析度較低且僅適用於低黏度的材料，目前多用於印製大型海報與廣告看材。

目前，噴墨列印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，可分為熱泡式(Thermal Bubble)和微壓電式(Piezoelectric)驅動兩大類。

圖 1-6 噴墨印表機技術之分類圖¹³

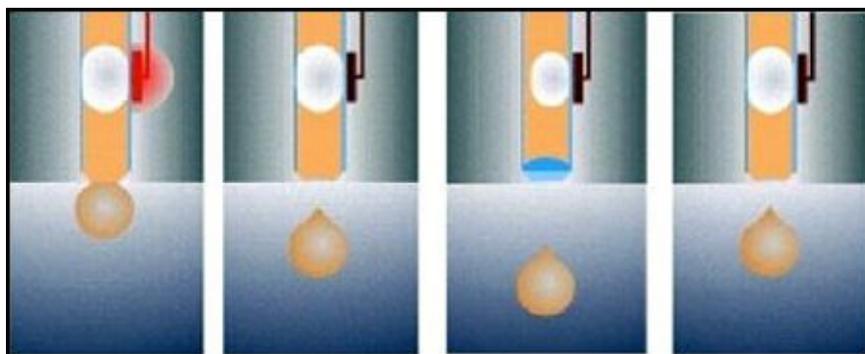
1. 壓電式技術

為 EPSON 獨立開發的驅動技術，其關鍵在於晶體通電時會產生膨脹的現象。微壓電技術是利用壓電晶體在兩端電壓變化的情況下能以固定頻率震動的特性，透過電信號驅動噴墨室內的壓電晶體運動，壓迫墨水噴出。此技術的好處在於能夠精確控制墨滴的產生速率、大小、位置，列印精度很高；而且，使用這種技術的噴頭由於不需要加熱，因此受到腐蝕的機會較小，壽命要長一些。但是這種技術也有缺點存在，一是隨著列印頭壓電晶體數量的增多，其集成度不可避免的要遇到一定的困難，而噴嘴數量的多少在一定程度上決定著列印速度的高低；而其另一個缺點就在於這種噴頭製造成本相對較高，所以導致了其印表機機身價格也較高一些。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）¹²。

圖 1-7 微壓電式推擠型噴墨示意圖¹²

2. 熱泡式驅動技術

熱泡式噴墨方式的工作原理與壓電式有著本質的區別，它是透過加熱電阻對噴頭加熱使墨水腔內的空氣受熱膨脹，產生壓力把墨水“擠出”噴嘴，形成噴向列印介質的墨滴。此種列印方式的好處在於實現比較簡單，因此成本較為低廉，有助於其機身售價的降低。而且現在隨著光學蝕刻工藝的發展，使用這種方式的印表機可以輕易的實現高密度的噴嘴排列，使得其噴嘴數量遠遠超過採用微壓電技術的產品，而更多的噴嘴就意味著更大的單程列印覆蓋率，也意味著更快的列印速度。而與其優勢相比，熱泡式噴墨方式的缺點同樣明顯。採用這種列印方式的產品在墨滴噴出時不能向微壓電技術那樣很好的控制墨滴的位置，因此在列印精度上要差一些，其次，由於噴嘴在列印時需要不斷地加熱，因此其更容易遭到腐蝕，這直接影響著列印頭的壽命。熱泡式主要可分為頂噴型（Roof-Shooter）和側噴型（Side-Shooter）¹²。

圖 1-8 熱泡式頂噴型噴墨技術示意圖¹²

2. 文獻回顧

2.1. 奈米噴流

Landman¹⁴於2000年於Science發表奈米噴流之研究，模擬丙烷在奈米尺度下的噴流情形。透過其模擬結果，可發現當液柱即將斷裂時產生了軸對稱的雙錐形形態，並將連續力學中 Lubrication equation (LE) 修正為 stochastic lubrication equation (SLE) 描述流體之自由表面。此外也分析了 wetting 對噴流的影響。

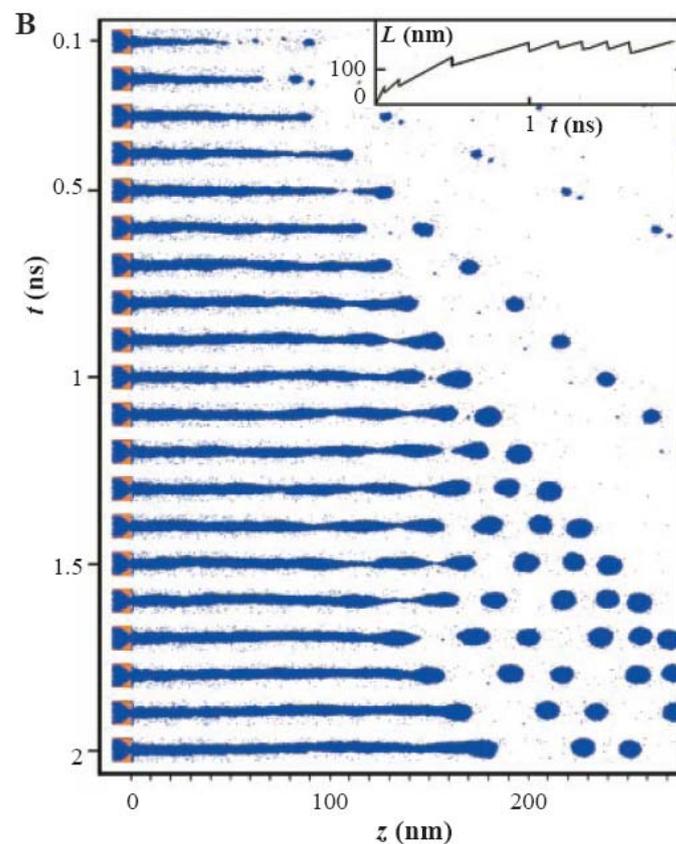


圖 2-1 丙烷噴流模擬情形¹⁴

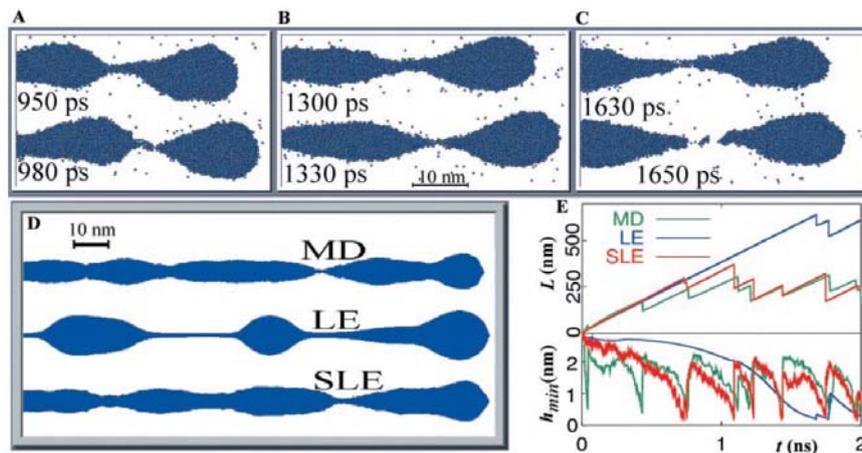


圖 2-2 噴流之雙型結構¹⁴

Landman 的學生 Wei Kang 於 2008 年⁴⁹嘗試將噴嘴分為上下兩部份，並分別設定為不同的噴嘴溫度。結果發現液柱與密度中心皆會偏移向噴嘴溫度較低的那一部份。

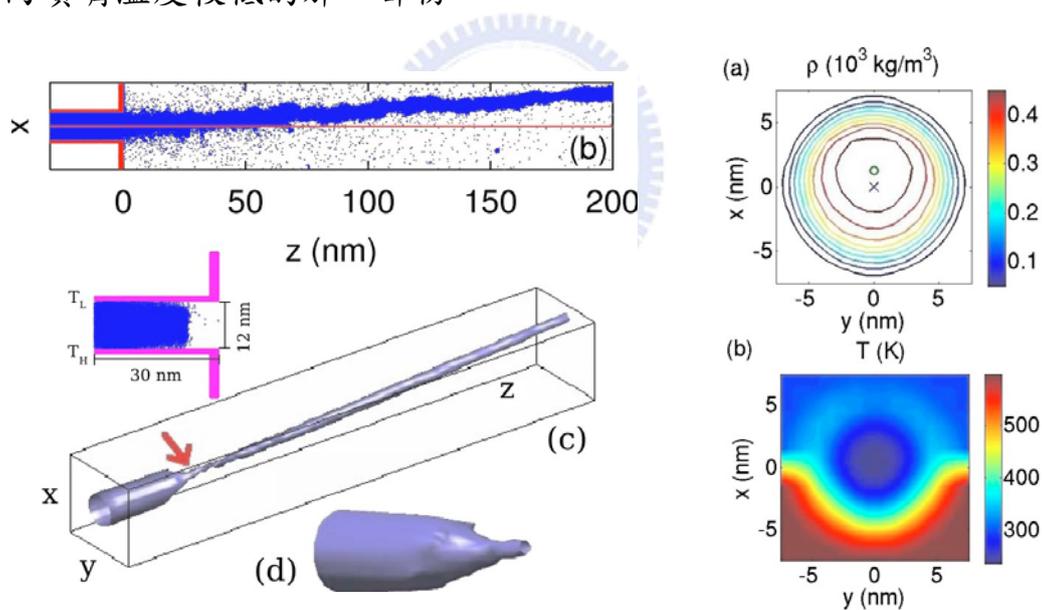


圖 2-3 不同噴嘴溫度造成液柱及密度中心偏移的現象⁴⁹

2005 年 Shin 等人¹⁷研究不同的噴嘴結構及溫度對噴流的影響。不同的噴嘴結構對於噴流並不會有太大的影響。另外，液柱的斷裂的情形主要由溫度來決定，當溶液溫度過低時液滴會較慢斷裂。反之，則會較快發生，並且會具有較短的斷裂長度。

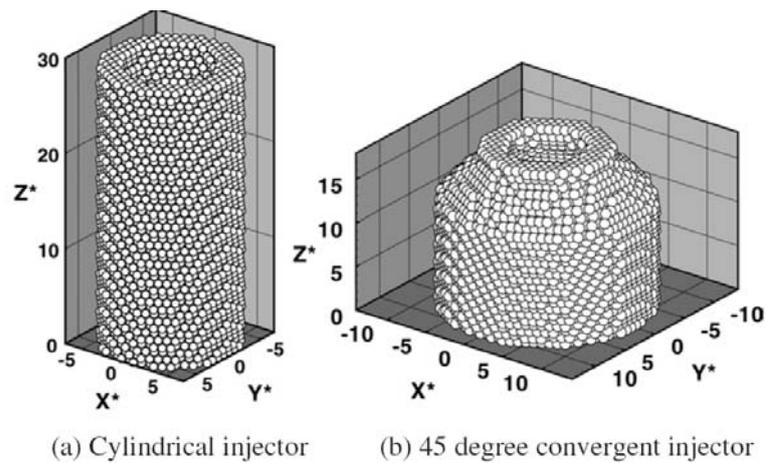


圖 2-4 不同形狀之噴嘴示意圖¹⁷

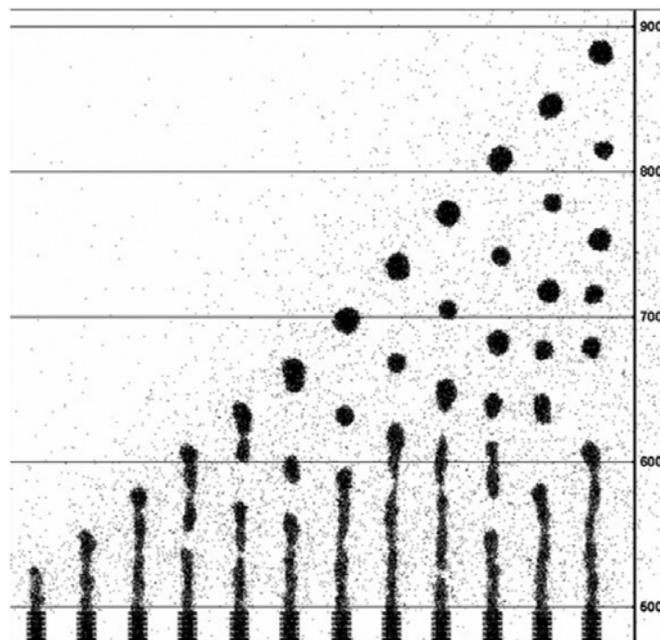


圖 2-5 於 180K 下之 ARGON 噴流情形¹⁷

Fang, T.-H. 等人則對於 Argon 的噴流情形作了一系列的研究。先於 2003 年¹⁹研究 Argon 的噴流塗佈情形，研究中使用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會隨著時間呈現波狀變化的情形。

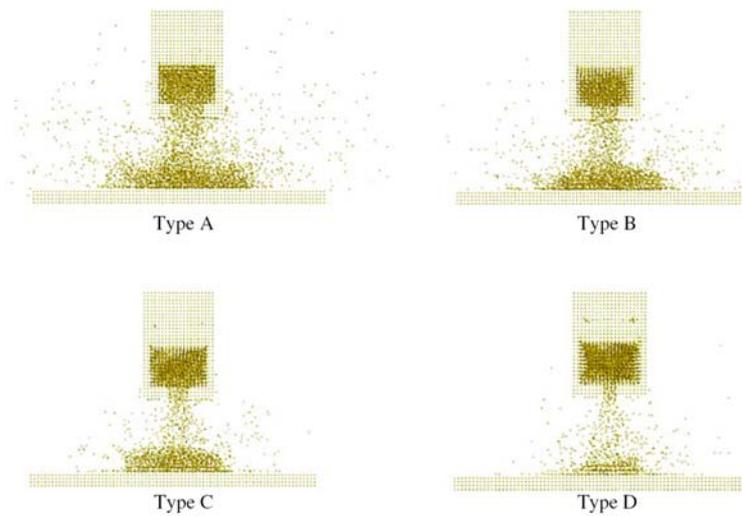


圖 2-6 ARGON 之噴流塗佈於移動基材情形¹⁹

2004 年²⁰ 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。

於 2006 年²¹ 則進一步討論傾斜角度之噴嘴對於基材的塗佈情形，此外也針對不同的噴嘴移動速度進行討論。

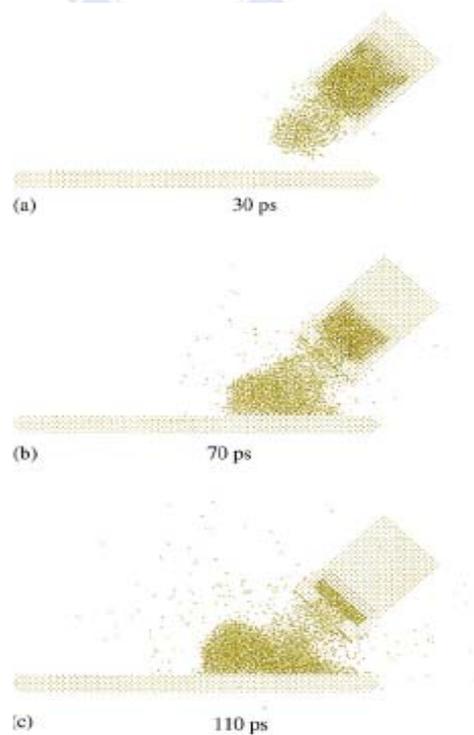


圖 2-7 傾斜噴嘴之塗佈情形²¹

2.2. 水分子勢能模型

水是自然界中最廣泛被應用的溶劑，在化學及生物相關的領域經常被使用²²，因此水分子的性質及水分子與溶質之間的交互影響受當相當程度的重視。

對於極性甚強的水分子而言，氫鍵對於自身及溶質性質影響甚劇，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，因此有許多學者提出不同的勢能參數來描述水分子。每一種勢能的計算方式略有不同，如 SPC/E 與 TIP4P 使用固定鍵長與鍵角的方法計算運動方程式，而 SPC/Fw 則使用具可撓性之鍵長與鍵角²²。依據分子點(sites)數、是否為柔性模型及是否包含極化作用(polarization effect)可大致將水分子模型分為三類，其常見的水分子模型如下：

1. Three-sites model: SPC²³, SPC/E²⁴, SPC/Fw^{22, 25}, TIP3P²⁶ 及 F3C^{27, 28}
2. Multicenter model: TIP4P²⁹ 及 TIP5P³⁰
3. Polarizable model: SPC/FQ³¹, TIP4P/FQ³¹ 及 PLO1³²

對於一些較大型的系統，如奈米噴流、奈米壓印或生物基因工程方面的研究，往往需要使用到相當龐大的分子量，勢能的計算速度往往是最需被考慮的。因此分子動力學在模擬較大的系統時²²，Three-sites model 往往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。

不同的水分子模型對於一些特定的性質會有良好的穩合度，但也會有某些性質會產生較大的偏差。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²²便提出這樣的勢能模型，稱之為 SPC/Fw model。該勢能模型以早期提出的 SPC model 為基礎，同時引進可撓曲鍵長與鍵角勢能的觀念，並適當的調整水分子之鍵長與鍵角平衡參數，使擴散係數 (self-diffusion constant) 與介電常數 (static dielectric constant) 性質獲得大幅度的改善，同時於其他性質上也有一定的正確性。由圖表 3.7 中可以觀察到，SPC/Fw 除了某些性質的描述略遜於 SPC/E 之外，均可以準確的表現出所有的水分子特性。同時於其研究中發現，水的擴散係數與平衡鍵長之長度有一定的關係，平衡鍵長增長會使得氫鍵交連 (network) 的機會增加，使得水分子難以移動而造成擴散係數下降。介電常數則是與平衡鍵角大小有關，較大的平衡鍵角會使得分子偶極距 (dipole moment) 變小，使得介電常數隨之變小。

SPC/Fw 水勢能模型也是採用 Three-sites model，透過氫與氧各原子之質心位置來計算交互作用力。在分子幾何結構上分為兩個 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：

$$\begin{aligned}
 U^{intra} &= \frac{k_{bond}}{2} (r_{OH} - r_{OH}^0)^2 + \frac{k_{bend}}{2} (\theta_{\angle HOH} - \theta_{\angle HOH}^0)^2 \\
 U^{inter} &= \sum_{i,j}^{all\ pairs} \left\{ 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right\}
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

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
$\langle \theta_{2HOH} \rangle$	(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 ^e
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 ^e
n_{c2}	($R_c=5.5$ Å)	22.01	22.59	22.10	22.58	22.58	23.24	22.86	22.39 ^e
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 ^f
C_p	(cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	17.26	18.55	16.52	27.76	23.59	26.71	27.37	17.99 ^g
D_s	(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 ^e
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^{μ}	(ps)	2.95	4.98	2.29	4.21	3.61	3.70	4.70	
τ_2^{μ}	(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 ⁿ
$\eta_{(300.2 K)}$	(cp)	0.40	0.72	0.31	0.54	0.61	0.51	0.75	0.85 ^e
τ_{HB}	(ps)	1.3	2.3	1.0	1.5	2.1	1.4	2.2	

圖 2-8 數種水分子勢能計算塊狀水溶液之性質表²²

2.3. 高分子與高分子溶液

聚氧乙烯分子式為 $H(-OCH_2CH_2)_n-OH$ ，外觀為白色粒狀粉末。Tg 點為 65°C ~ 67°C。完全溶於水，並會溶於某些有機溶劑。其溶液在低濃度下具有很高的黏性。具有柔軟性、高強度的熱可塑性樹脂。可以用壓延、擠壓、鑄塑等方式進行加工耐細菌侵蝕，不會腐敗，在大氣中的吸濕性通常不大。該材料可應用於金屬加工電鍍、高分子加工及噴印墨水穩定劑等範圍。

於 2.1 的文獻回顧中，可發現已有許多學者投入奈米噴流的研究中。但所使用的大部份都為單一材料，極少人使用混合溶液來進行研究。聚氧乙烯具有結構簡單與具有親水性等特性，因此本研究選來進行高分子溶液噴流的材料。

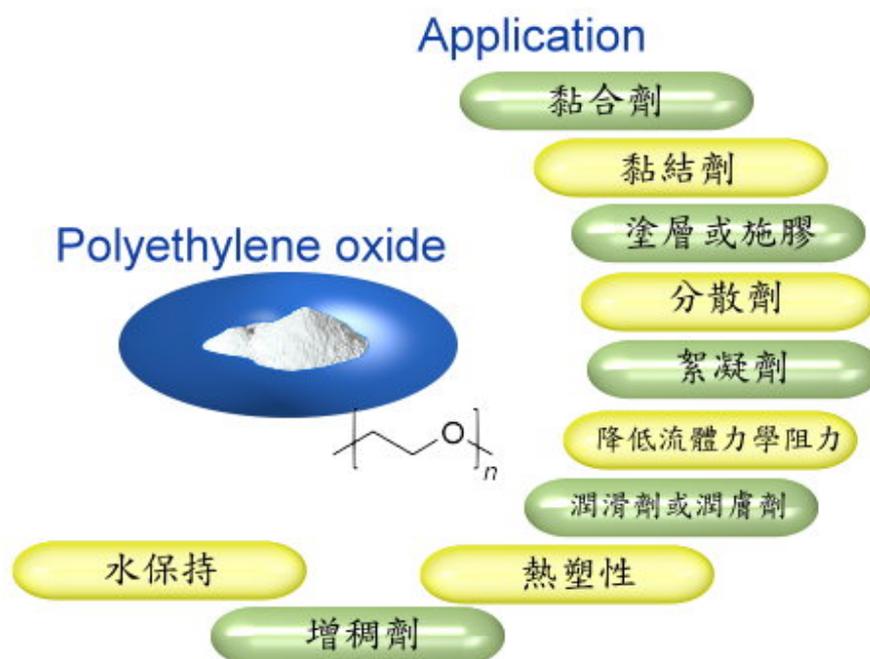


圖 2-9 PEO 應用示意圖

Grant D. Smith 等人對聚氧化乙烯做了一系列相關的研究。首先於 1993 年³³ 進行分子動力學模擬的研究，透過量子力學方法的計算 (ab initio) 來獲得聚氧乙烯的作用力場參數，同時與實驗值進行比較。在構形方面，過去的研究中 DME 的構形傾向 $tgg > tgt > ttt$ ，因此模擬也必需獲得一致的結果。1996 年 Smith 等人³⁴ 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。1998 年³⁵ 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。

於 1996 年 Tasaki 開始研究聚氧乙烯的溶劑效應，先後加入了水以及苯^{38,39} 進行討論，研究中發現於 300K 時聚氧乙烯在溶劑中會呈

現縲旋狀的結構。

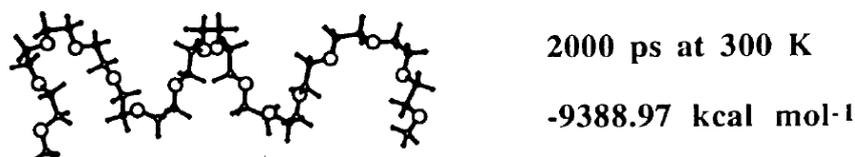


圖 2-10 聚氧乙烯於 300K 下呈現縲旋結構³⁸

在聚氧乙烯中加入 Li 離子可藉由 Li 離子的移動性而增加導電度，可用來做固態高分子電解液(Solid polymer electrolytes)。所以於 2007 年 Tao, Z.; Cummings, P. T.嘗試於 PEO/Li 離子中再加入水分子進行研究⁴⁰，發現加入水以後 Li 離子的擴散能力提昇了約 50 倍以上。能使導電度大幅度的上升。



<i>Ligands</i>	<i>Water/LiI (6.4:1)</i>	<i>PEO/LiI (5:1)</i>	<i>PEO/Water/LiI (0.9:6.5:1)</i>
Water oxygen	4.0	NA	3.6
Ether oxygen	NA	3.5	0.3
Iodide	0.0	0.5	0.1
Diffusivity × 10 ⁸ [m ² /s]	0.0505	0.0002	0.012

Note: Numbers in parentheses give the ratios of appropriate ligands in the mixture.

圖 2-11 PEO、WATER、LII 不同混合方式所產生擴散係數⁴⁰

3. 研究方法

3.1. 分子動力學理論

分子動力學是以牛頓力學與漢米爾頓力學計算分子間作用力，並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。
3. 所有粒子均視為球型，並以質心來描述其空間位置。

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

3.2. 勢能函數

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。

3.2.1. 水分子勢能模型

本研究選用水作為溶劑，採用 Yujie 等人所提出 SPC/Fw model²²。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)

$$U_{bond} = \frac{k_{bond}}{2} (r_{OH} - r_{OH}^0)^2 \quad (3.1)$$

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(Bending interaction)

$$U_{bend} = \frac{k_{bend}}{2} (\theta_{\angle HOH} - \theta_{\angle HOH}^0)^2 \quad (3.2)$$

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：

$$U^{inter} = \sum_{i,j}^{all\ pairs} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.3)$$

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。

$$U^{inter} = \sum_{i,j}^{all\ pairs} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (3.4)$$

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。

3.2.2. 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(Smith, Jaffe et al. 1993)所提出的 EA model，除了前面提到的鍵長及鍵角外，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(Torsion angles interaction)，在此以餘弦方式來描述：

$$U_{Bond} = \frac{k_{bond}}{2} (r_{ij} - r_{ij}^0)^2 \quad (3.5)$$

$$U_{Bend} = \frac{k_{bend}}{2} (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2 \quad (3.6)$$

$$U_{Torsion} = -0.5 \sum_{k=0}^3 a_k \cos(k\phi) \quad (3.7)$$

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：

$$U_{LJ} = A_{ij} \exp(-B_{ij} r_{ij}) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (3.8)$$

其中 A_{ij} 、 B_{ij} 、 C_{ij} 為勢能參數。上述之勢能參數列於表 3.2 中。

3.2.3. 金屬勢能

本研究使用金原子作為模具材料，採用 Morse 勢能函式並選擇 Doyama 等人⁴³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：

$$U_{Morse} = D[\exp(-2\alpha(r - r_0)) - 2\exp(-\alpha(r - r_0))] \quad (3.9)$$

其中 D 為勢能能量參數。上述之勢能參數列於表 3.3 中。

3.2.4. 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³⁶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 3.4。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⁴⁴提供了金與水之間的勢能，如下所示：

$$U_{Au-O} = D_0[\exp(-2\beta_o(r - r_{e1})) - 2\exp(-\beta_o(r - r_{e1}))] \quad (3.10)$$

$$U_{Au-H} = \gamma D_0 \exp(-2\beta_H(r - r_{e2})) \quad (3.11)$$

該函式由 Spohr⁴⁵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)⁴⁶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：

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

$$S(r) = \begin{cases} 1 & r \leq r_{on} \\ \frac{(r_{off}^2 - r^2)^2 (r_{off}^2 + 2r^2 - 3r_{on}^2)}{(r_{off}^2 - r_{on}^2)^3} & r_{on} < r \leq r_{off} \end{cases} \quad (3.12)$$

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：

$$\sigma_{AB} = (\sigma_A + \sigma_B) / 2 \quad (3.13)$$

$$\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B} \quad (3.14)$$

使用 Lennard-Jones 12-6 勢能描述，參數列於表 3.3 中。

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

表 3.1 SPC/Fw model 勢能參數表(Yujie, Harald et al. 2006)

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 3.2 Poly (ethylene oxide) 與 1,2-dimethoxyethane 勢能參數表(Smith, Jaffe et al. 1993; Chunxia, Praveen et al. 2006)

$U_{Morre} = D[\exp(-2\alpha(r-r_0)) - 2\exp(-\alpha(r-r_0))]$				
Au	$\alpha(\text{\AA}^{-1})$	$r_0(\text{\AA})$	$D(\text{eV})$	
Au-Au	3.1132	2.8909	0.15479	
$U_{Au-O} = D_0[\exp(-2\beta_0(r-r_{c1})) - 2\exp(-\beta_0(r-r_{c1}))]$ $U_{Au-H} = \gamma D_0 \exp(-2\beta_H(r-r_{c2}))$				
H2O	$D_0(\text{eV})$	$\beta(\text{\AA}^{-1})$	$r_c(\text{\AA}^{-1})$	$\gamma(\text{\AA})$
Au-H	6.68×10^{-2}	1.3	3.7	0.2
Au-O	6.68×10^{-2}	1.3	-1	--
$U^{wv} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^6 \right]$				
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 3.3 Au 相關勢能及參數(Imafuku, Sasajima et al. 1986)



$U^{wv} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^6 \right]$		
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

表 3.4 Polyethylene – Water 勢能參數表³⁶

3.3. 模擬流程

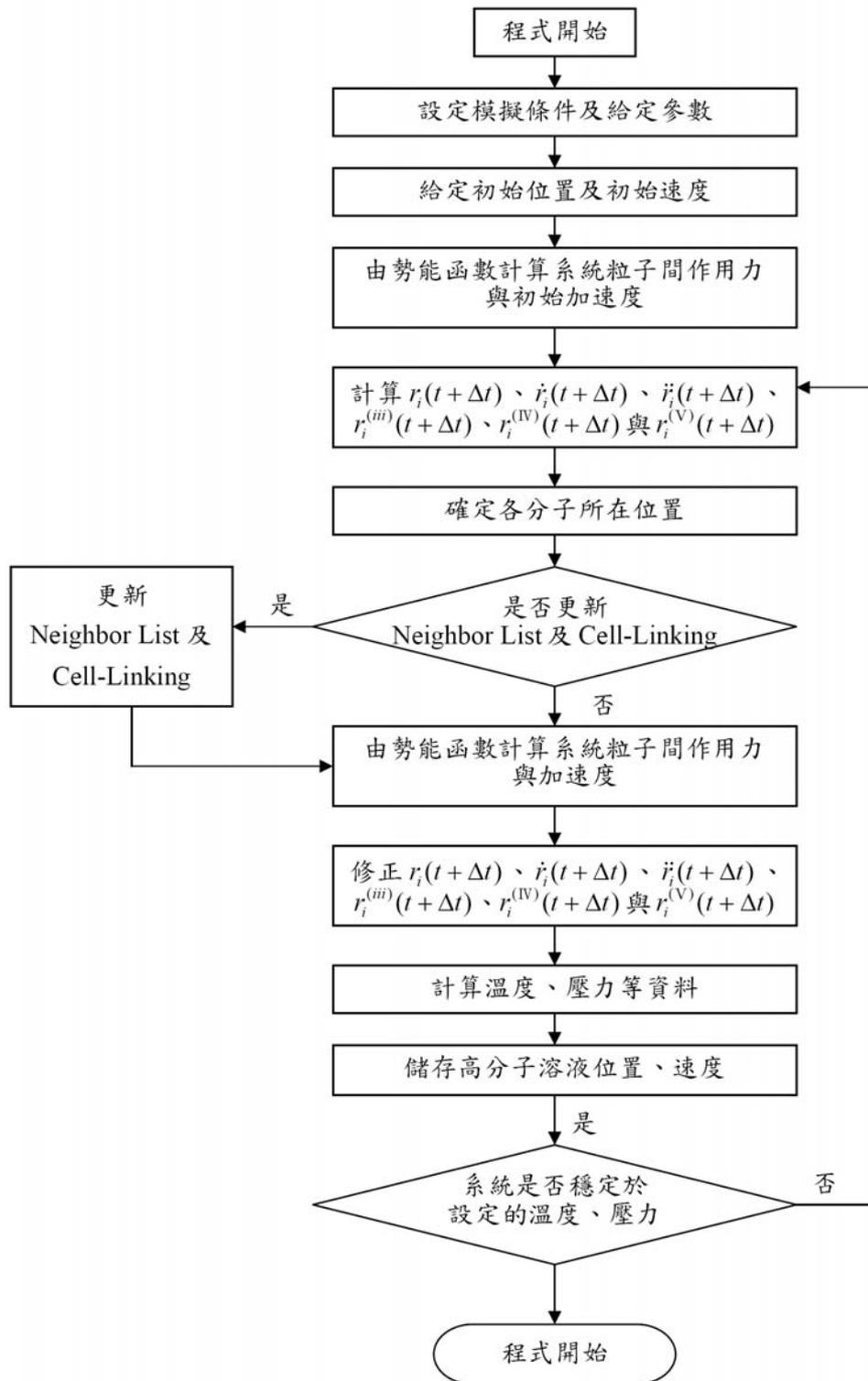


圖 3-1 分子動力學模擬流程圖

3.4. 初始化位置及速度

初始位置的排列並沒有一定的限制，不過通常會選擇最接近物質真實狀態的方式來排列，可使系統較快達到平衡。例如當對象為固體時，會採用接近自然界的晶格排列方式來給予初始位置，若為氣體或液體的系統時，給予隨機的排列則會比較有利。較常見的固體晶格排列有四種堆積方式，分別為簡單立方堆積 (SC)、體心立方堆積 (BCC)、面心立方堆積 (FCC) 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 FCC 排列。水的模型則是使用 BC 或是 FCC 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，藉由亂數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，然後經過長時間的平衡，即可使粒子呈現 Maxwell 速度分佈而接近真實的狀態。

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：

$$\mathbf{v}_i^{new} = \left(m_i \mathbf{v}_i - \frac{1}{N} \sum_k^N m_k \mathbf{v}_k \right) / m_i \quad (3.15)$$

其中 N 為總粒子數， m 為質量， \mathbf{v} 為粒子速度。

3.5. 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。

3.5.1. 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。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。

$$\begin{aligned}
 L &= \text{system boundary length} \\
 \text{when } r_i > L, \quad r_i &= r_i - L \\
 \text{when } r_i < 0, \quad r_i &= r_i + L
 \end{aligned} \tag{3.16}$$

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。

$$\begin{aligned} \text{when } \sum_{\alpha}^3 r_{ij}^{\alpha} > L/2, \quad \sum_{\alpha}^3 r_{ij}^{\alpha} &= \sum_{\alpha}^3 r_{ij}^{\alpha} - L \\ \text{when } \sum_{\alpha}^3 r_{ij}^{\alpha} < L/2, \quad \sum_{\alpha}^3 r_{ij}^{\alpha} &= \sum_{\alpha}^3 r_{ij}^{\alpha} + L \end{aligned} \quad (3.17)$$

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

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。

3.5.2. 系統控溫

1. Simple Velocity Scaling :

根據氣體動力論

$$\begin{aligned} E_k &= \frac{3}{2} k_B T \\ \frac{E_{k,a}}{E_{k,d}} &= \frac{T_a}{T_d} \end{aligned} \quad (3.18)$$

其中 T_a 為實際溫度、 T_d 為設定溫度。

$$\mathbf{v}_i^{new} = \mathbf{v}_i \sqrt{\frac{T_d}{T_a}} \quad (3.19)$$

由於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

$$\begin{aligned}
 \mathbf{v}_i &= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \\
 \dot{\mathbf{p}} &= \mathbf{F}_i - \zeta \mathbf{p}_i \\
 \frac{d\zeta}{dt} &= \frac{1}{Q} \left[\sum \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - gk_B T_D \right] \\
 Q &= gk_B T_D \tau^2
 \end{aligned} \tag{3.20}$$

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。

3.6. 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：

$$\begin{bmatrix} r(t+\Delta t) \\ r^{(1)}(t+\Delta t) \\ r^{(2)}(t+\Delta t) \\ r^{(3)}(t+\Delta t) \\ r^{(4)}(t+\Delta t) \\ r^{(5)}(t+\Delta t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & \Delta t & \frac{1}{2!}\Delta t^2 & \frac{1}{3!}\Delta t^3 & \frac{1}{4!}\Delta t^4 & \frac{1}{5!}\Delta t^5 \\ 0 & 1 & \Delta t & \frac{1}{2!}\Delta t^2 & \frac{1}{3!}\Delta t^3 & \frac{1}{4!}\Delta t^4 \\ 0 & 0 & 1 & \Delta t & \frac{1}{2!}\Delta t^2 & \frac{1}{3!}\Delta t^3 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \Delta t & \frac{1}{2!}\Delta t^2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & \Delta t \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} r(t) \\ r^{(1)}(t) \\ r^{(2)}(t) \\ r^{(3)}(t) \\ r^{(4)}(t) \\ r^{(5)}(t) \end{bmatrix} \quad (3.21)$$

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誤差修正。

$$\begin{aligned} \Delta \mathbf{R} &\equiv \frac{\Delta t^2}{2!} \Delta \mathbf{r}_{i,}^{(2)} \\ \Delta \mathbf{r}_{i,}^{(2)} &= \mathbf{r}_{i,e}^{(2)} - \mathbf{r}_{i,}^{(2)} \end{aligned} \quad (3.22)$$

$$\begin{bmatrix} r \\ r^{(1)}\Delta t \\ \frac{1}{2!}r^{(2)}\Delta t^2 \\ \frac{1}{3!}r^{(3)}\Delta t^3 \\ \frac{1}{4!}r^{(4)}\Delta t^4 \\ \frac{1}{5!}r^{(5)}\Delta t^5 \end{bmatrix}_e = \begin{bmatrix} r \\ r^{(1)}\Delta t \\ \frac{1}{2!}\mathbf{r}^{(2)}\Delta t^2 \\ \frac{1}{3!}\mathbf{r}^{(3)}\Delta t^3 \\ \frac{1}{4!}\mathbf{r}^{(4)}\Delta t^4 \\ \frac{1}{5!}\mathbf{r}^{(5)}\Delta t^5 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \\ a_5 \end{bmatrix} \Delta \mathbf{R} \quad (3.23)$$

式中的 a_0 、 a_1 、 a_2 、 a_3 、 a_4 及 a_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：

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	--	--	$\frac{1}{60}$

表 3.5 三~五階 Gear Predict-Corrector Algorithm 參數

3.7. 加速計算方法

3.7.1. 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。

3.7.2. 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夠遠時，所獲得的數值非常小，因此，我們會設定一個截斷半徑 (Truncated potential)，當距離大過該半徑時便可將忽略。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。

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad r_{ij} \leq r_c \quad (3.24)$$

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

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：

$$\begin{cases} \mathbf{F}(r_{ij}) = -\nabla U + \Delta F, & r_{ij} \leq r_c \\ 0, & r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (3.25)$$

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。

$$\int_0^{U_s} dU_s = -\int_{\infty}^{r_c} \left(\frac{dU}{dr} \right)_r + \left(\frac{dU}{dr} \right)_{r_c} dr \quad (3.26)$$

$$\begin{cases} U_s(r) = U(r) - U(r_c) - [r - r_c] \left(\frac{dU}{dr} \right)_{r_c}, & r \leq r_c \\ 0, & r > r_c \end{cases} \quad (3.27)$$

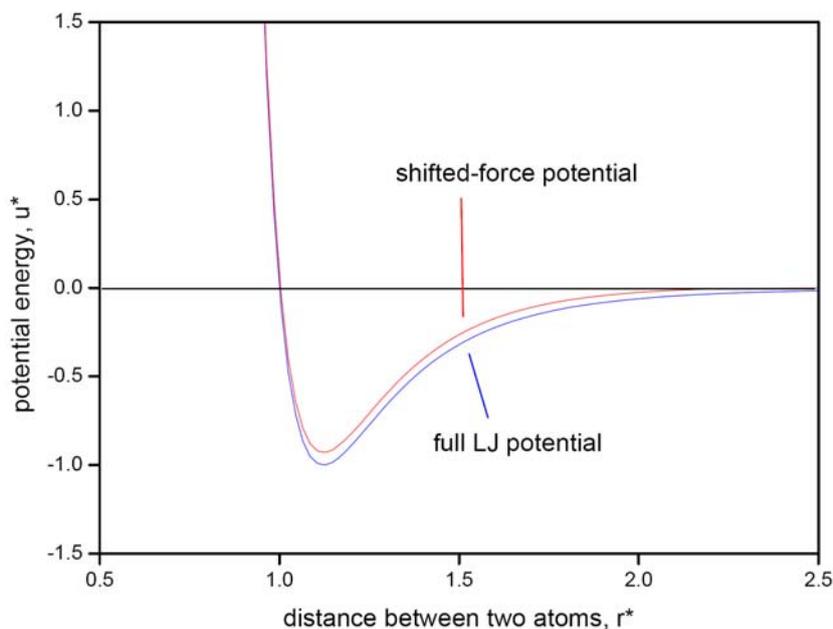


圖 3-2 勢能 LENNARD-JONES 12-6 SHIFTED POTENTIAL 示意圖

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，僅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。

$$\frac{U_C}{N} = 2\pi\rho \int_{r_c}^{\infty} U(r)g(r)r^2 dr \quad (3.28)$$

其中 ρ 為密度， $g(r)$ 為徑向分佈函數。

3.7.3. 鄰近列表法

分子動力學的計算量非常的龐大，僅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。

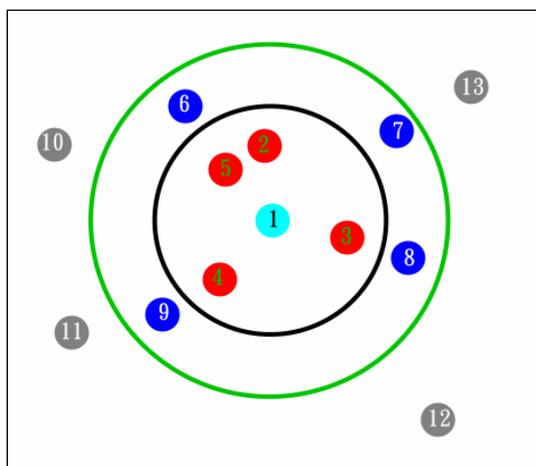


圖 3-3 鄰近列表法示意圖

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。

3.7.4. 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。

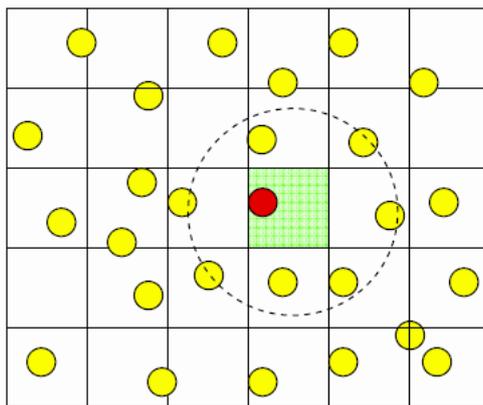


圖 3-4 CELL-LINKING 法示意圖

3.7.5. 列表勢能法 (tabulated potential method)

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 計算庫倫力；高分子溶液噴流研究中使用到 Morse 及 Lennard-Jones exp-6 勢能，皆很容易遇到三角函數、exponentiation 及 error function 等函數，若每次都要對這些函數進行計算勢必會大大的耗費許多時間。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。因此本研究中把 erfc、exp 及三角函數皆列表運算，並分割為數萬等分，來節省模擬的時間。

3.8. 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 3.5.1 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 3.7.2 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 3.7.2 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。之前提到的庫倫力 (charge - charge, r^{-1}) 的運算即屬於 long-range interaction。

若將庫倫力與凡得瓦力勢能相互比較，如圖 3-5 所示。在截斷距離處可以看到 Lennard-Jones 幾乎為零，而庫倫力明顯存在相當大的數值，截斷之外的勢能仍會對系統造成相當明顯的影響。

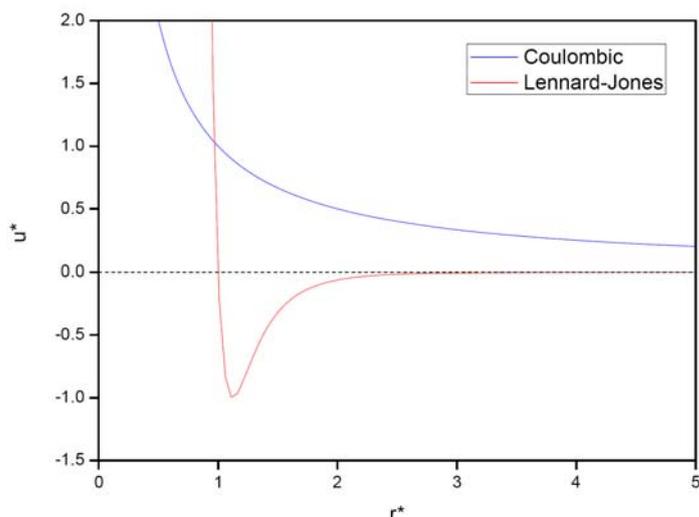


圖 3-5 比較庫倫力與 LENNARD-JONES 勢能降低至零的程度

3.8.1. Ewald sum

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

$$U_{coul} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\sum_{|\mathbf{n}|=0}^{\infty} q_i q_j \frac{\text{erfc}(\kappa |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} + \left(\frac{1}{\pi L^3} \right) \sum_{\mathbf{k} \neq 0} q_i q_j \exp\left(-\frac{k^2}{4\kappa^2}\right) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) - \left(\frac{\kappa}{\pi^{1/2}} \right) \sum_{i=1}^N q_i^2 + \left(\frac{2\pi}{3L^3} \right) \left| \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{r}_i \right|^2 \right) \quad (3.29)$$

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。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。

3.9. 性質計算

3.9.1. 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：

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

$$T = \frac{m_i}{3k_B N} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i \right\rangle \quad (3.30)$$

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。

3.9.2. 壓力

壓力 (Pressure) :

$$P = P_{mx} + P_{fx} = \frac{1}{3V} \left[\left\langle \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i^2 \right\rangle + \left\langle \sum_{i<j} \mathbf{r}_{ij} \circ \mathbf{F}_{ij} \right\rangle \right] \quad (3.31)$$

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：

$$\frac{P_{LR}}{\rho k_B T} = \frac{-2\pi\rho}{3k_B T} \int_{r_c}^{\infty} r \frac{dU(r)}{dr} g(r) r^2 dr \quad (3.32)$$

其中 ρ 為密度， k_B 為波茲曼常數， T 為溫度， $U(r)$ 為势能函數， $g(r)$ 為徑向分佈函數。

3.9.3. 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 RDF 通常會被拿來做決定結構的方法。

$$g(r) = \frac{\sum_{k=1}^M N_k(r, \Delta r)}{M \left(\frac{1}{2} N \right) \rho V(r, \Delta r)} \quad (3.33)$$

$N_k(r, \Delta r)$ 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。



4. 模擬系統

4.1. 水與聚氧乙烯水溶液塊材系統

於研究的第一階段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，將分為水溶液與聚氧乙烯水溶液兩系統進行研究。

水溶液的勢能主要是根據Yujie等人於2006年發表之文獻²²內容來建立系統，系統為NVT ensemble，使用216顆水分子，並固定體積保持密度為 $1\text{g}/\text{cm}^3$ ，平衡與取樣的模擬採用Nose-Hoover控制系統溫度，使溫度維持在298.16 K。time-step設為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 進行水溶液的驗證。該系統模擬條件詳列於表4.1中。

於聚氧乙烯水溶液的部份，根據Smith等人^{33~36, 48}一連串的研究，可以瞭解通常於分子動力學模擬中都會以1,2-二甲氧基乙烷(DME)來代替聚氧乙烯，主要是因為1,2-二甲氧基乙烷可以說是聚合度為1的聚氧乙烯，且所有的勢能參數皆與聚氧乙烯相同。因此針對1,2-二甲氧基乙烷水溶液進行研究及討論，其性質即可代表聚氧乙烯與水之間的性質。包括聚氧乙烯與水之間的作用力，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。模擬系統與水溶液同樣為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)。固定體積保持密度為 $1.122\text{g}/\text{cm}^3$ ，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。該系統模擬條件詳列於表 4.2 中。

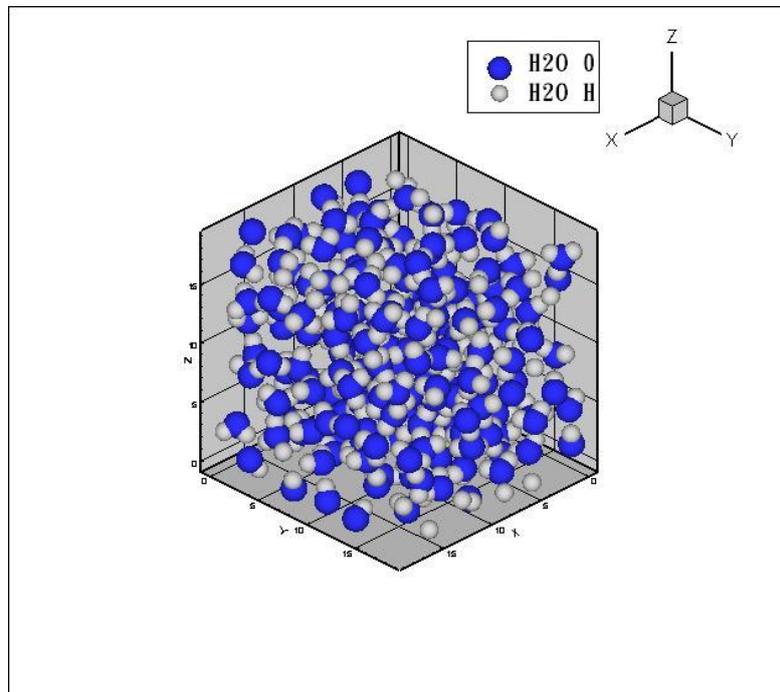


圖 4-1 水分子平衡示意圖

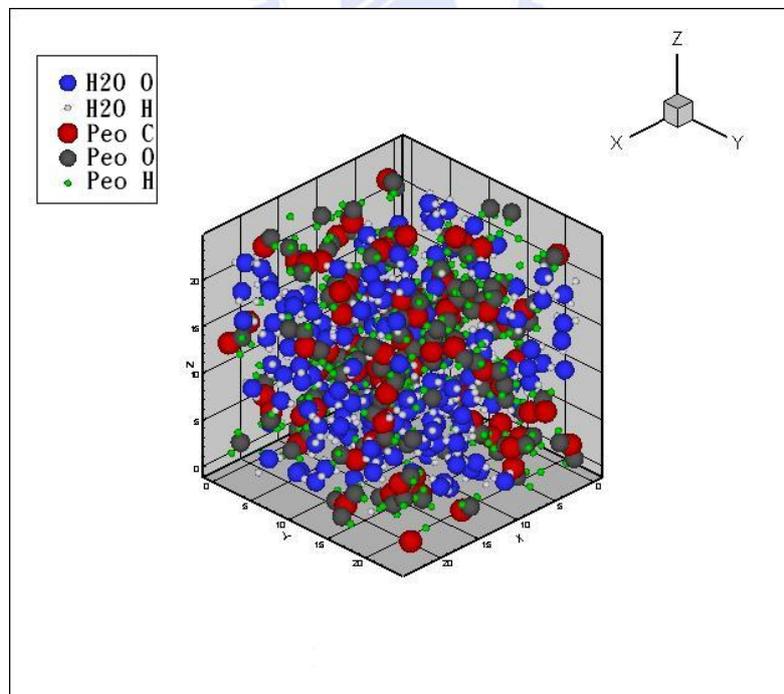


圖 4-2 DME 水溶液平衡示意圖

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 4.1 研究塊材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

表 4.2 研究塊材 DME 水溶液性質之系統操作條件

4.2. 高分子溶液噴流系統

於噴嘴的部份則使用金原子來當作材料，並以FCC的方式排列成

圓柱形狀的噴嘴系統。噴嘴大小為 9.168 nm、內部直徑為 6 nm，出口直徑為 3 nm，進出口截面積比為四比一，噴嘴收縮角度為 90° 。詳細的幾何結構如圖 4.2 中介紹。

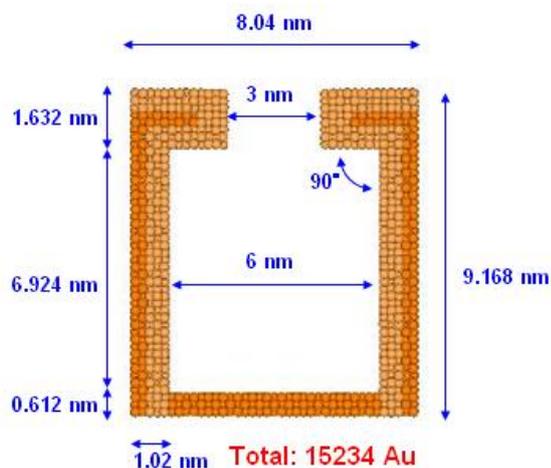


圖 4-3 嘴模型幾何示意圖

噴流所使用的高分子溶液製備系統上則使用 6240 顆水分子及 6 條聚合度 12 的聚氧乙烯分子。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適當大小的空間中，透過一作用力將材料壓縮到指定體積，然後將材料置入噴嘴中，並進行 0.2ns 使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層控制在指定溫度，由於噴嘴表面在噴流過程中將產生潤溼(wetting)的現象，因此金屬溫度需略高於溶液的溫度，可有效降低潤溼現象的情形。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。

5. 結果與討論

5.1.SPC/Fw 勢能模型之分子結構

首先進行水溶液系統進行的模擬並與文獻²²的結果比較。根據文獻²²的研究，提出調整平衡鍵長及鍵角參數可以改變SPC model某些特定的統計性質，同時些許影響水分子結構，本研究將透過徑向分佈函數與文獻值進行比對。模擬系統使用與文獻相同 216 顆水分子，於 298.16 K，密度為 $1\text{g}/\text{cm}^3$ ，平衡鍵長與平衡鍵角分別為 1.012\AA 及 113.24° ，詳細系統條件列於表 4.1 中，研究中統計氧-氫原子、氧-氧原子的徑向分佈函數。其徑向分佈函數模擬結果如圖 5-1 所示，與文獻²²結果幾乎完全相同，如圖 5-2。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。

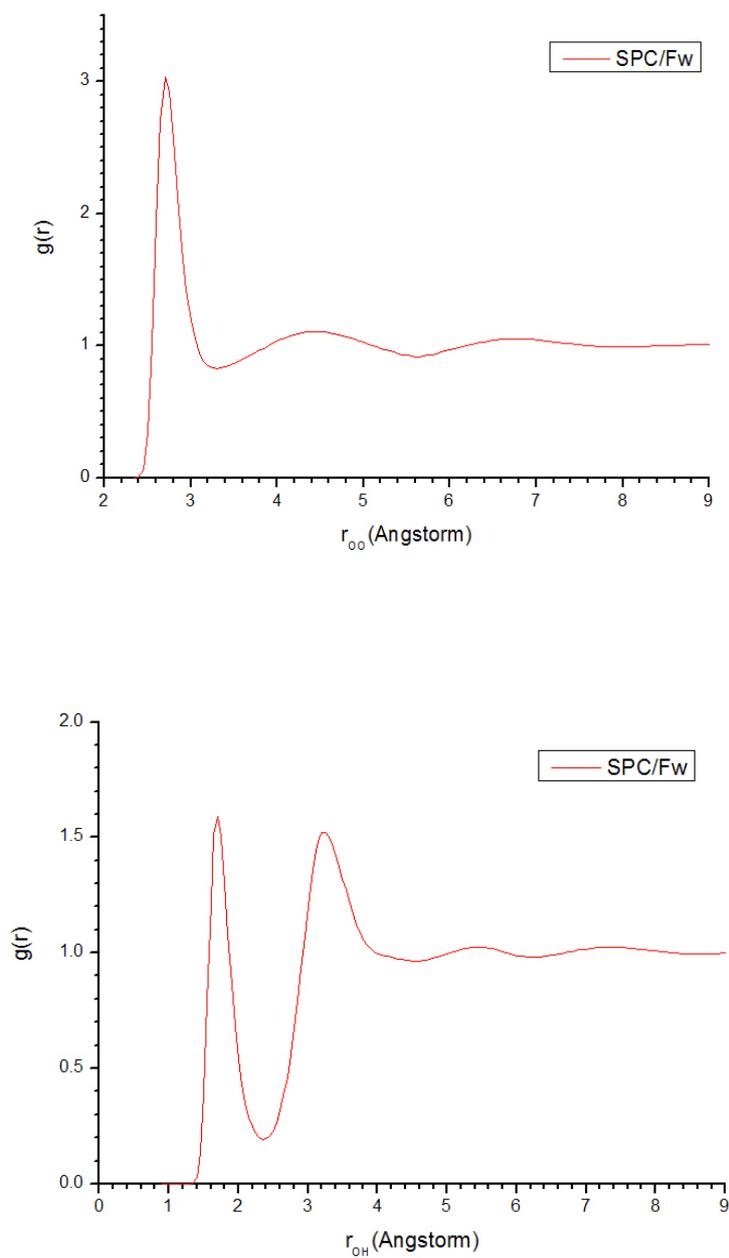


圖 5-1 水分子 216 顆，溫度 298.16 K 密度為 $1\text{g}/\text{m}^3$ ，SPC/Fw MODEL 徑向分佈函數之模擬結果圖。

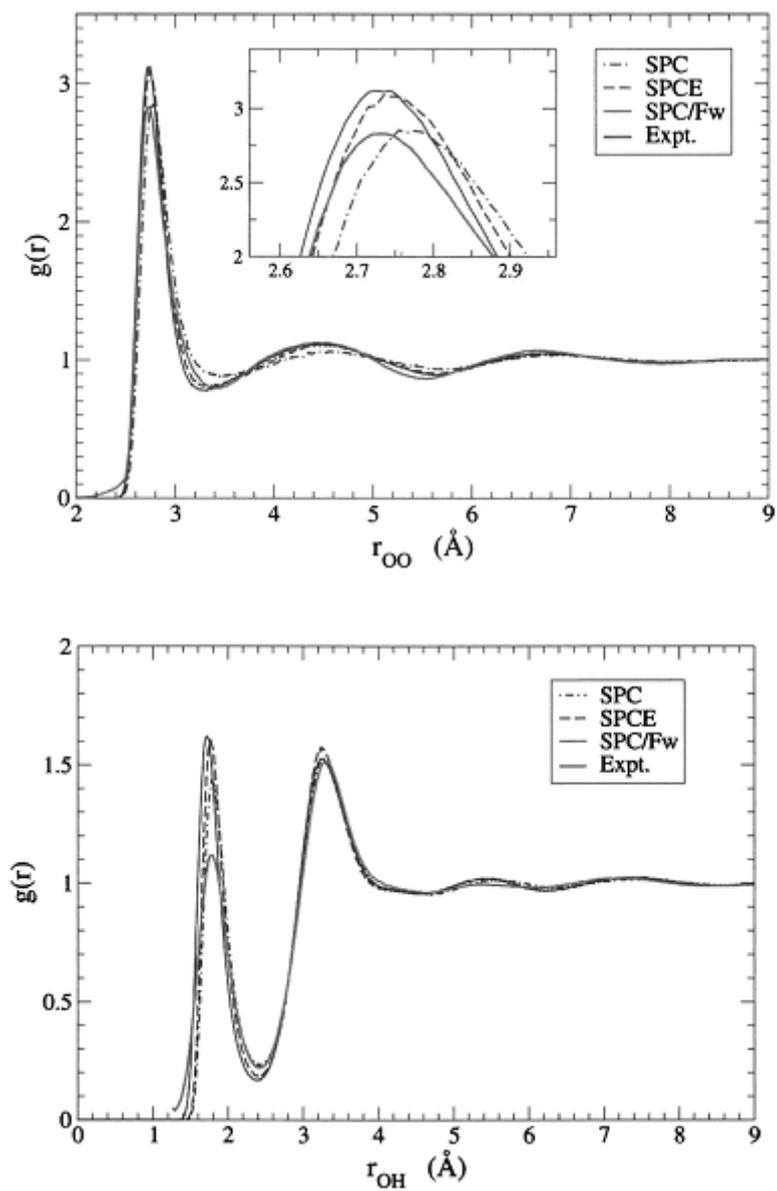


圖 5-2 文獻²²中比較實驗結果與 SPC/FW MODEL 的徑向分佈函數。

5.2. 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。如同前面所提到的，1,2-二甲氧基乙烷(DME)可以代替聚氧乙烯與水溶液之間的作用力，因此針對DME水溶液進行研究及討論。研究中分別使用 45 條DME與 200 顆水分子混合($X_{DME} = 0.18$)及 77 條DME及 30 顆水分子混合($X_{DME} = 0.72$) 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 4.2 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不同莫耳分率下的局部密度比值，並與文獻³⁶的研究結果進行比較。由圖 5-3 不同DME莫耳分率下的徑向分佈函數及圖 5-5 不同DME莫耳分率下的密度分佈圖與文獻³⁶幾乎有相同的結果(圖 5-4、圖 5-6)。由此可得知程式在模擬高分子溶液部份為正確的。



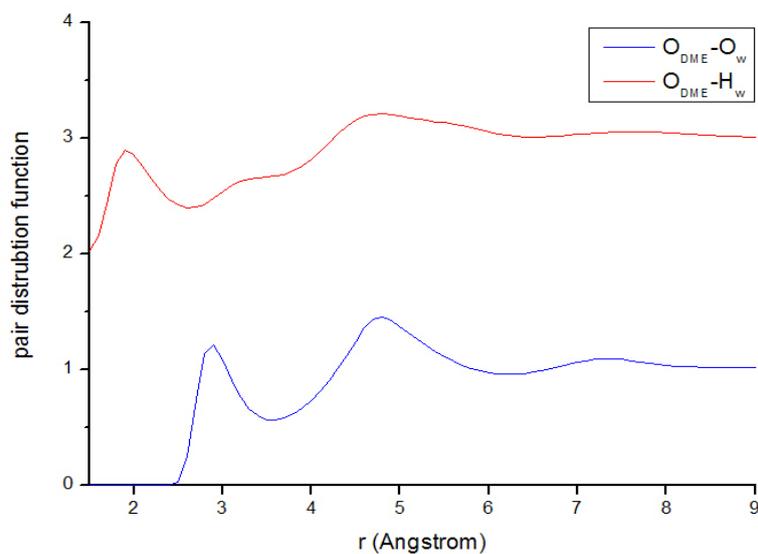


圖 5-3 DME 水溶液於 318 K，DME 莫耳分率(X_{DME})為 0.18。分別為 $O_{DME-O_{WATER}}$ 及 $O_{DME-H_{WATER}}$ 的徑向分佈函數。其中 $O_{DME-H_{WATER}}$ 的部分補償 2 的數值。

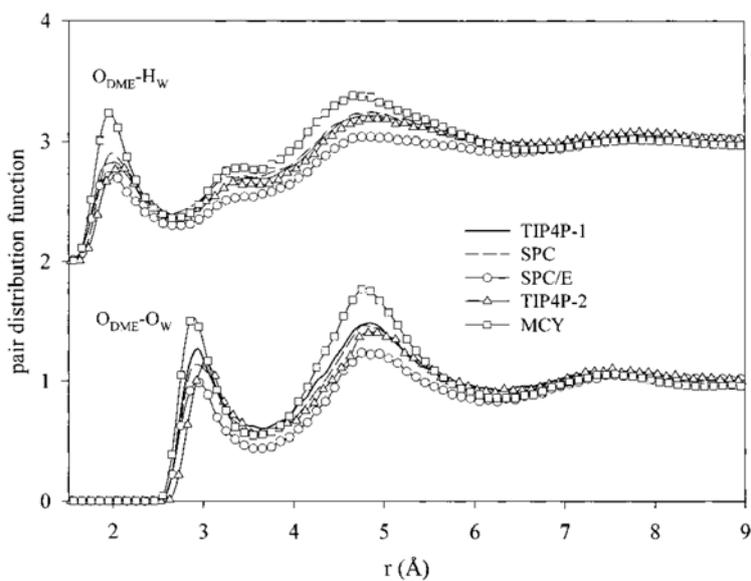


圖 5-4 文獻³⁶中 DME 水溶液 $O_{DME-O_{WATER}}$ 及 $O_{DME-H_{WATER}}$ 的徑向分佈函數。其中 $O_{DME-H_{WATER}}$ 的部分補償 2 的數值。

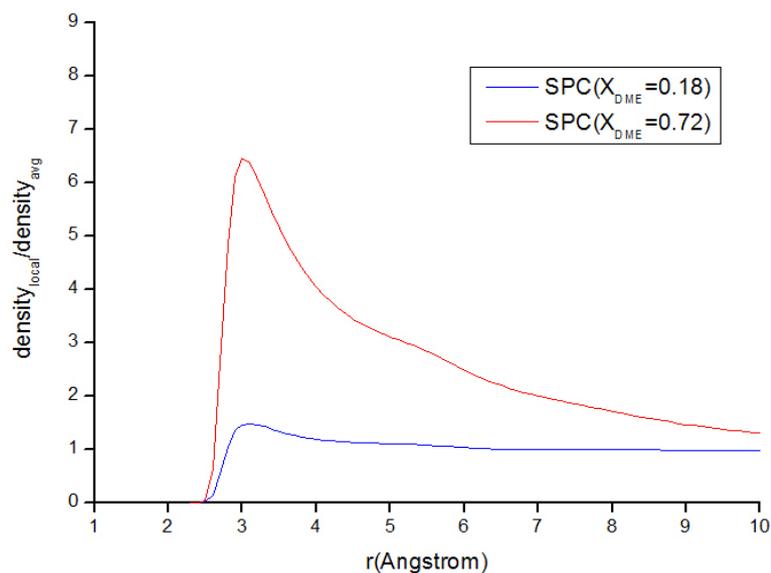


圖 5-5 DME 水溶液於 318 K。分別為 DME 莫耳分率(X_{DME})0.18 及 0.72 的局部(LOCAL)與塊狀(BULK)水溶液密度比值

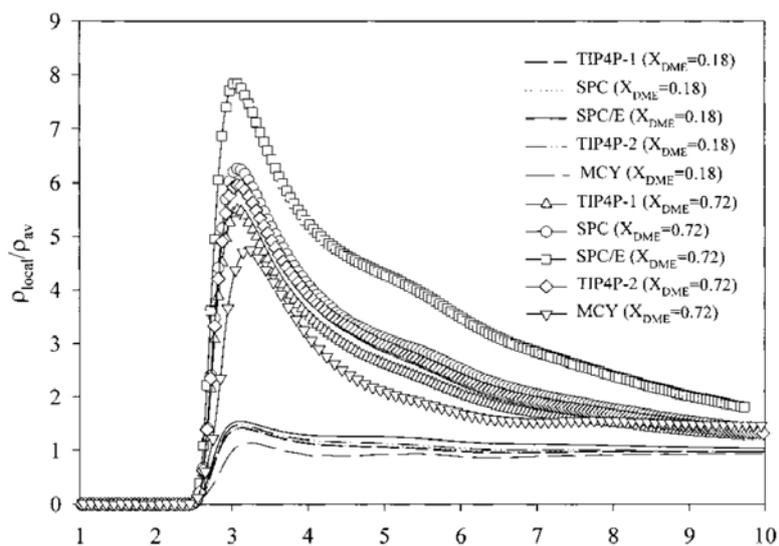


圖 5-6 水獻³⁶中，DME 莫耳分率(X_{DME})為 0.18 及 0.72 的局部(LOCAL)與塊狀(BULK)水溶液密度比值

5.3. 高分子溶液噴流

經過前面一連串的驗證，成功的建立噴流所需使用的高分子溶液，因此可以進一步的開始進行噴流行為的模擬及性質討論。噴嘴如前面所述，使用金原子來當作材料，以 FCC 的方式排列成兩種大小相同，僅收縮角不同的噴嘴。噴嘴大小為 9.168 nm、內部直徑為 6 nm，出口直徑為 3 nm，進出口截面積比為四比一，收縮角為 90° 。高分子溶液的部份則使用 6240 顆水分子與 6 條聚合度 12 的聚氧乙烯分子是先製備而成，並將高分子溶液放入噴嘴內並進行 0.2 ns 達到平衡狀態。其平衡後的噴嘴與溶液平衡後的切面圖如圖 5-7 所示。由於是對噴嘴直接進行剖半，左下方兩條聚氧乙烯分子於平衡後偏移至另外一半邊，所以於切面圖上並沒有看到這兩條聚氧乙烯分子的出現，但實際模擬時仍有計算到。

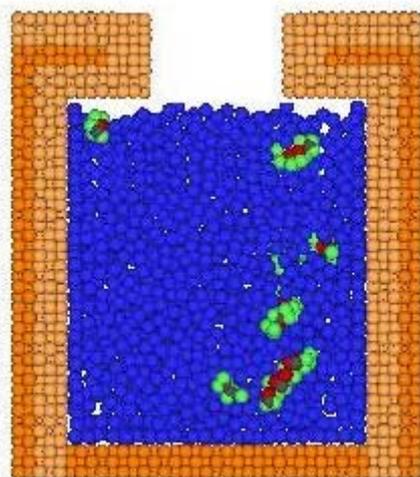


圖 5-7 噴嘴與高分子溶液平衡後的切面示意圖

本研究分為噴流過程開始至溶液用盡及液滴自然飛行兩過程，並藉由改變不同的操作變因，對不同條件下的噴流結果進行數據的統計與分析，來探討對於噴流系統的影響。所改變的操作變因如下：

1. 不同的推擠速度。
2. 不同的推板推擠方式。
3. 不同的聚氧乙烯聚合度。

5.3.1. 不同推板速度對噴流系統的影響

於許多的條件中，先行探討推板速度對噴流系統的影響。研究中三種不同的推擠速度來進行研究，分別為 40 m/s、80 m/s 及 120 m/s。由於在不同的推擠速度下，使用相同推擠時間來進行數據的統計很難作為一個良好的比較基準。因此採用推板推擠至相同位置時來當作比較的基準點。於噴流模擬進行中，將噴流過程分為 8 個 steps，每個 step 推板皆移動固定的距離。當推板移動至固定位置後及進行數據的統計。於液滴自然飛行的部份，則是選取推板推至第 8 個 step 為基準點，再額外統計 40 ps，於每 10 ps 觀察液滴飛行的特性。高分子溶液的初始溫度設為 300 K，於噴流開始進行時便不再進行控溫。噴嘴溫度則始終固定為 350 K。

圖 5-8 至圖 5-10 分別為三種不同的推板速度的噴流過程瞬時圖。圖 5-8 為推板速度為 40 m/s 下的噴流系統。可以發現推板推至 step 3 後噴嘴內部溶液，包括於噴嘴前段的兩條聚氧乙烯被擠至噴嘴口的位置。於 step 4 後則開始有高分子溶液開始被擠出噴嘴口。從 step 5 可

發現溶液因推擠造成溫度快速升高，開始產生溶劑揮發的現象。後半段(step 5 ~ 8)的推擠過程可發現大部份的溶液都聚集於噴嘴附近，沒有明顯的噴流液滴行為產生，且有嚴重的潤溼(wetting)現象發生。其原因主要為推板所給予的驅動力不足以突破金原子與高分子溶液之間的吸引力，大部份的溶液被吸付至噴嘴出口處附近，只有少部份的溶液行成液滴。值得注意的是於 step 6 後可觀察到液柱開始偏離軸中心，其主要是因為推板驅動力的不足使得高分子的擾動對於整體溶液的影響相對提高，因此順而牽引水分子產生偏離的現象。

圖 5-9 為推板速度為 80 m/s 下的噴流系統。可發現到於前段(step 1 ~ 4)推板推擠過程並沒有太大的差別，於圖 5-10 推板速度 120 m/s 也有同樣的情形發生。於 step 5 後開始有較明顯的差異，可以發現因推板所給予的趨動力足以突破金原子與高分子溶液間的吸引力，潤溼的現象明顯的改善了許多。且於後半段推擠過程，液柱受到足夠的軸向驅動力，克服了金原子與高分子溶液間的吸引力，大部份的溶液均隨著推擠過程持續的向前移動。由於有足夠的軸向驅動力，高分子的擾動情形對液柱的影響較不明顯。使液柱能維持在軸中心而沒有偏離的現象產生。

圖 5-10 為推板速度為 120 m/s 下的噴流系統。可發現大部份的現象皆與推板速度為 80 m/s 下的噴流系統具有相同性質。溶液有足夠的軸向驅動力使得潤溼現象不明顯，液柱也能維持於軸心的位置。唯一的不同在於因推板速度的增加，造成溶液的溫度上升許多，使得揮發的情形明顯的增加。

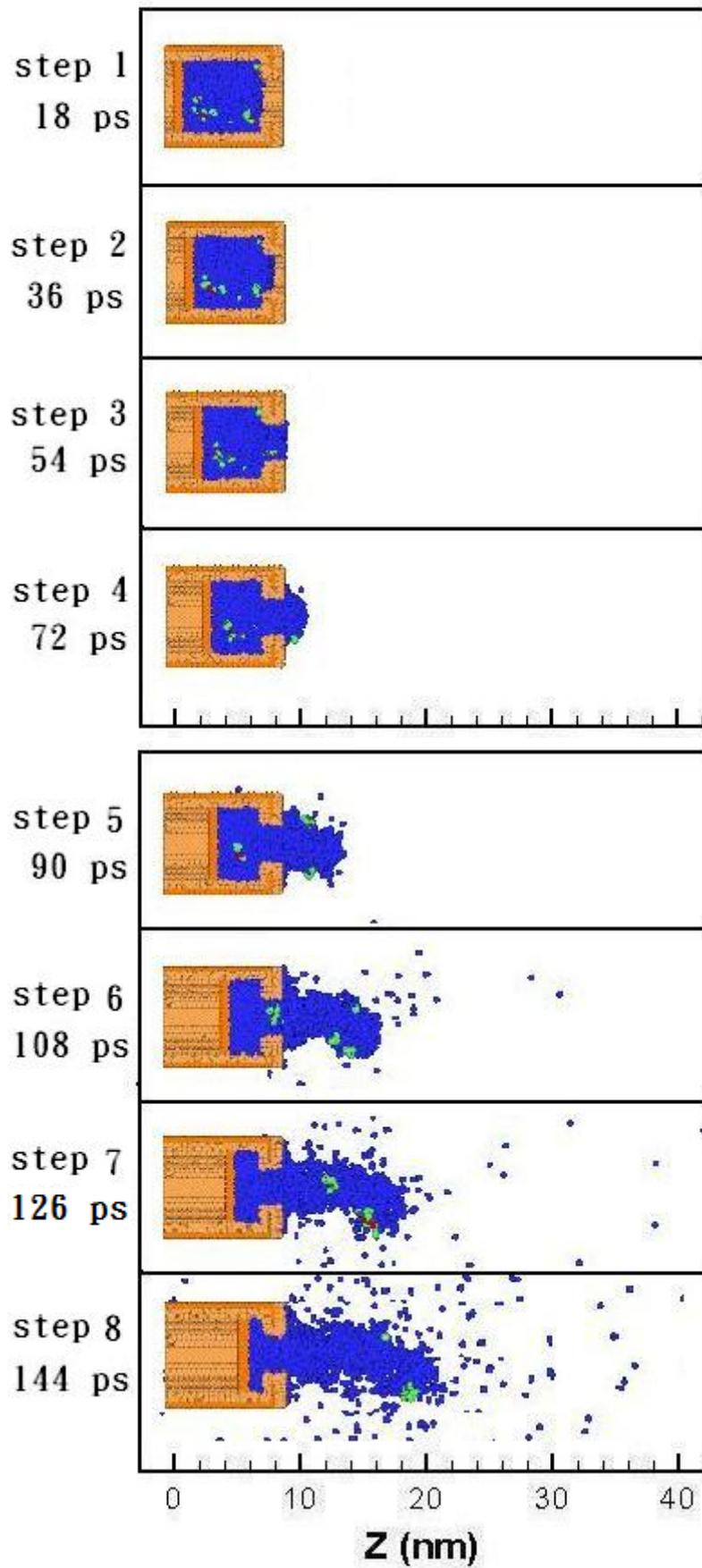


圖 5-8 噴嘴溫度 350 K，推擠速度 40 m/s 之噴流瞬時圖

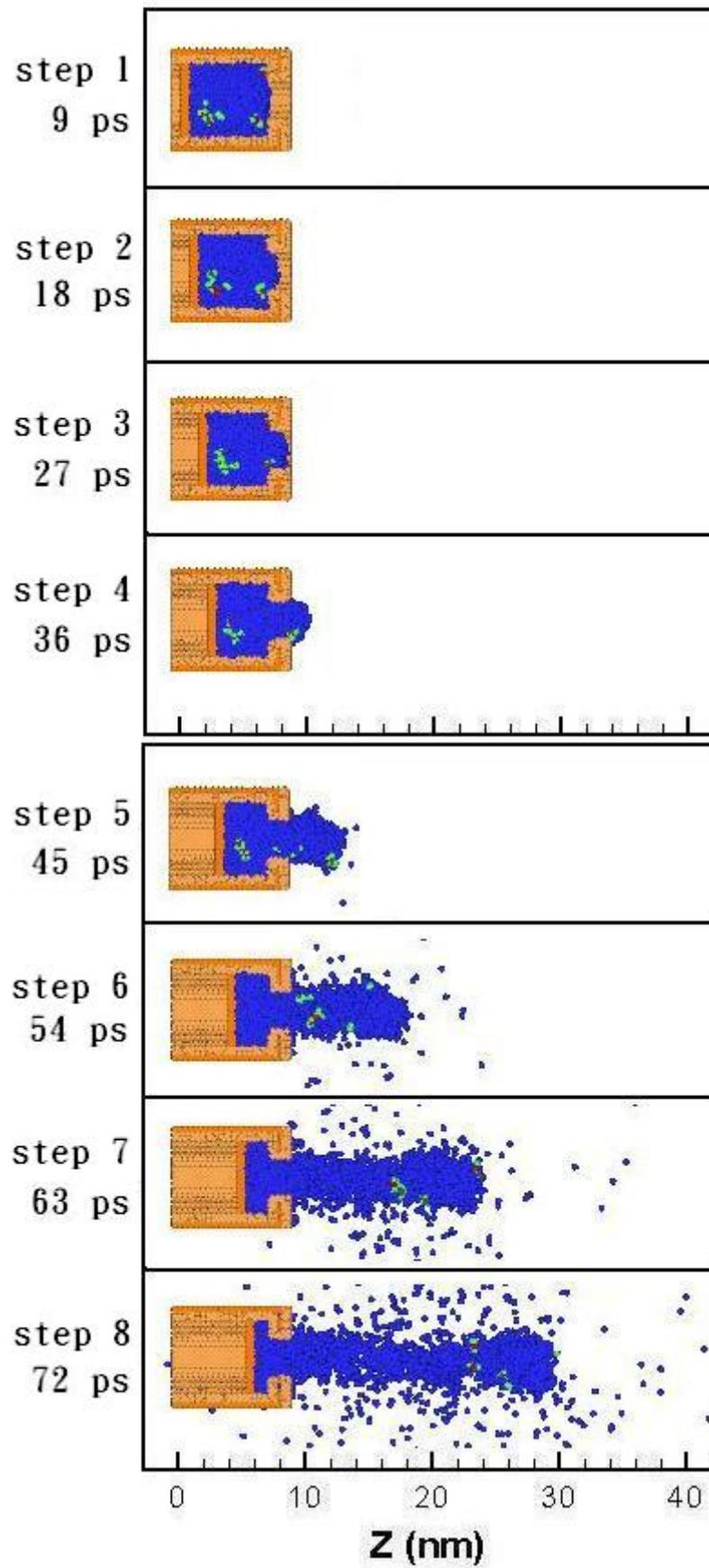


圖 5-9 噴嘴溫度 350 K，推擠速度 80 m/s 之噴流瞬時圖

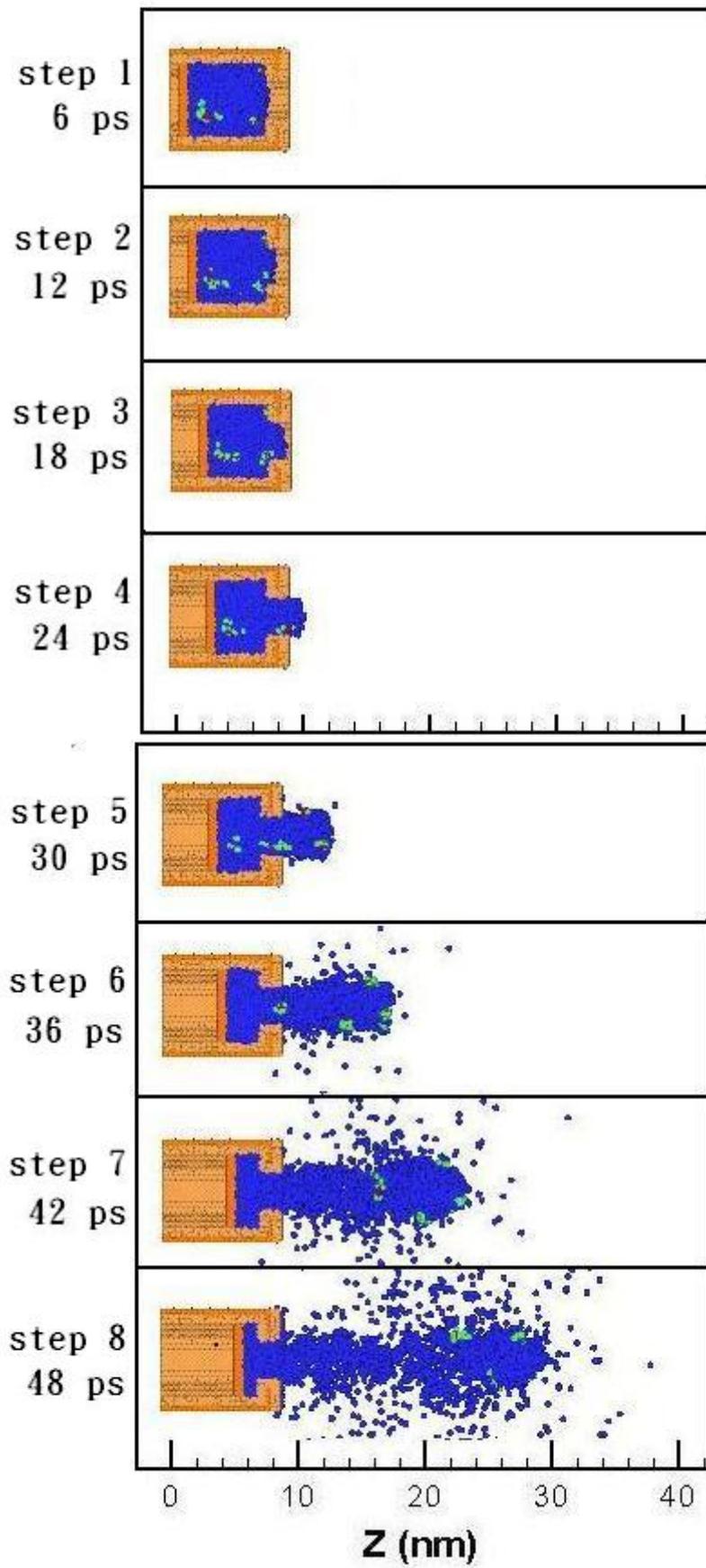


圖 5-10 噴嘴溫度 350 K，推擠速度 120 m/s 之噴流瞬時圖

由前面的瞬時圖可發現到，推擠速度為 40 m/s 溶液容易吸附在噴嘴附近，難以形成液滴，且有明顯的偏離軸心現象發生。而 80 m/s 與 120 m/s 兩種推擠速度則能使液柱成功的推擠出去，並且不會偏離軸心。然而僅僅只靠瞬時圖無法對噴嘴內部的情形及液柱、液滴進行深入的探討。因此透過二維分佈圖與線性分佈圖進作更進一步的分析。二維分佈圖使用 XZ 平面切網格的方式，每一網格為邊長為 0.4 nm 的立方體，僅統計通過軸心的 XZ 切面部份來進行統計。由於噴流的前段推擠過程差異不大，因此這裡只選擇 step 4、step 6、step 8 三個不同的階段來進行討論。

圖 5-11 至圖 5-16 分別為推板推至相同位置，不同推板速度的二維密度分佈圖及線性密度分佈圖。圖 5-11 為推板推至 step 4 時，不同推板速度的二維密度分佈圖。可發現大部份的溶液仍在噴嘴裡，有少部份的溶液已通過噴嘴收縮區並被擠出噴嘴口。噴嘴內部的溶液因同時受推板推擠及噴嘴收縮區的阻擋，使得內部的密度提高。於圖 5-12 可發現有兩個明顯的高峰(peaks)產生。主要是因為推板向前推擠及收縮區的阻擋使得靠近推板及收縮區的溶液會分別被向前及向後壓縮，造成溶液密度於靠近推板處($Z = 2.8 \text{ nm}$)及收縮區前($Z = 7 \text{ nm}$)產生兩個相對極大值。於 $Z = 7.5 \text{ nm}$ 處則因溶液於噴流過程必定會被壓縮通過收縮區，有一較小的高峰產生。此外還可發現推板速度增加對密度分佈的影響並不大。

圖 5-13 及圖 5-14 為推板推至 step 6 時的情形，可發現擠出的溶液不再受噴嘴限制使密度快速的下降；在噴嘴裡面的溶液因相同的壓縮環境，除了因推板向前移動將溶液往前推擠，使得密度分佈區域變窄外，其餘並沒有太大的改變。圖 5-13 中可發現 80 m/s 及 120 m/s 兩種系統皆有液柱斷裂的情形產生，而 40 m/s 並沒有明顯的斷裂情形。於圖 5-14 仍然可發現靠近推板處($Z = 4.2 \text{ nm}$)及收縮區前($Z = 7$

nm)產生了兩個相對極大值，於收縮區裡($Z = 7.5$ nm)也有一小高峰產生。

圖 5-15 及圖 5-16 為推板推至 step 8 時的情形，大部份的溶液已被推擠出去，接觸到外界真空環境使得密度快速的下降。由於推板推至尾端，推板及收縮區所造成的兩個高峰(peak)重疊在一起，因此於圖 5-16 只有一個極大值產生，且大部份的溶液都已噴出，造成密度分佈比 step 4 及 step 6 的情形來的為之要低。值得注意的是於圖 5-15 及圖 5-16 都可以發現推板速度為 40 m/s 時，溶液並沒有辦法很順利的噴出；於 80 m/s 及 120 m/s 則有明顯的液滴產生，且液滴的密度分佈情形與所在位置皆相當類似。與之前於瞬時圖所觀察到的結果是相同的。

進行完對密度的探討，可發現受限於噴嘴的內部大小，即使加快推板速度，溶液所能移動的位置仍然有限；因此推板速度對於密度的分佈並沒有太大的影響。於此再進一步的探討推板速度對於壓力及溫度是否會造成影響，統計的方式仍然採用二維分佈圖與線性分佈圖來進行討論。

圖 5-17 至圖 5-22 分別為推板推至相同位置，不同推板速度的二維壓力分佈圖及線性壓力分佈圖。溶液於噴嘴中受到推板擠壓及收縮區的阻擋，使壓力提升至相當高的數值。與密度分佈不同的是，推板速度越快，粒子的移動速度跟著提高，造成通過空間平面之動量變化量及粒子間的交互作用力增加；因此造成推擠速度越快，噴嘴內部壓力也隨之升高的情形。於二維壓力分佈圖(圖 5-17、圖 5-19、圖 5-21)來進行比較，可發現溶液於內部被推擠時，噴嘴內部壓力會大幅度的升高；溶液接近噴嘴口時壓力則快速的下降，噴出後降至最低點。於線性壓力分佈圖(圖 5-18、圖 5-20、圖 5-22)中也可發現於靠近推板及收縮區的部份，與密度分佈圖一樣皆有相對極大值的產生。

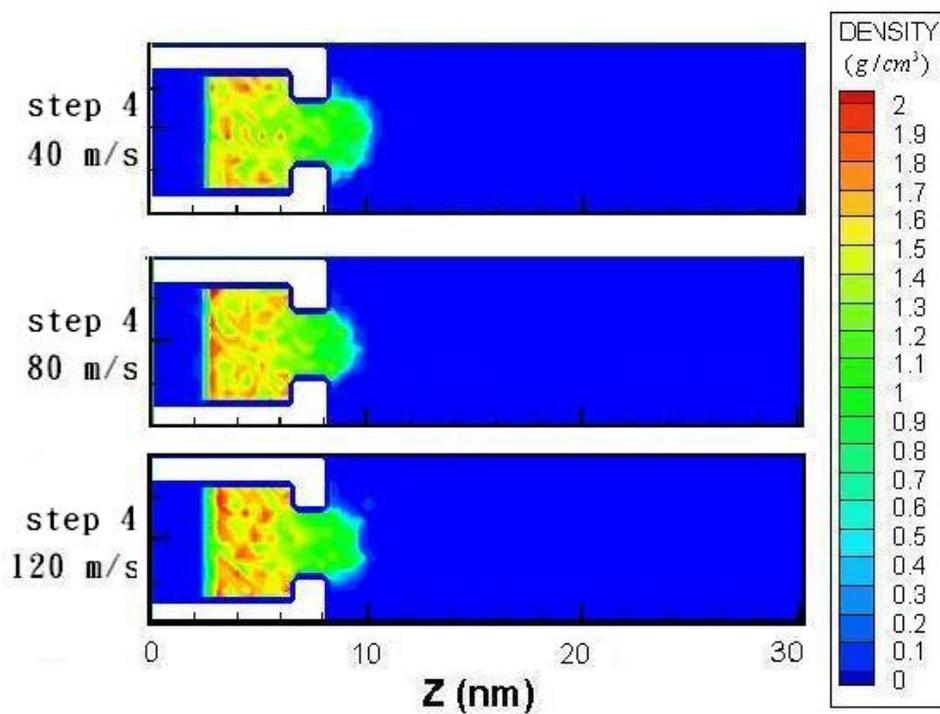


圖 5-11 推板推至相同位置(step 4)，不同推板速度之二維密度分佈圖

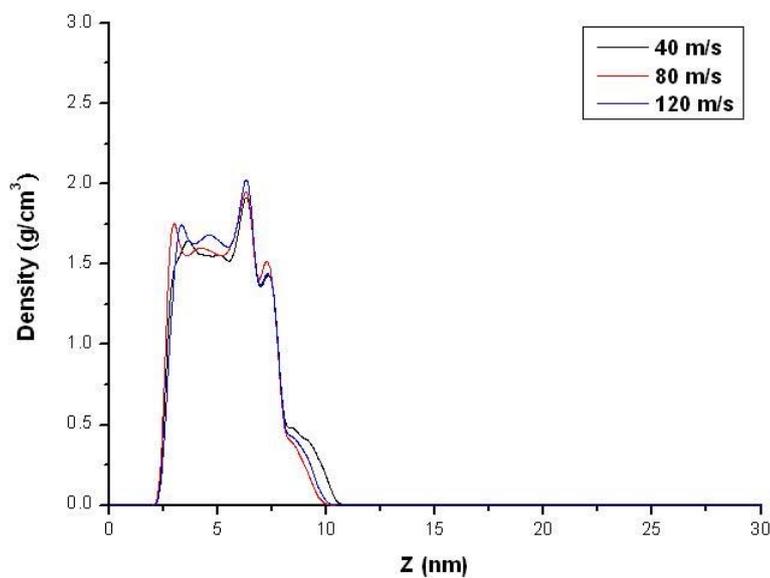


圖 5-12 推板推至相同位置(step 4)，不同推板速度之線性密度分佈圖

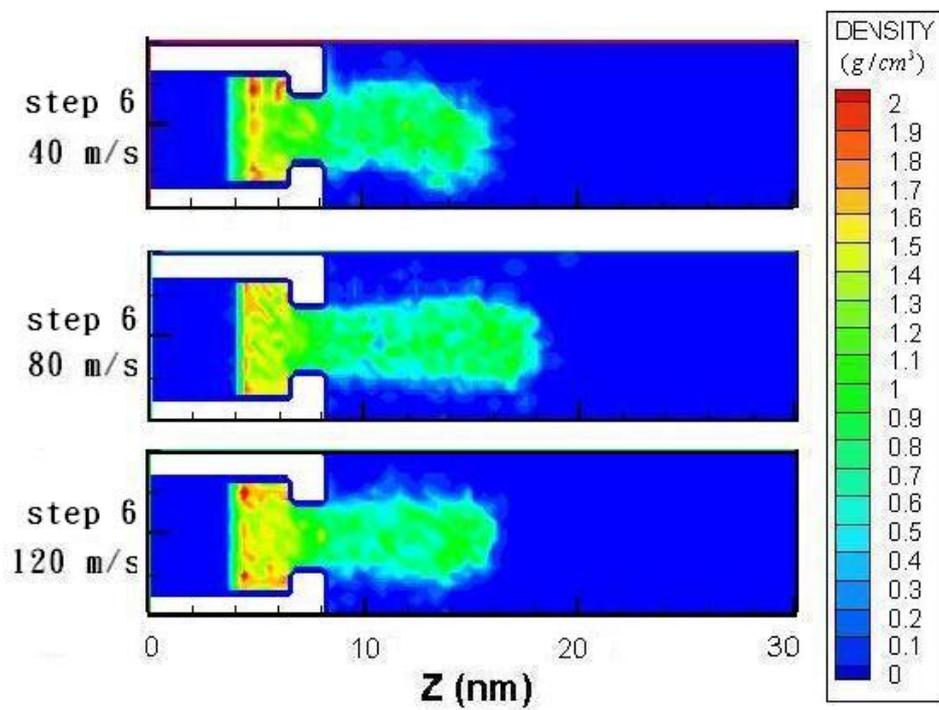


圖 5-13 推板推至相同位置(step 6)，不同推板速度的二維密度分佈圖

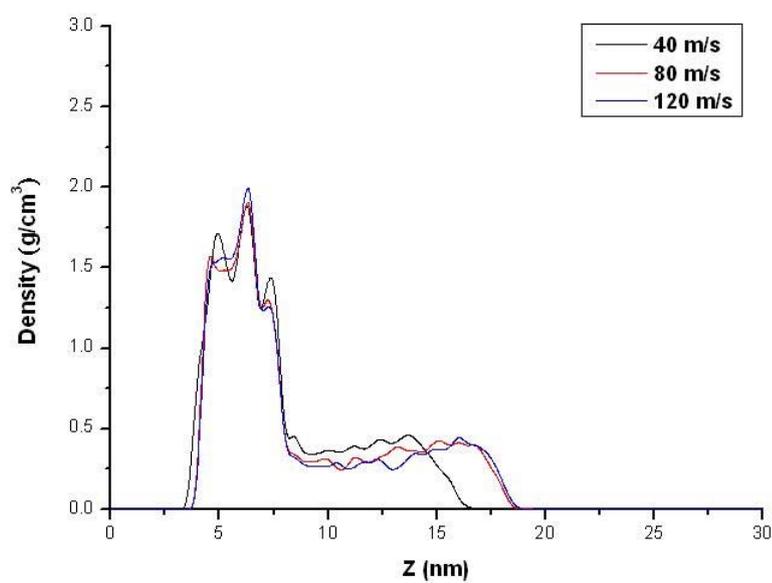


圖 5-14 推板推至相同位置(step 6)，不同推板速度之線性密度分佈圖

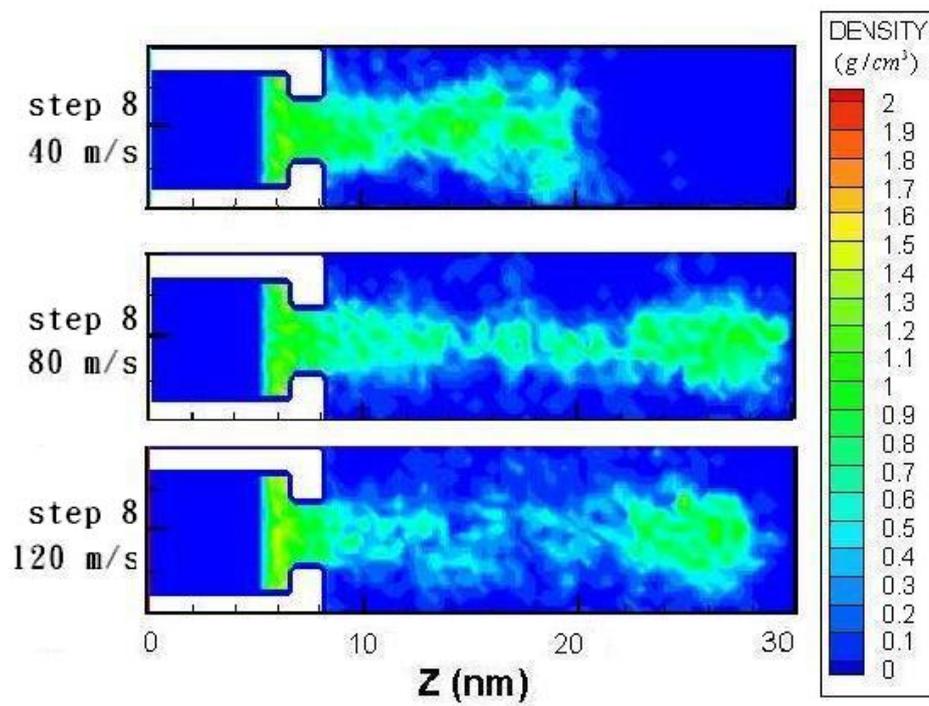


圖 5-15 推板推至相同位置 (step 8)，不同推板速度之二維密度分佈圖

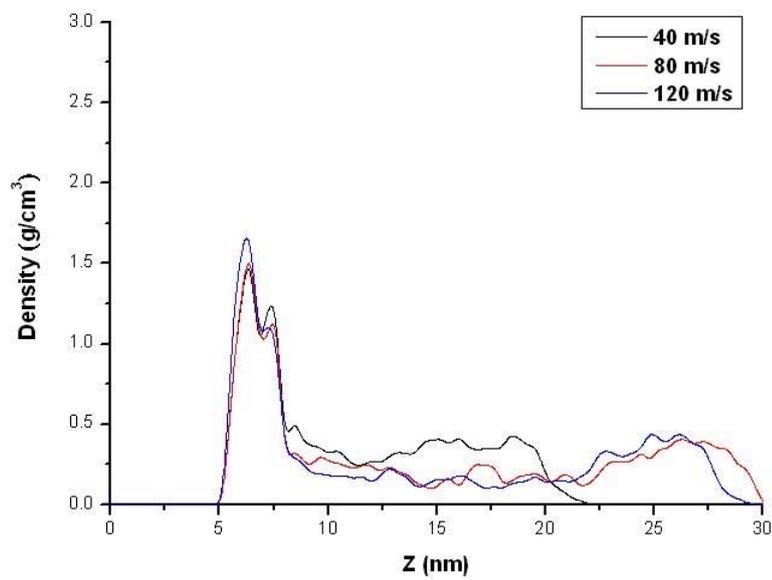


圖 5-16 推板推至相同位置 (step 8)，不同推板速之線性密度分佈圖

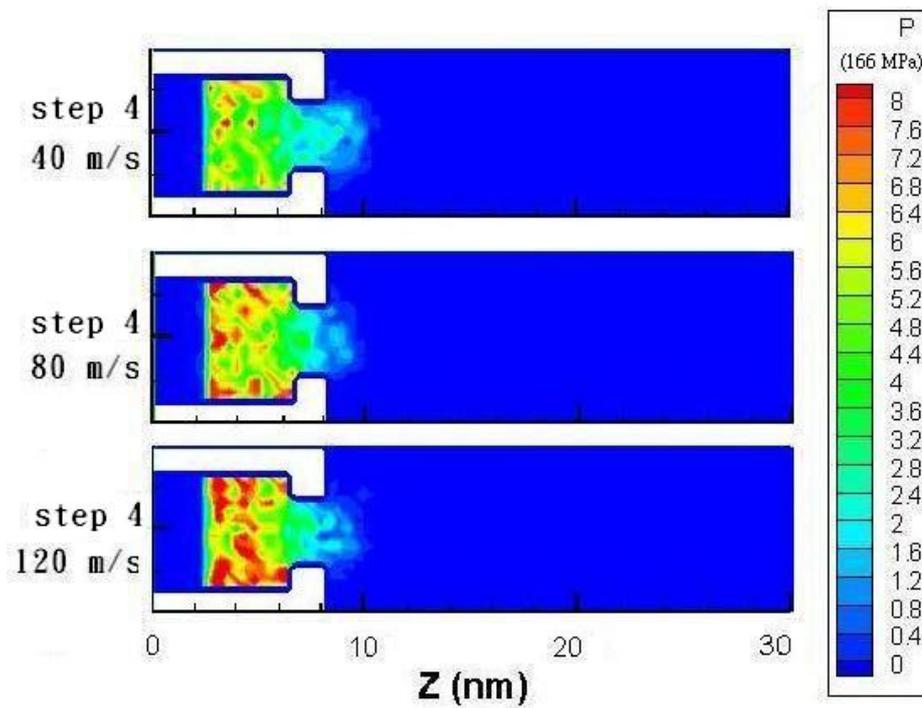


圖 5-17 推板推至相同位置 (step 4)，不同推板速度之二維壓力分佈圖

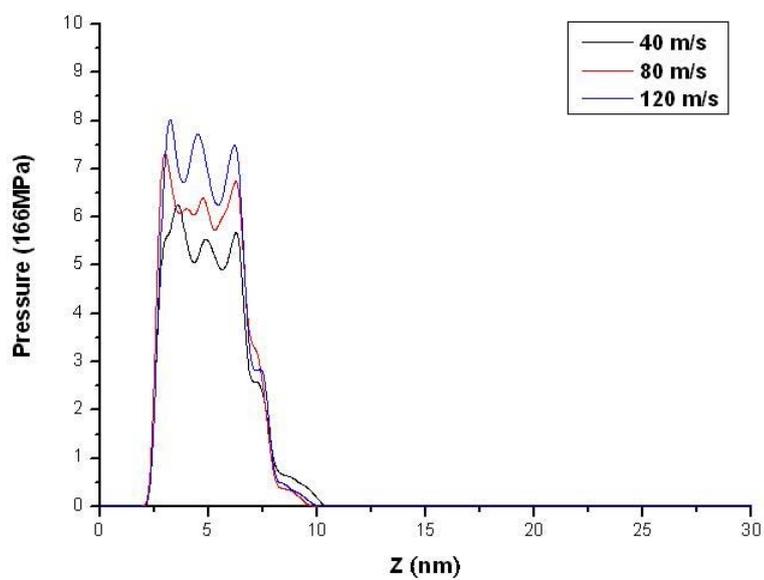


圖 5-18 推板推至相同位置 (step 4)，不同推板速之線性壓力分佈圖

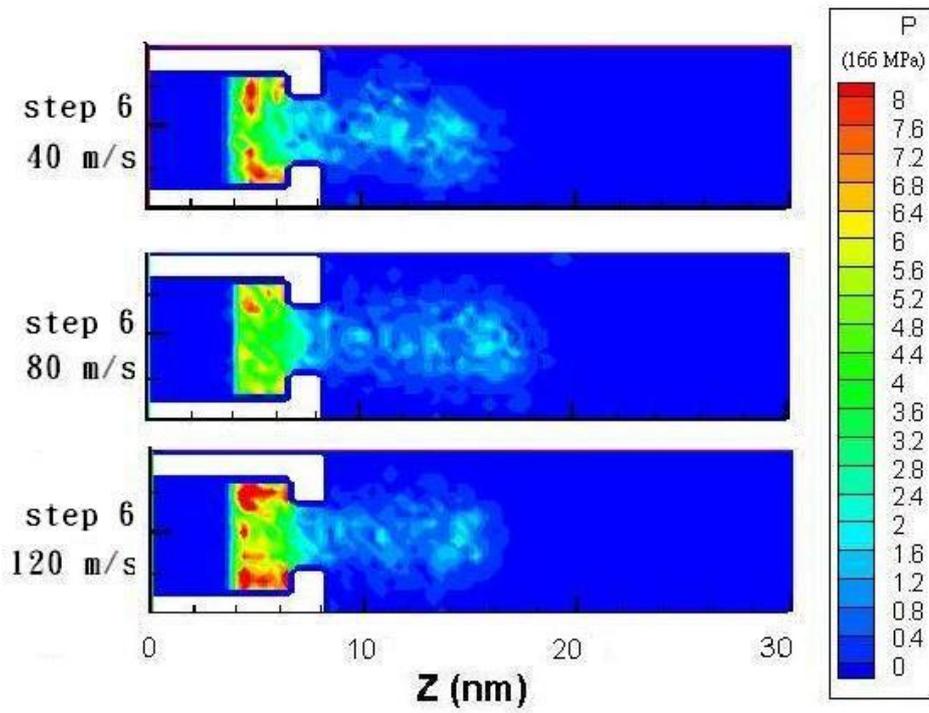


圖 5-19 推板推至相同位置(step 6)，不同推板速度之二維壓力分佈圖

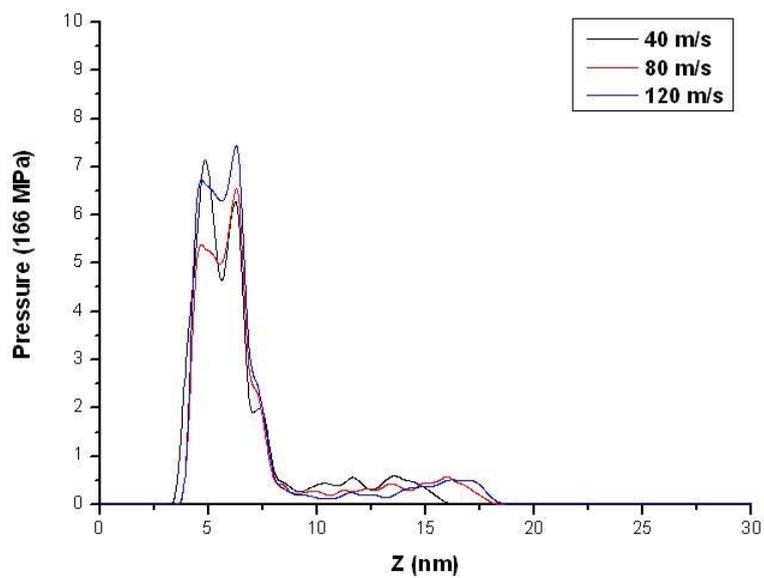


圖 5-20 推板推至相同位置(step 6)，不同推板速之線性壓力分佈圖

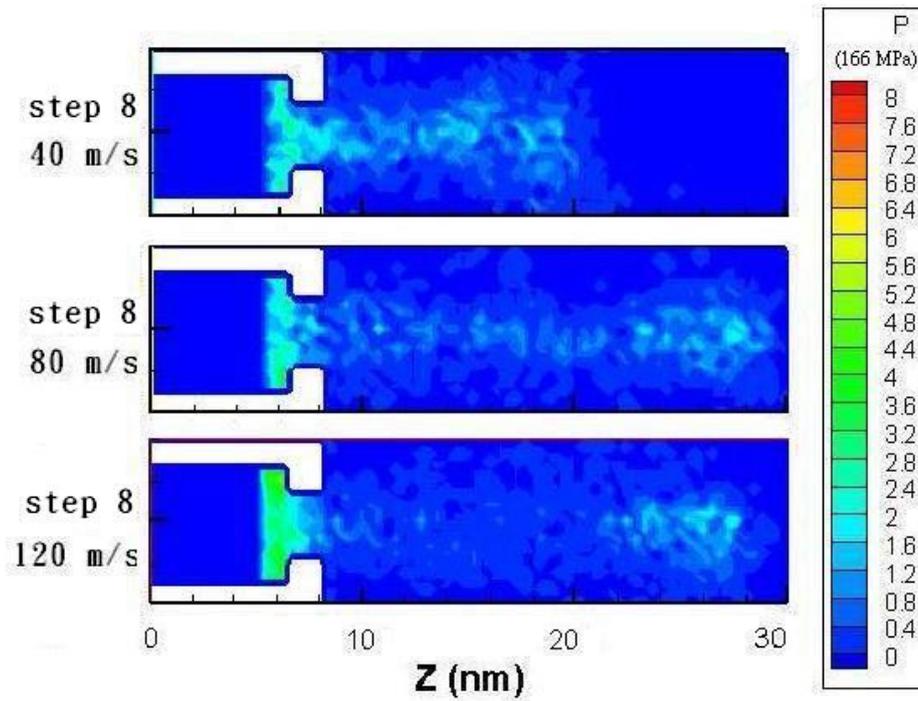


圖 5-21 推板推至相同位置(step 8)，不同推板速度之二維壓力分佈圖

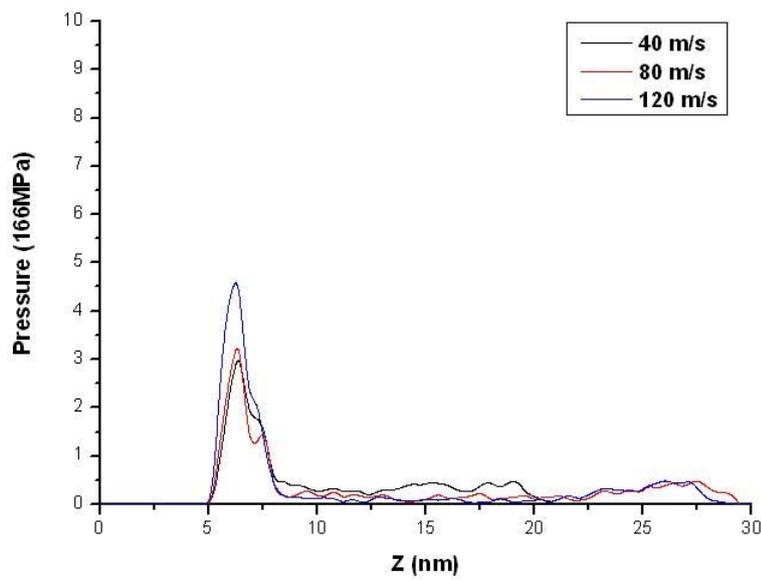


圖 5-22 推板推至相同位置(step 8)，不同推板速之線性壓力分佈圖

對噴流過程進行了一系列的討論後，再進一步針對溶液噴完後，液滴的自然飛行行為來進行討論。以溶液用盡的時刻，即為推板推至 step 8 時做為基準點再統計 40 ps，每 10 ps 觀察液滴飛行的特性。圖 5-23 為推板速度 40 m/s 的液滴自然飛行行為瞬時圖，可看出於溶液噴完後，高分子溶液沒有足夠的驅動力突破金原子的吸引力。大部分都聚集於噴嘴出口處，並沒有向前飛行的趨勢。即使到最後於 184 ps 時液柱產生斷裂所形成的液滴也沒有足夠的驅動力向前移動。

圖 5-24 為推板速度 80 m/s 的液滴自然飛行行為瞬時圖，可觀察到溶液用盡後前半段液柱產生斷裂，且由於聚氧乙烯具有親水性的特性，因此於噴出的六條聚氧乙烯聚集附近的水分子行成液滴，並隨著時間逐漸往前飛行。於噴流進行 112 ps 時，液滴約飛行至 50 nm 的位置。推板速度為 120 m/s 的溶液飛行過程(圖 5-25)則與 80 m/s 情形的非常相近，皆是前段液柱產生斷裂，噴出的六條聚氧乙烯因親水性聚集水分子行成液滴。由於推板速度較快，所給與的軸向驅動力也隨之增加，造成液滴飛行距離也比 80 m/s 與 40 m/s 兩種情形來的遠。最後於 88 ps 時液滴約飛行至 70 nm 的位置。

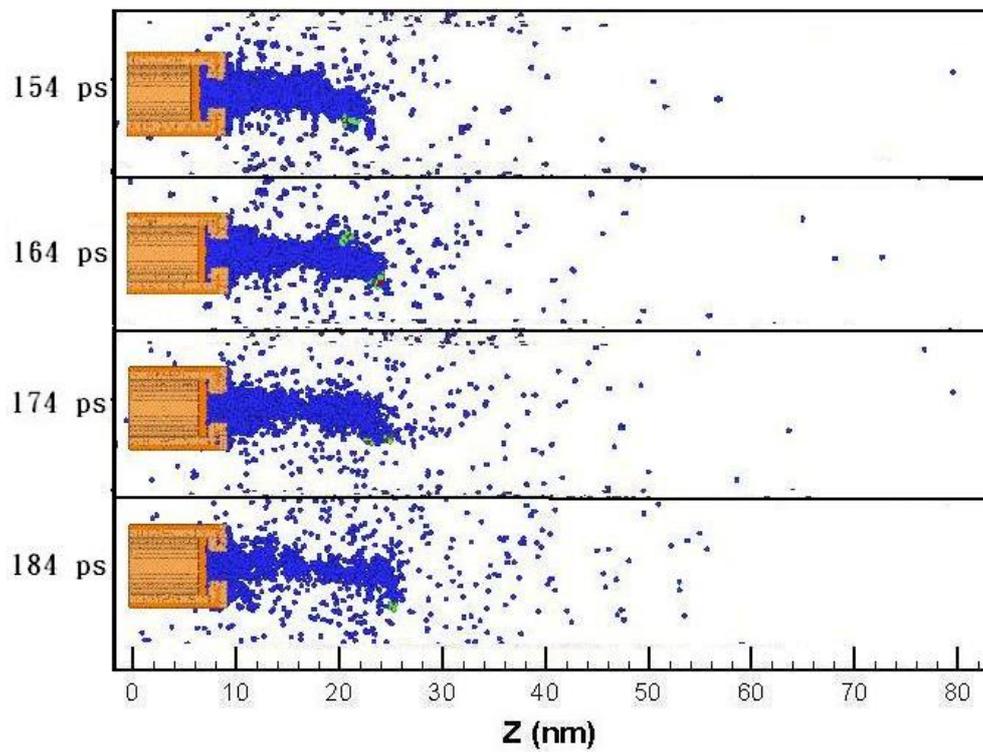


圖 5-23 推擠速度 40 m/s 於溶液用盡後液滴自然飛行瞬時圖

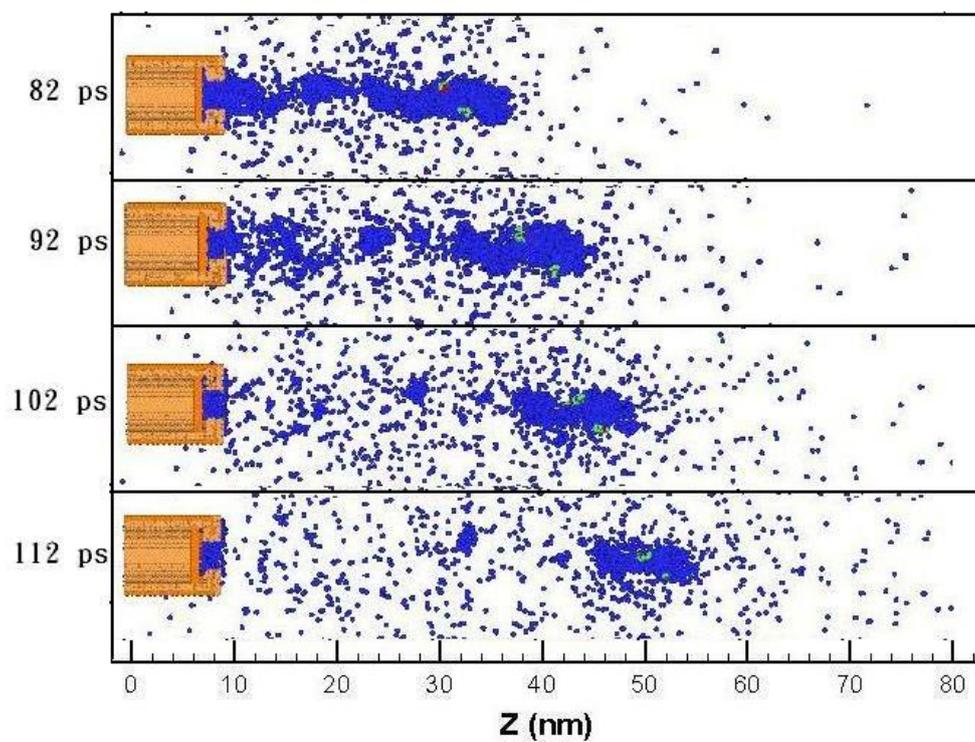


圖 5-24 推擠速度 80 m/s 於溶液用盡後液滴自然飛行瞬時圖

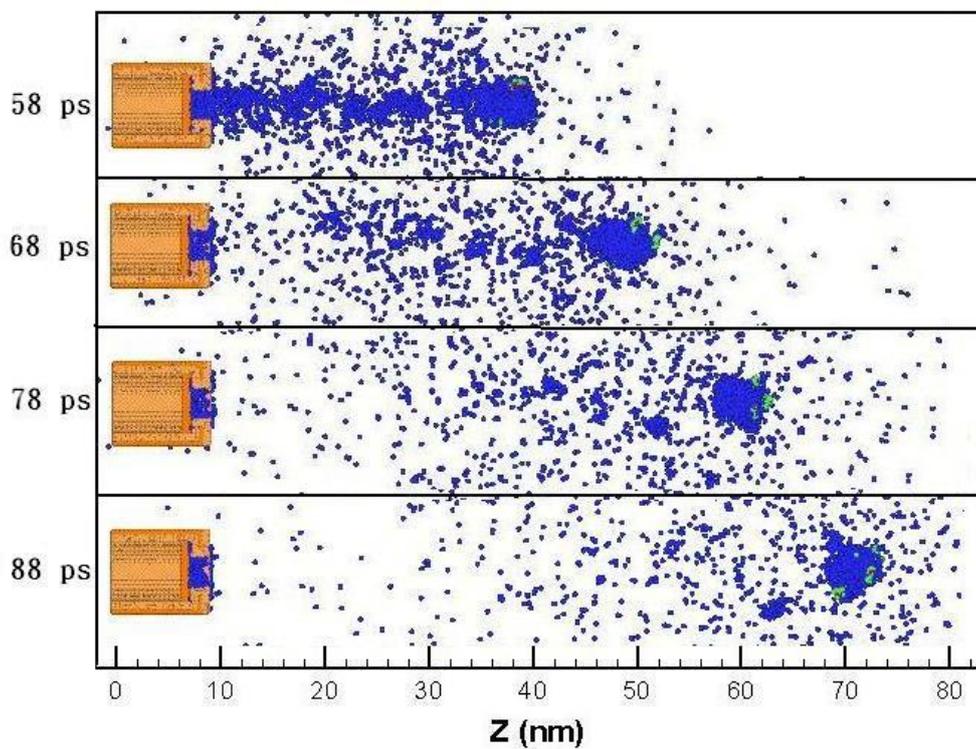


圖 5-25 推擠速度 120 m/s 於溶液用盡後液滴自然飛行瞬時圖

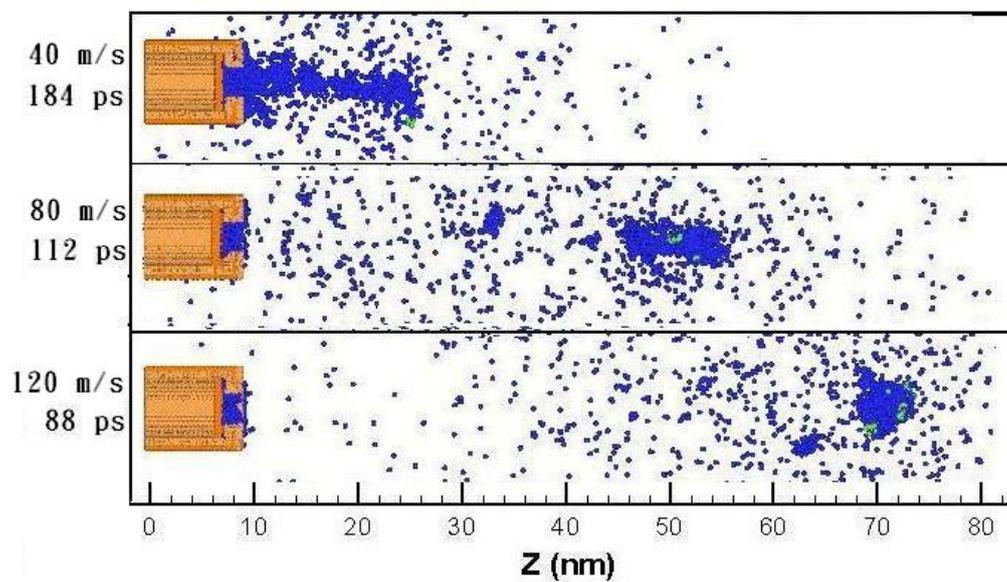


圖 5-26 不同推擠速度下的液滴自然飛行瞬時圖

5.3.2. 不同推板推擠方式對噴流系統的影響

於 1.4 噴墨印刷製程簡介中有提到，噴墨技術分為壓電式與熱泡式兩種。壓電式技術是利用壓電晶體在兩端電壓變化的情況下，透過電信號驅動噴墨室內的壓電晶體重覆進行推擠及收縮運動，藉此壓迫墨水噴出。因此於此嘗試改變推板的推擠方式，於推板推擠至一定距離後進行將推板回拉的動作，藉此模擬壓電式技術下的噴流情形，並觀察是否會對噴流過程造成影響。本研究嘗試兩種不同的推板回拉條件，分別為推板移動至 1/2 及 3/4 時進行推板回拉的動作，推板回拉速度則與推板推擠速度相同。高分子溶液的初始溫度設為 300 K，噴嘴溫度為 350 K。分別對 40 m/s、80 m/s 及 120 m/s 三種不同推板速度進行模擬。研究中同樣是分為噴流過程開始至溶液用盡及液滴自然飛行兩個部份，統計方法與前面相同。為了避免造成統計上的混淆，因此將兩種推板回拉的情形分別以 Case 1(1/2 回拉)及 Case 2(3/4 回拉)來表示。

圖 5-27 為 Case 1 的條件下，推板速度 40 m/s 的噴流瞬時圖。可發現進行回拉時，靠近推板的溶液會因推板移動方向的改變而被施與反向作用力，順而牽引前段的溶液往回移動。於 step 4 進行回拉時，只有部份溶液通過噴嘴口附近，大部份的溶液都還在噴嘴內部。於噴嘴內部的溶液受到反向作用力的影響而隨著推板被拉回。於噴嘴外部的溶液則因推板回拉而失去了原本的軸向驅動力，再加上如前面所討論的，推板速度所給予的趨動力本身就不足以克服金原子與溶液間的作用力，使得噴出的溶液最後吸附於噴嘴口，且吸附的情形比推到底(圖 5-8)的還要為之嚴重。

圖 5-28 及圖 5-29 分別為 Case 1 的條件下，推板速度 80 m/s 及 120 m/s 的噴流瞬時圖。兩種不同的推板速度都出現類似的現象。大

部份的溶液都隨著推板被拉回。但由於殘留下來的軸向驅動力足夠克服金原子與溶液間的作用力，因此噴嘴外的溶液反而形成較小的液滴並持續向前飛行。由圖中也可發現，於 step 4 進行回拉的條件下，溶液中的六條聚氧乙烯僅有前面兩條噴出噴嘴口，行成液滴；中間的兩條聚氧乙烯則是停留於噴嘴口，裡面的兩條仍停留在噴嘴內部。

至於推板移動至 step 6 時開始回拉的部份，由於前半段推擠過程與推到底的情形一樣，因此僅統計後半段的瞬時圖。圖 5-30 為 Case 2 情形條件下，推板速度 40 m/s 的噴流瞬時圖。可發現進行回拉時，噴嘴內部的溶液仍會因反向作用力而被往回拉。對於已噴出的溶液部份，已有不少的溶液於 step 6 時被噴出噴嘴外。當推板開始回拉時，靠近噴嘴口部份的溶液受到噴嘴內部的溶液牽引而停止移動；前段的溶液則受殘留的軸向驅動力影響，繼續向前移動，進而產生液柱斷裂的情形。與推板推至底(圖 5-8)與推板於 step 4 時進行回拉(圖 5-27)相比，於 step 6 時進行回拉情形成功的使前端液柱斷裂形成液滴，是另外兩種條件都沒有出現的現象。

圖 5-31 及圖 5-32 分別為 Case 2 的條件下，推板速度 80 m/s 及 120 m/s 的噴流瞬時圖。兩種系統皆如 40 m/s 的情形一樣，前端液柱因殘留的軸向驅動力影響而提早斷裂形成液滴。由圖中也可發現，於 step 6 進行回拉的條件下，有四條聚氧乙烯噴出噴嘴口，行成液滴。

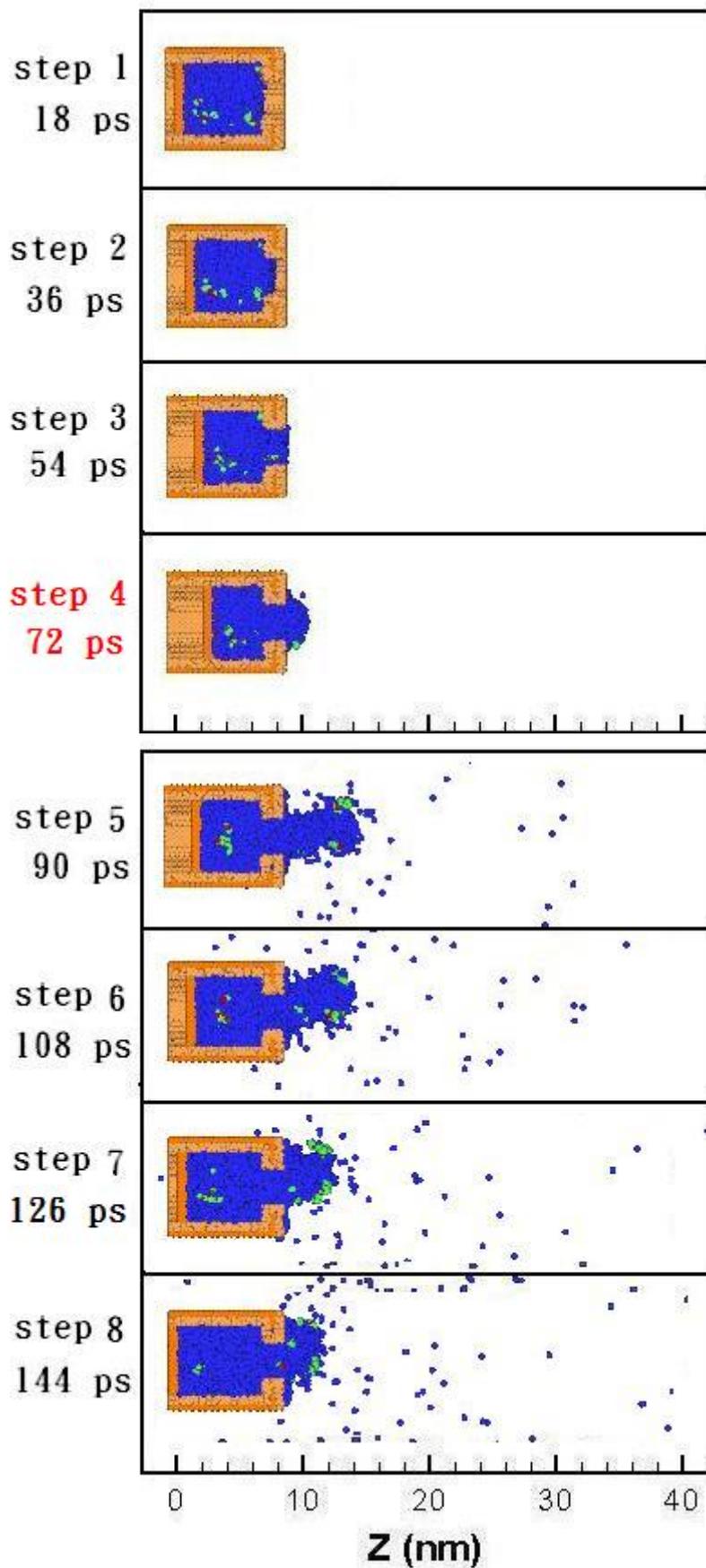


圖 5-27 Case 1 條件下，推擠速度 40 m/s 之噴流瞬時圖

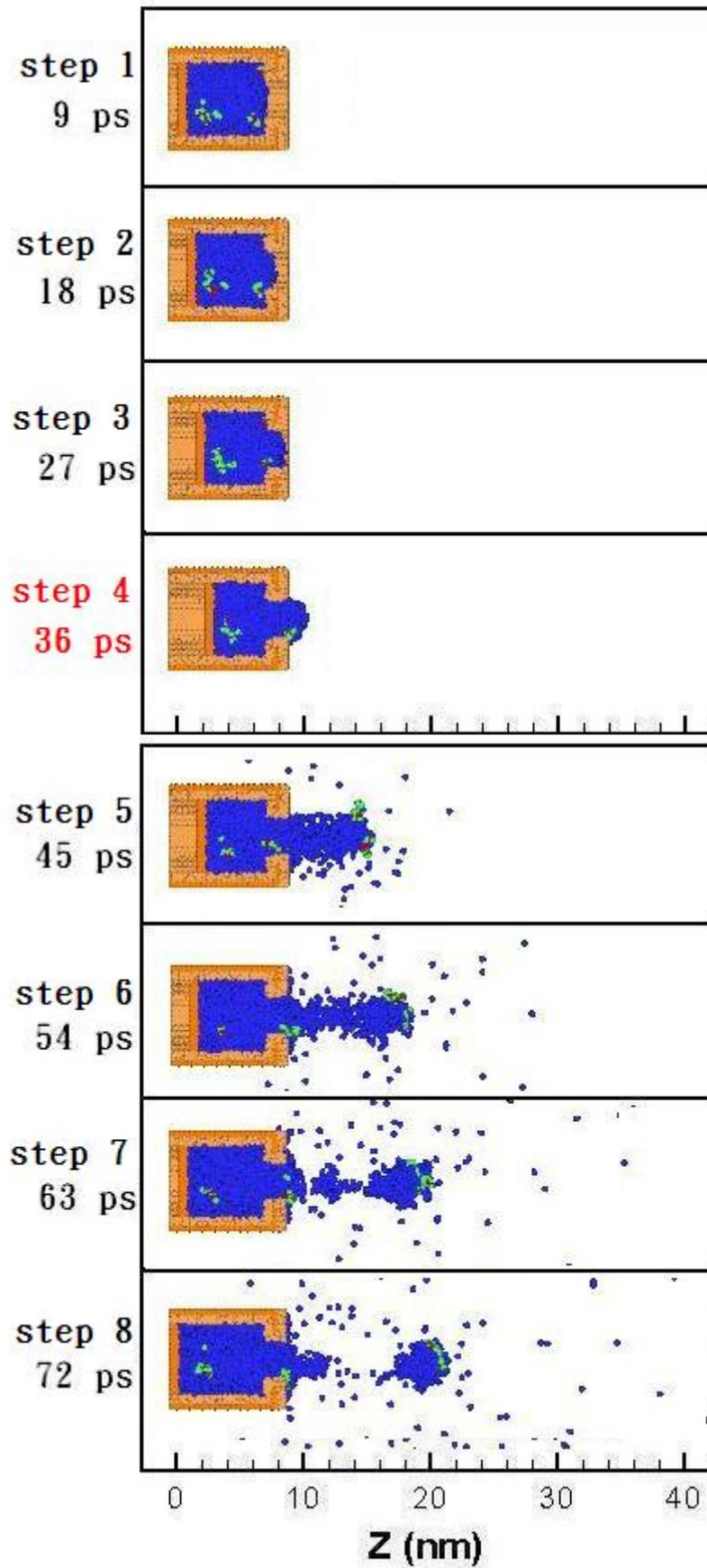


圖 5-28 Case 1 條件下，推擠速度 80 m/s 之噴流瞬時圖

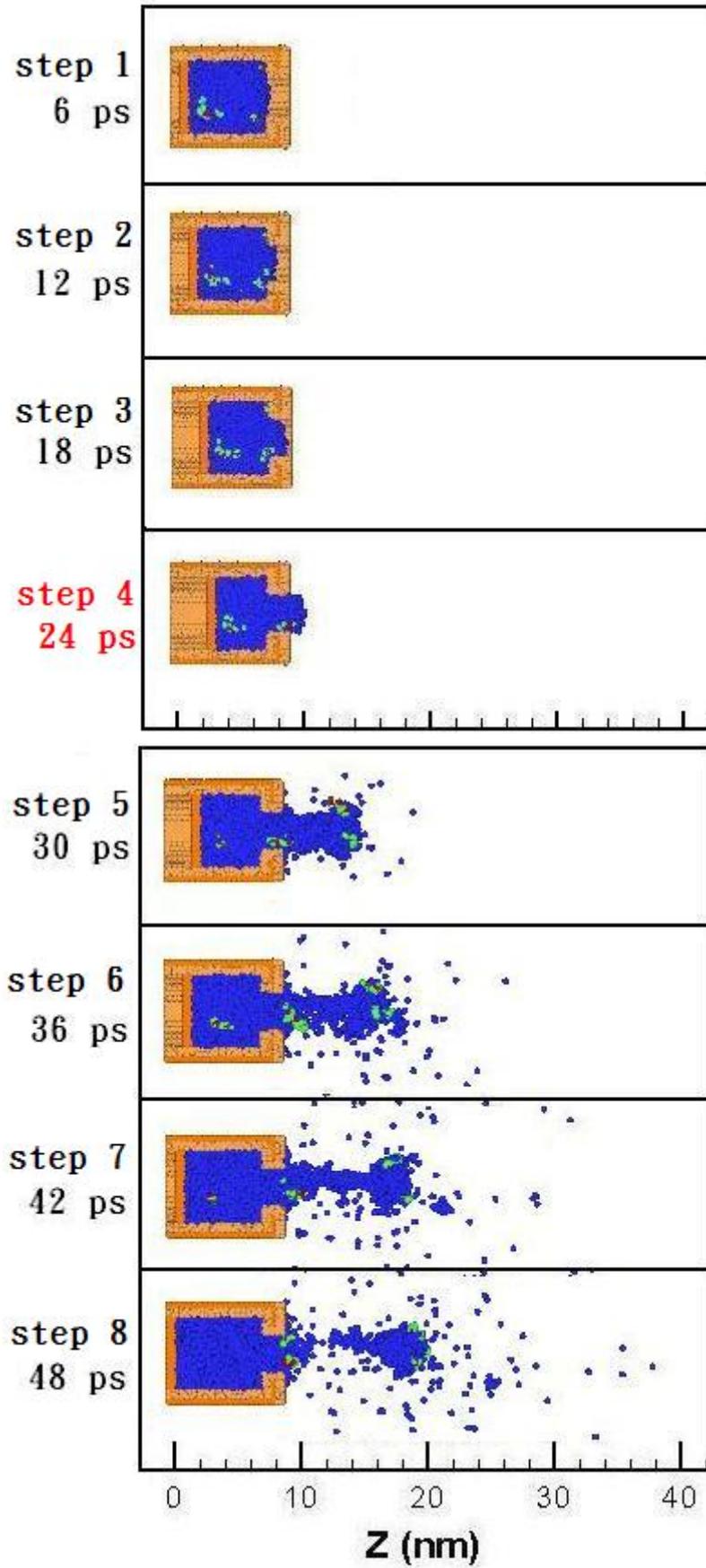


圖 5-29 Case 1 條件下，推擠速度 120 m/s 之噴流瞬時圖

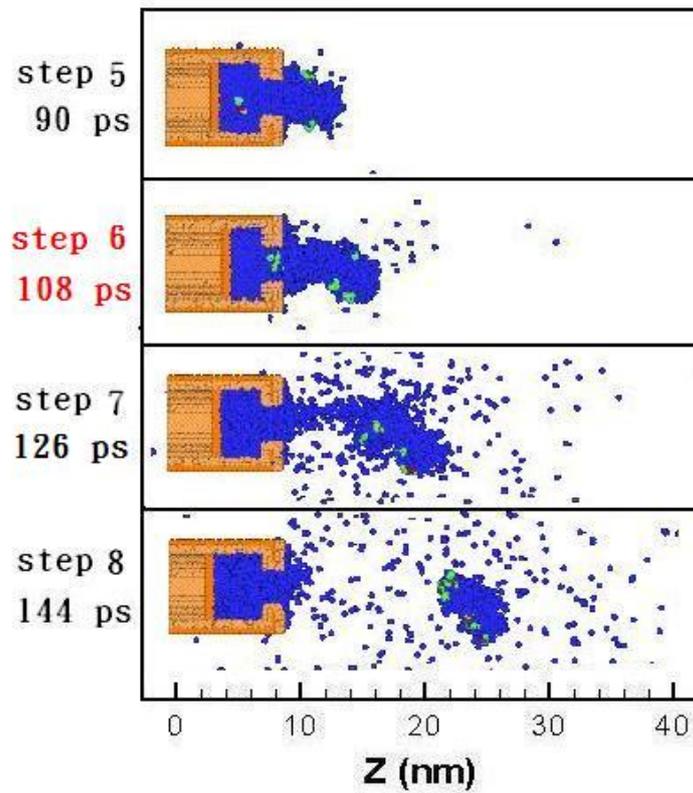


圖 5-30 Case 2 條件下，推擠速度 40 m/s 之噴流瞬時圖

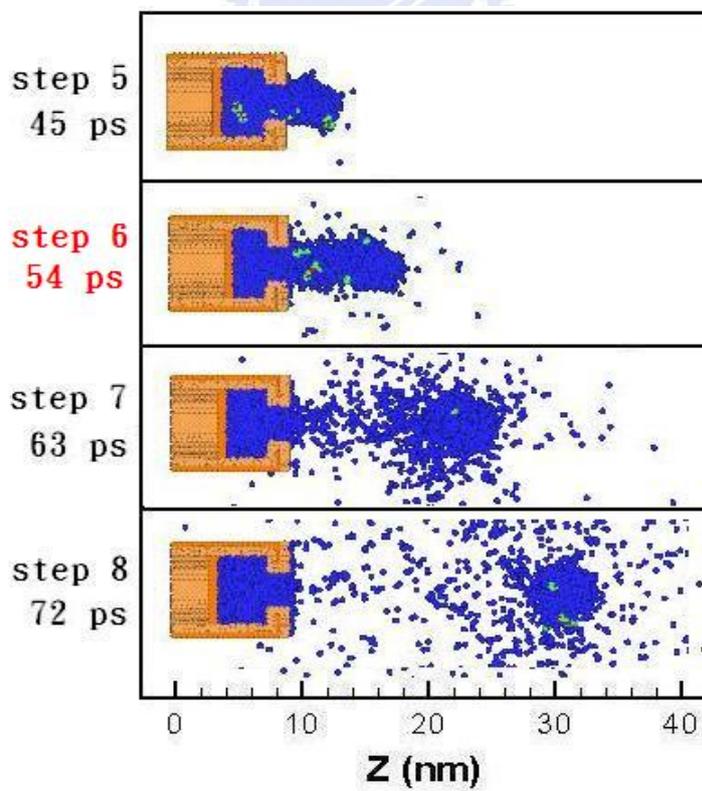


圖 5-31 Case 2 條件下，推擠速度 80 m/s 之噴流瞬時圖

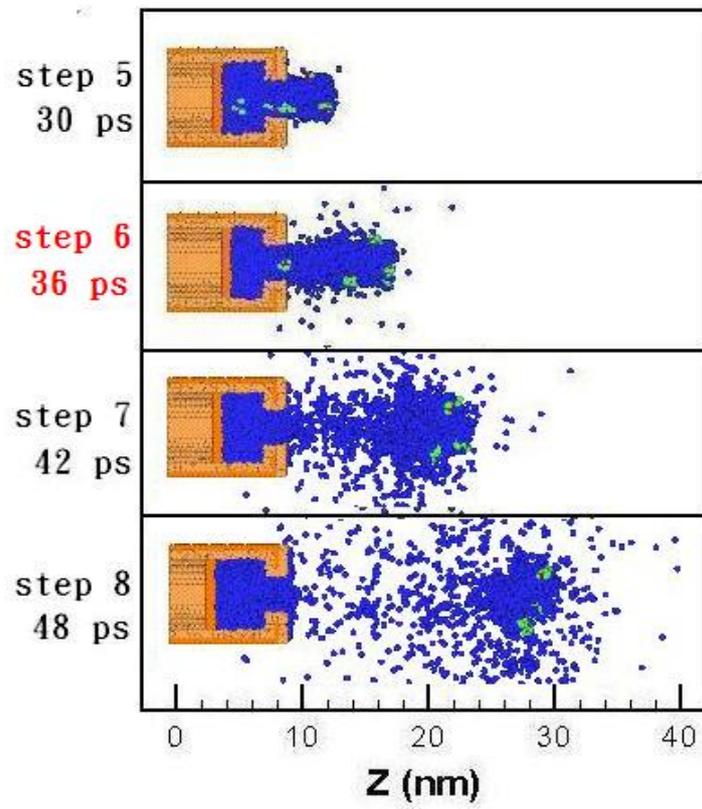


圖 5-32 Case 2 條件下，推擠速度 120 m/s 之噴流瞬時圖

由前面一連串瞬時圖的討論，可發現改變推板方式確實會造成模擬結果明顯的改變。於此再對回拉方式對溶液的影響進行深一步的探討。圖 5-33 及圖 5-34 為 Case 1 的條件下，於 step 8 時的密度分佈圖。由圖中可發現於 step 8 時，推板已被拉回至噴流開始時的位置，靠近推板的溶液被往回拉，於噴嘴內部的溶液獲得較多的空間移動，使得密度分佈較為平均。而大部份位於接近收縮區($Z = 7 \text{ nm}$)及收縮區內部($Z = 7.5 \text{ nm}$)的溶液則仍停留於原本的位置，僅有少部份隨著靠近推板的溶液往回移動；且回拉速度越慢，停留於收縮區附近的溶液量越多。因此於圖 5-34 中於接近收縮區($Z = 7 \text{ nm}$)及收縮區內部($Z = 7.5 \text{ nm}$)附近有兩個高峰產生，且高峰的高度比推至底(圖 5-16)的情形明顯的還要低；於 Case 2 的條件下也有相同的情形發生(圖 5-35 及圖 5-36)。

圖 5-37 至圖 5-40 為兩種不同推板條件下於 step 8 時的壓力分佈圖。由於推板回拉使得噴嘴內部的溶液獲得較多的空間，粒子碰撞的機會減少許多。粒子間的交互作用力與通過空間平面之動量變化量因此而下降，造成壓力大幅度的下降。與推至底(圖 5-22)的情形相比較，可發現壓力均有大幅度下降的情形。

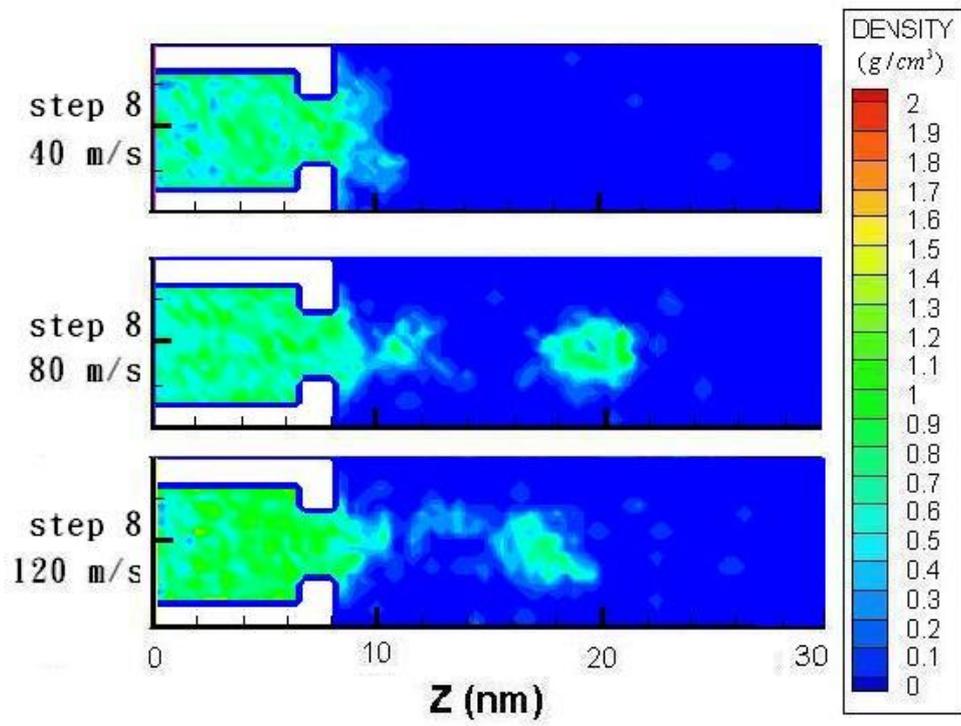


圖 5-33 Case 1 條件下，於 step 8 時不同推板速度之二維密度分佈圖

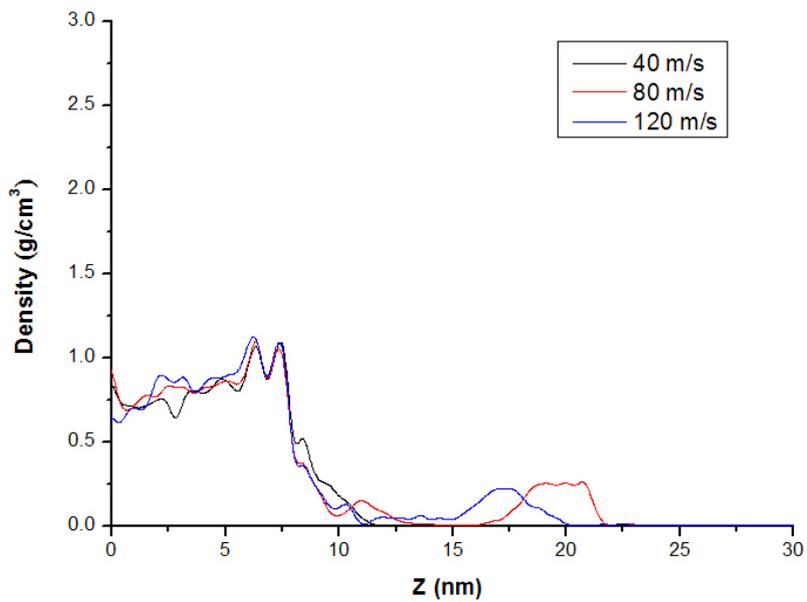


圖 5-34 Case 1 條件下，於 step 8 時不同推板速度之線性密度分佈圖

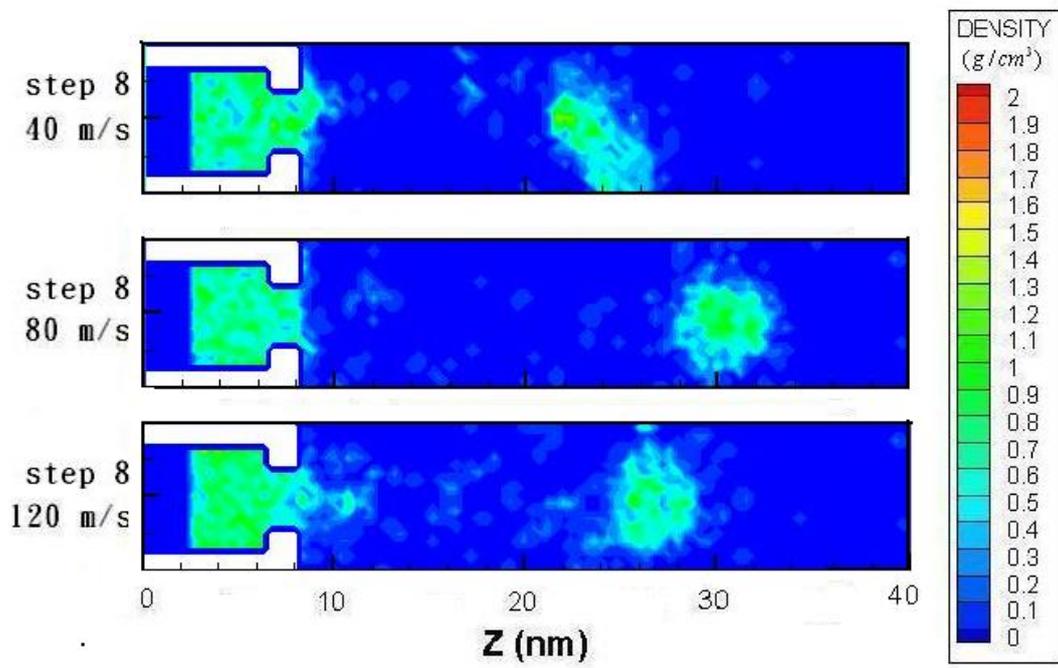


圖 5-35 Case 2 條件下，於 step 8 時不同推板速度之二維密度分佈圖

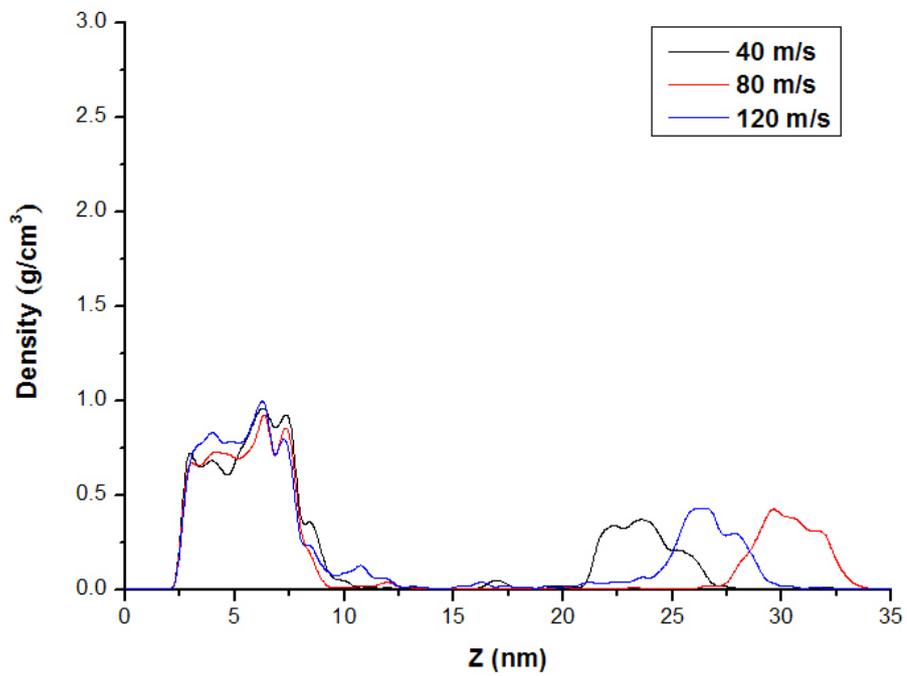


圖 5-36 Case 2 條件下，於 step 8 時不同推板速度之線性密度分佈圖

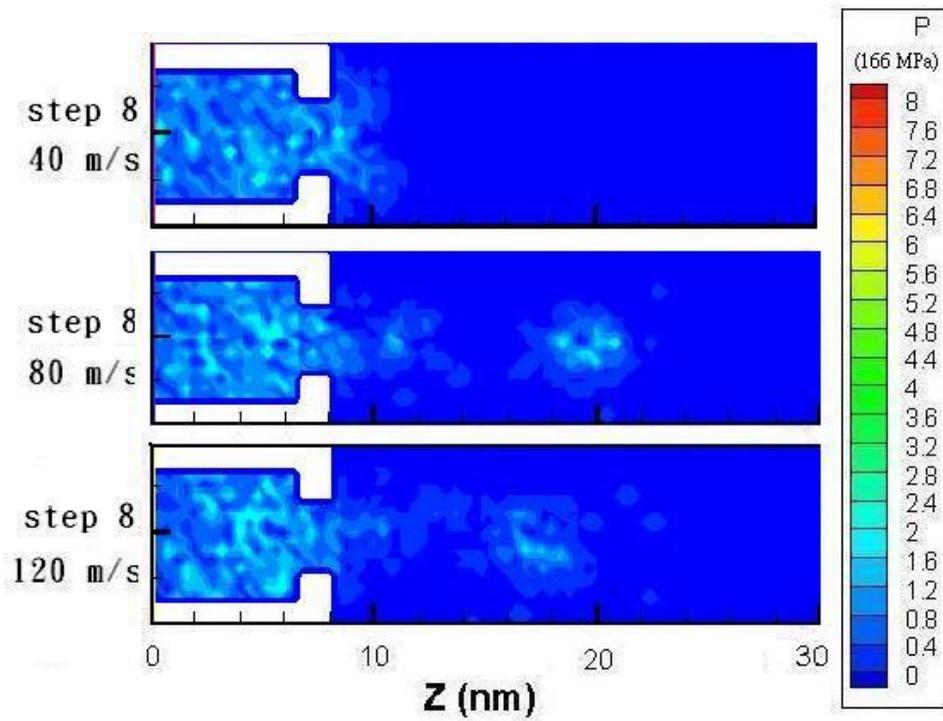


圖 5-37 Case 1 條件下，於 step 8 時不同推板速度之二維壓力分佈圖

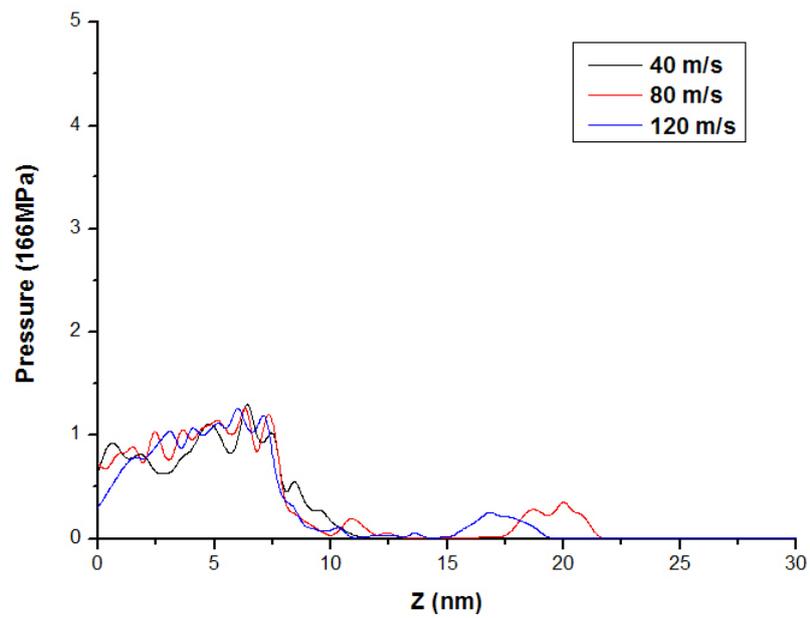


圖 5-38 Case 1 條件下，於 step 8 時不同推板速度之線性壓力分佈圖

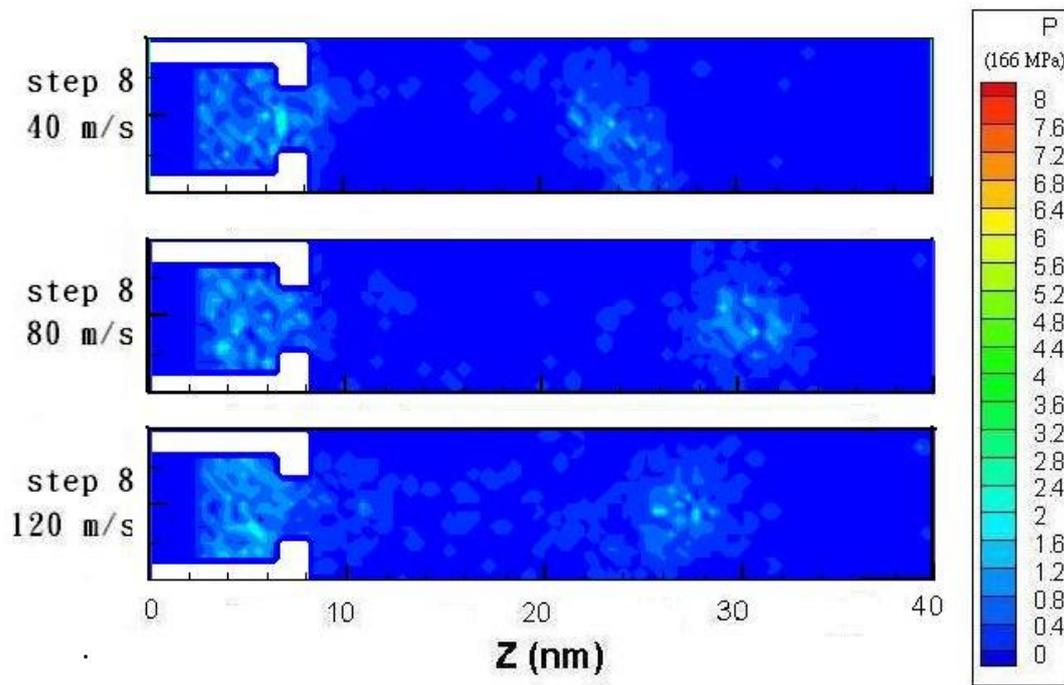


圖 5-39 Case 2 條件下，於 step 8 時不同推板速度之二維壓力分佈圖

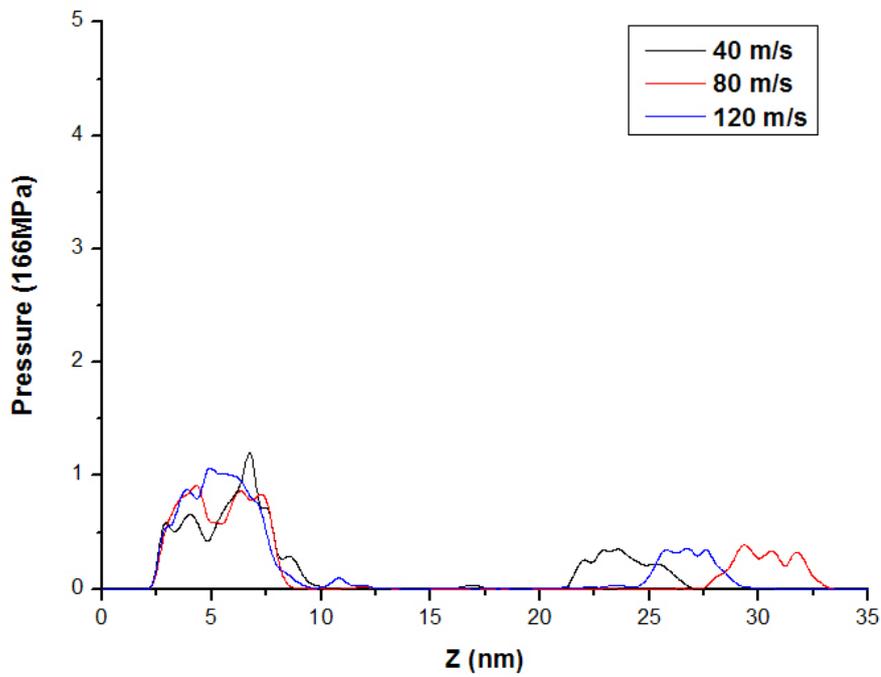


圖 5-40 Case 2 條件下，於 step 8 時不同推板速度之線性壓力分佈圖

進行完上述的討論後，最後再對液滴的自然飛行行為部份來進行討論。統計方式與前面相同，以推板推至 step 8 時做為基準點再統計 40 ps，每 10 ps 觀察液滴飛行的特性。圖 5-41 為 Case 1 條件下，液滴飛行 40 ps 後的瞬時圖。可發現當推板速度為 40 m/s 時，噴出的溶液都聚集在噴嘴口附近；推板速度為 80 m/s 及 120 m/s 時則有一顆以兩條聚氧乙烯和水分子聚集而成的液滴飛行出去。圖 5-42 則為 Case 2 條件下，液滴飛行 40 ps 後的瞬時圖。可發現三種推板速度都有以四條聚氧乙烯和水分子聚集而成的液滴產生，並且向前飛行出去。

與推至底(圖 5-26)的自然飛行情形相比較，可發現於 Case 1 的條件下，明顯的比推至底的液滴飛行距離來的短，而 Case 2 的情形則比推至底的飛行距離來的遠。會造成這種差異的主因是因為於推板回拉的條件下，液滴僅僅只靠著殘留的軸向驅動力向前飛行。於 step 4 即進行推板回拉時，前端的溶液仍然位於噴嘴口附近。要形成液滴需要額外克服金原子的作用力，間接消耗掉部份的軸向驅動力，因此造成液滴飛行的距離變短的情形。於 step 6 進行回拉時，前端的溶液已噴出噴嘴外，不需額外克服金原子的作用力。且因回拉造成液柱提早斷裂，只有四條聚氧乙烯聚集水分子形成的液滴大小比原本推至底時，六條聚氧乙烯形成的液滴還要小。同樣大小的軸向驅動力施與在質量較小的液滴上，因此造成液滴移動距離較遠的情形發生。於圖 6-41 中仍可發現推板速度 80 m/s 時，因形成的液滴較小，飛行距離比推板速度 120 m/s 時來的遠一點。

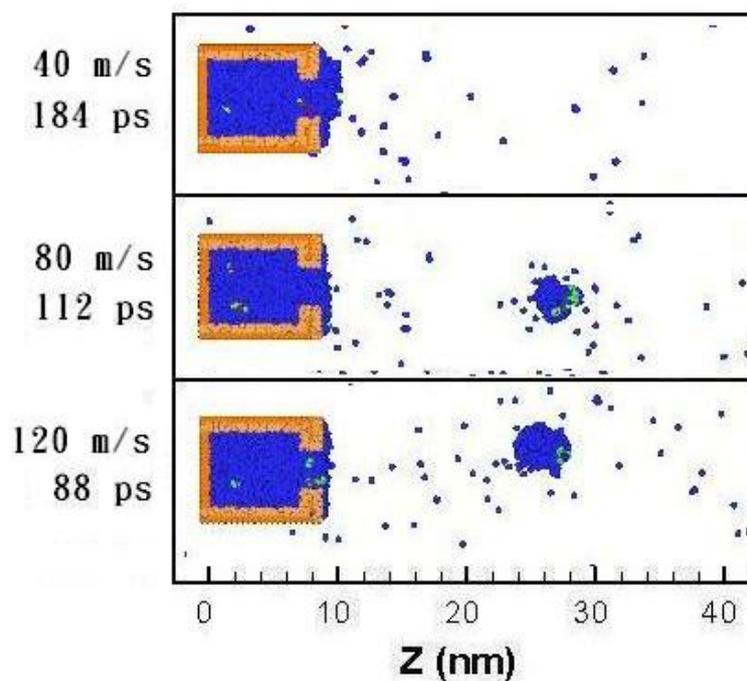


圖 5-41 Case 1 條件下，不同推擠速度下的液滴自然飛行瞬時圖

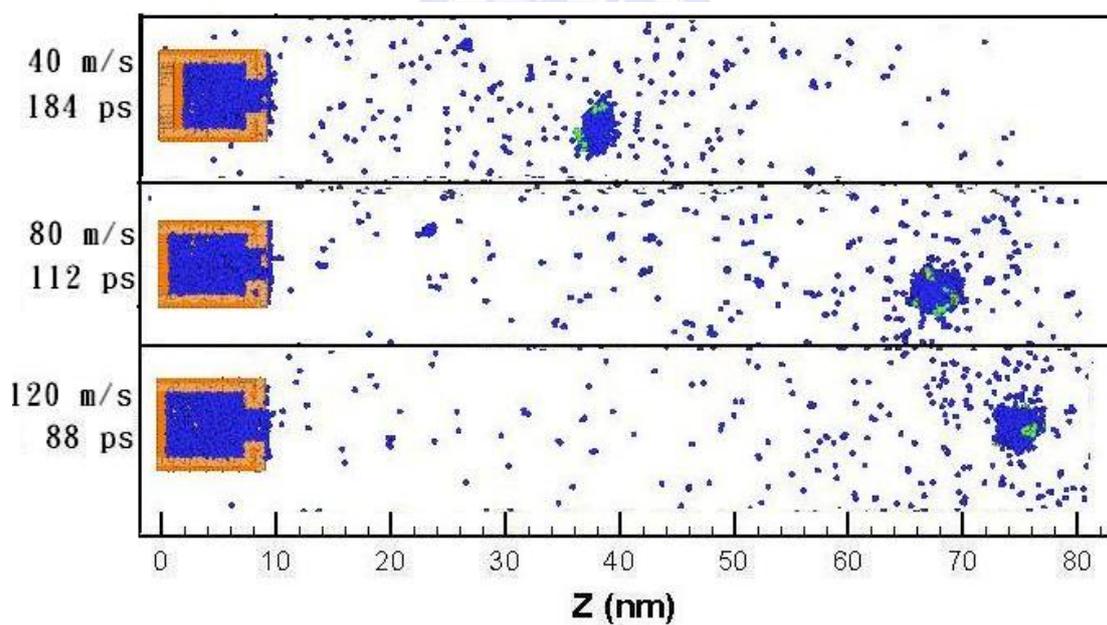


圖 5-42 Case 2 條件下，不同推擠速度下的液滴自然飛行瞬時圖

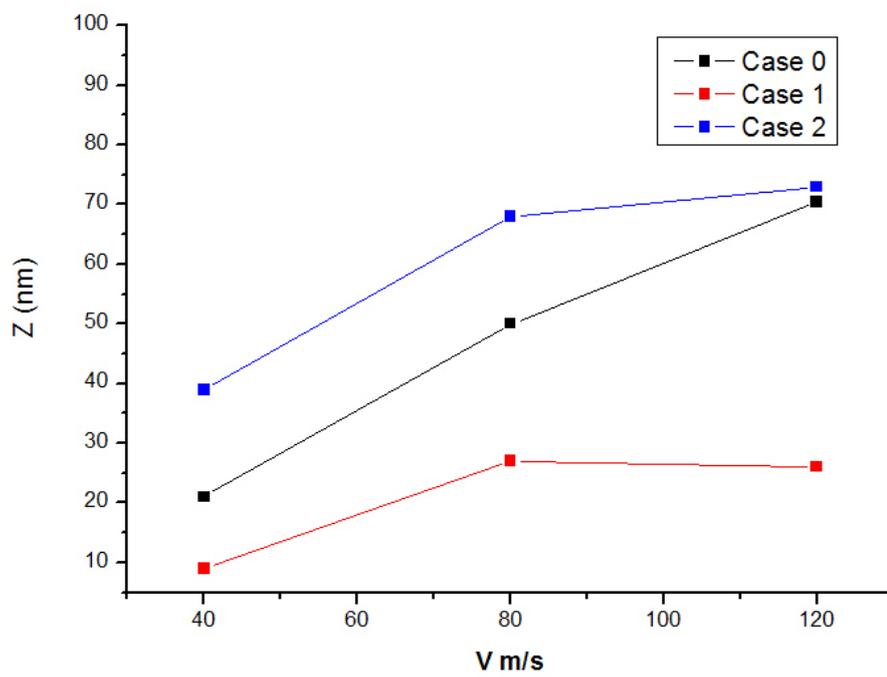


圖 5-43 不同推板條件下，推板速度與液滴自然飛行距離之線性分佈圖，其中 Case 0 為推板推至底的情形

5.3.3.不同聚氧乙烯聚合度對噴流系統的影響

於前面進行了一連串的討論，所改變的變因皆集中在推板上，對於溶液部份並沒有多加著墨。於此嘗試改變溶液內聚氧乙烯的鏈長，並觀察是否會對噴流過程造成不同的結果。於模擬中，同樣是使用相同的噴嘴，水分子也維持原本的 6240 顆。聚氧乙烯的部份，為了維持聚氧乙烯分子一定的數目，因此將原本的 6 條聚合度 12 的高分子改變為 4 條聚合度 18 的情形。噴嘴與溶液溫度為與之前情形同樣設為 350 K 與 300 K，分別對 40 m/s、80 m/s 及 120 m/s 三種不同推板速度進行模擬。於模擬前同樣先經過壓塊，並進行 0.2 ns 使其達到平衡狀態。其平衡後的噴嘴與溶液平衡後的切面圖如圖 5-44 所示。

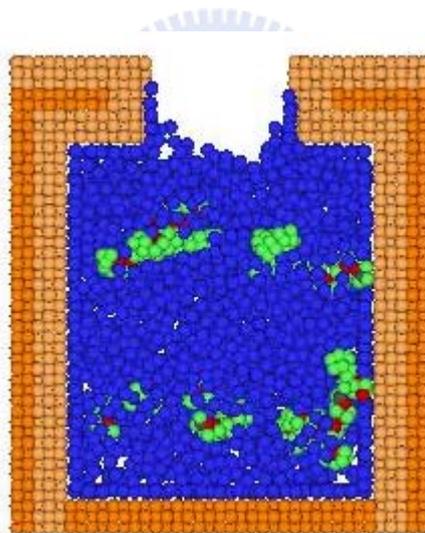


圖 5-44 聚合度為 18 的聚氧乙烯水溶液，平衡後的切面示意圖

圖 5-45 是聚氧乙烯聚合度為 18，推板速度 40 m/s 時的噴流瞬時圖，可發現與聚合度為 12(圖 5-8)時的情形相當類似。於 step 4 時包括前端的兩條聚氧乙烯，開始有溶液被擠出噴嘴口。因為推板所給予的趨動力不足以突破金原子與高分子溶液之間的吸引力，大部份擠出的溶液都聚集於噴嘴附近，潤溼(wetting)現象同樣相當嚴重，僅有前端部份液柱產生斷裂的情形。且同樣因高分子的擾動，造成於 step 6 後可產生液柱偏離軸中心的現象。因溶液的平衡條件不同，所以產生了與聚合度為 12(圖 5-8)時有不同的偏離方向。

圖 5-46 與圖 5-47 分別為聚合度 18，推板速度 80 m/s 與 120 m/s 下的噴流瞬時圖。可發現大部份的現象皆與聚合度為 12(圖 5-9 與圖 5-10)時的噴流系統具有相同性質。溶液有足夠的軸向驅動力使得溶液能順利的向前移動。其中潤溼現象不明顯，液柱也能維持於軸心的位置。至於密度與壓力分佈圖部份(圖 5-48 至圖 5-51)，所顯現出來結果與之前的情形並沒有太大的差異，因此便不再詳述。

圖 5-52 為噴流過程結束後，經過 40 ps 後液滴自然飛行的瞬時圖。可發現推板速度為 40 m/s 時，液滴因缺乏軸向驅動力而無法向前移動。而推板速度為 80 m/s 與 120 m/s 時，位於溶液前端的兩條聚氧乙烯會聚合附近的水分子行成液滴向前飛行。當推板速度越快時，所獲得的軸向驅動力也會隨之增加，液滴移動的距離也會隨之增加。與之前的情形做比較，可發現增加聚氧乙烯的鏈長後，對液滴最後的飛行距離並不會有太大的改變。於此再額外進行聚合度提高後，於推板回拉的條件下的所進行的模擬，液滴最後的飛行距離也會出現相類似的情形。

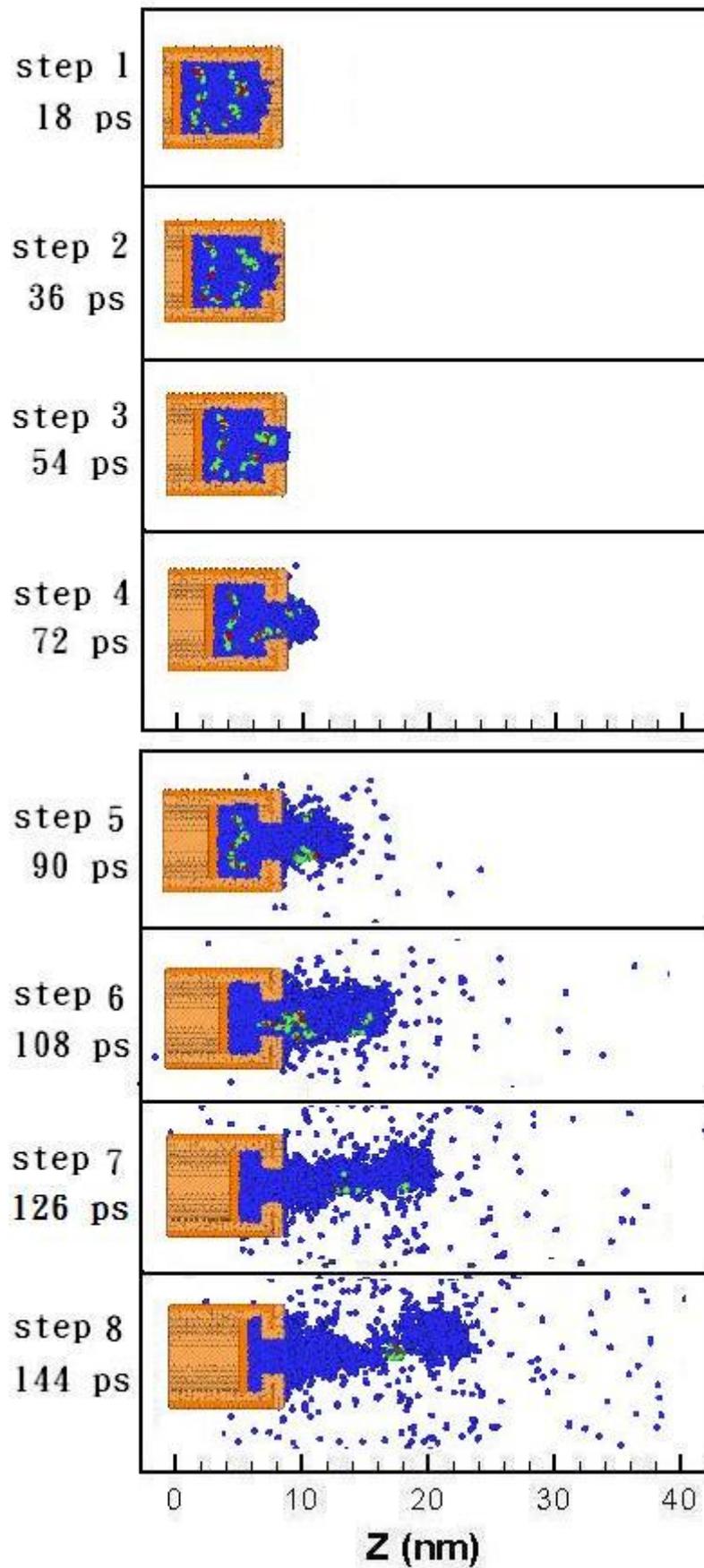


圖 5-45 聚合度為 18 的情形下，推擠速度 40 m/s 之噴流瞬時圖

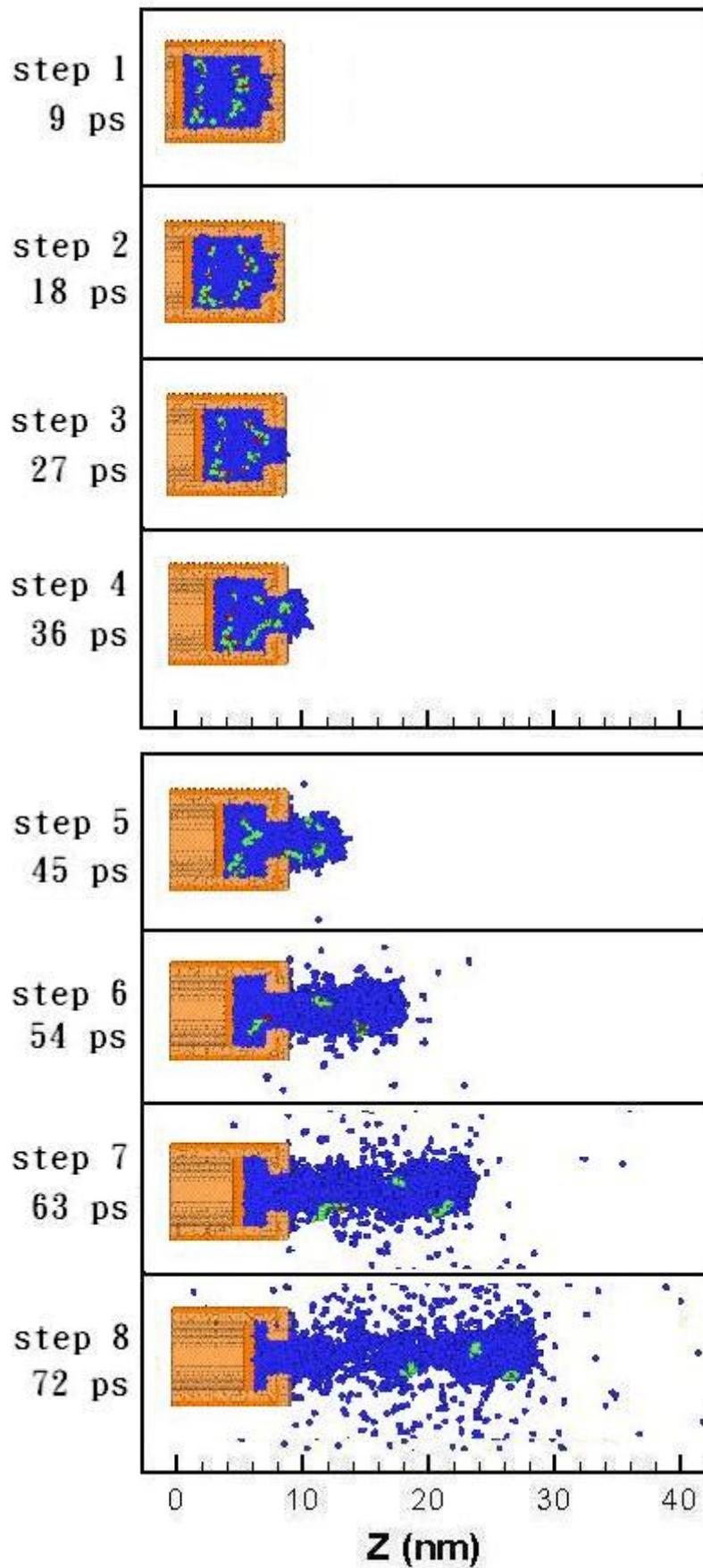


圖 5-46 聚合度為 18 的情形下，推擠速度 80 m/s 之噴流瞬時圖

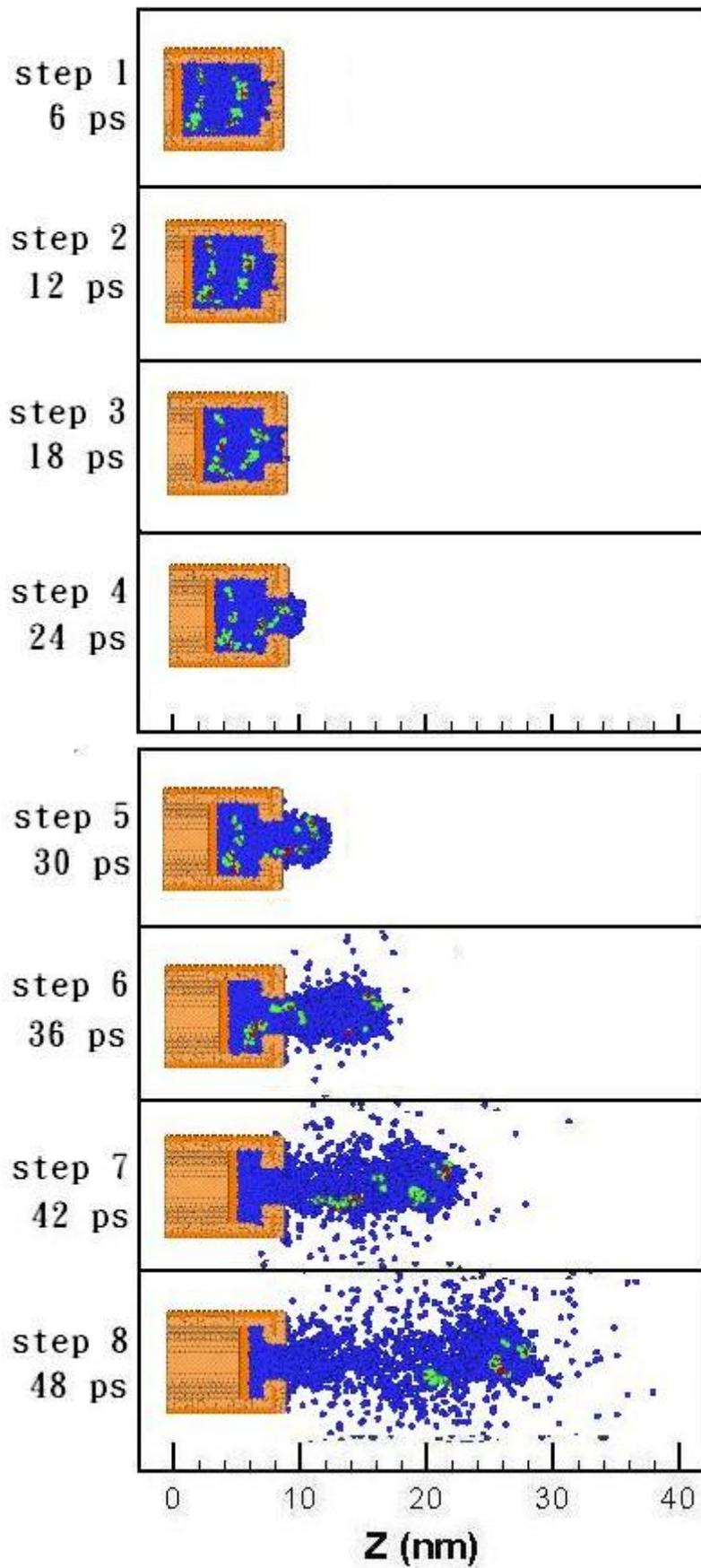


圖 5-47 聚合度為 18 的情形下，推擠速度 120 m/s 之噴流瞬時圖

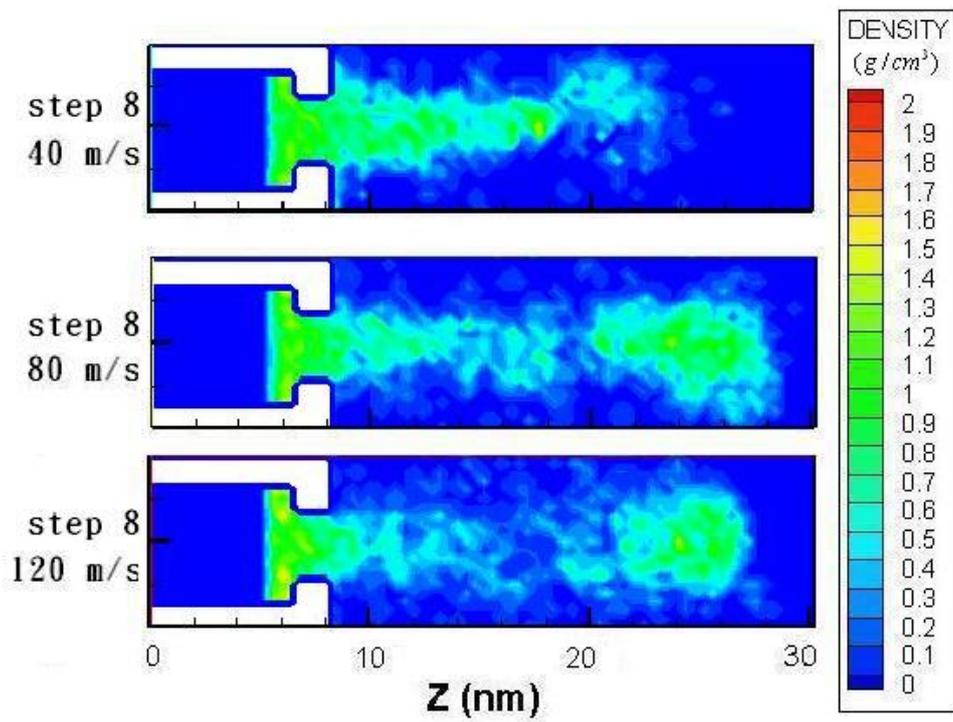


圖 5-48 聚合度為 18 時於 step 8 時不同推板速度之二維密度分佈圖

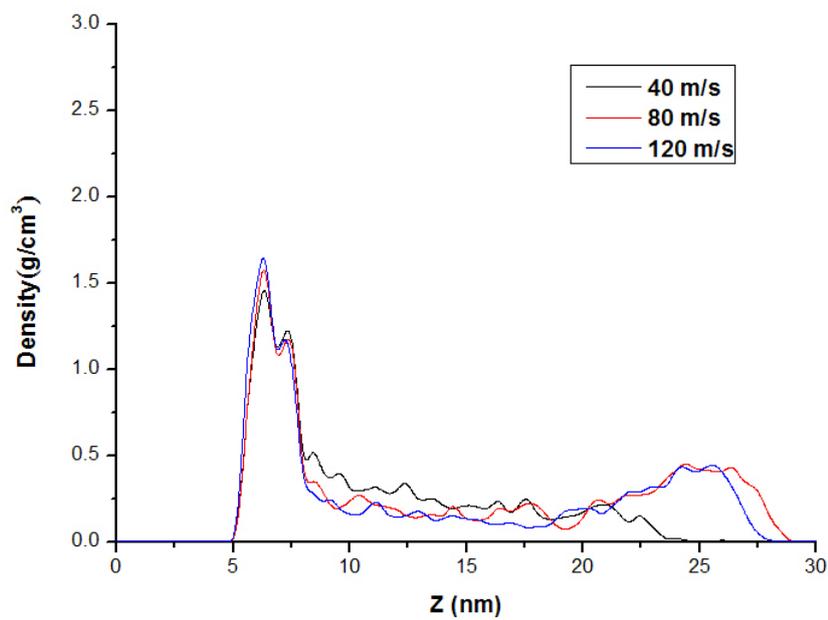


圖 5-49 聚合度為 18 時於 step 8 時不同推板速度之線性密度分佈圖

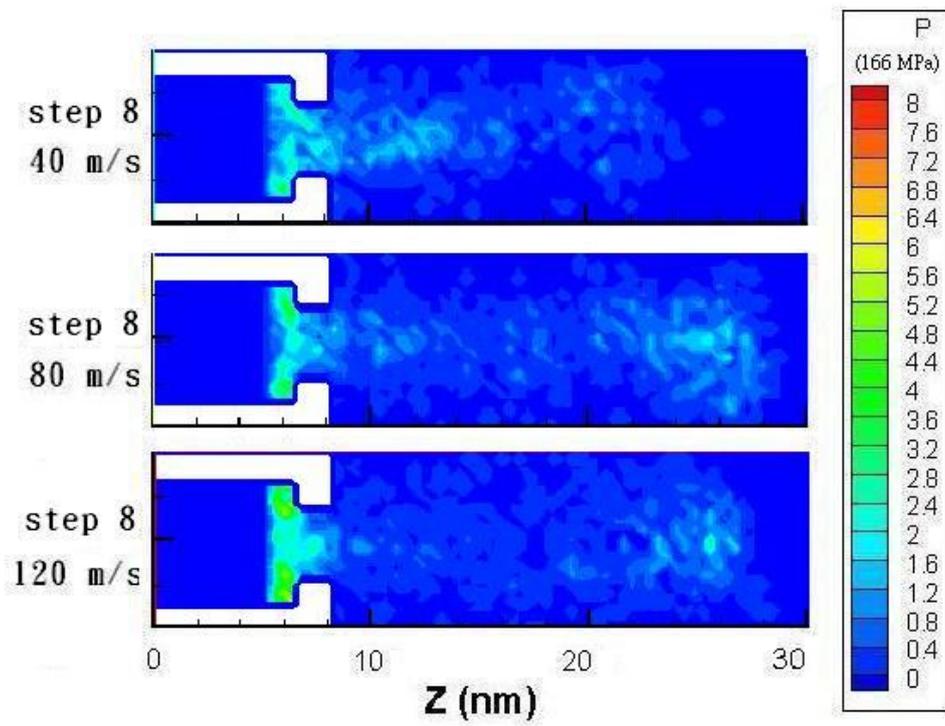


圖 5-50 聚合度為 18 時於 step 8 時不同推板速度之二維壓力分佈圖

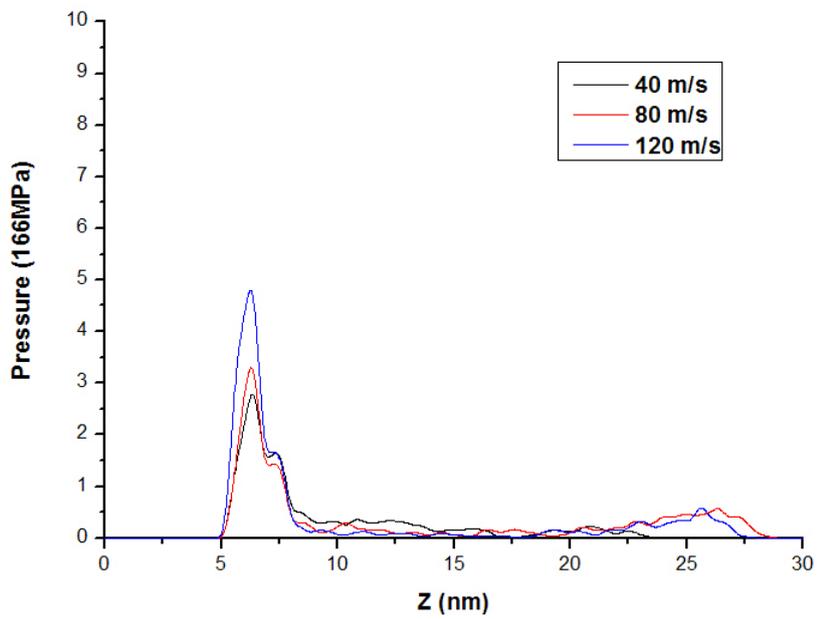


圖 5-51 聚合度為 18 時於 step 8 時不同推板速度之線性壓力分佈圖

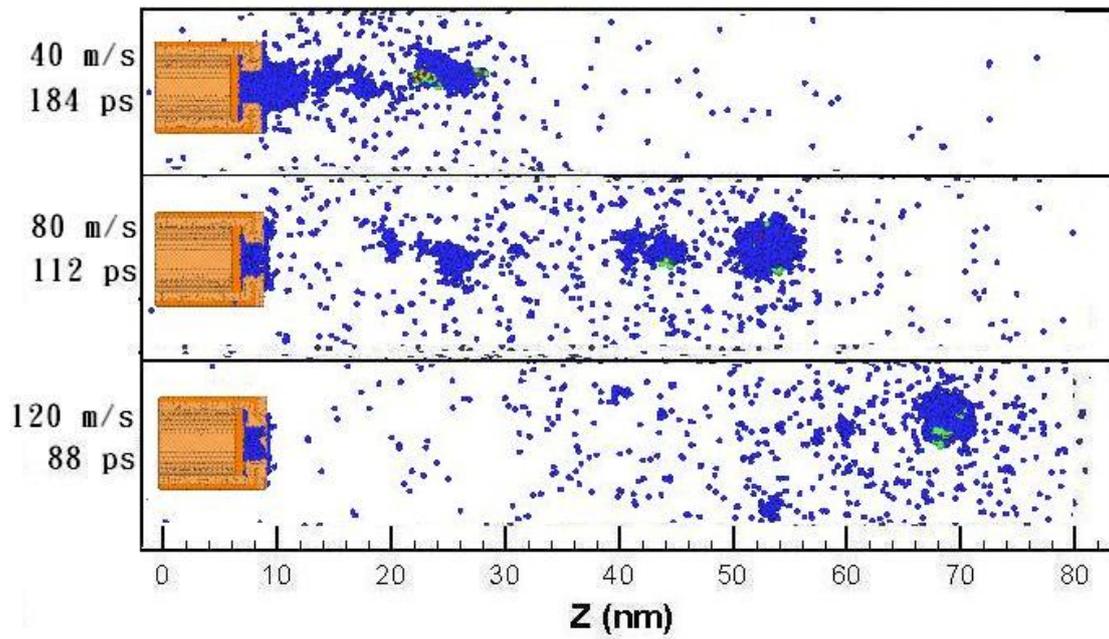


圖 5-52 聚合度為 18 時不同推擠速度下的液滴自然飛行瞬時圖

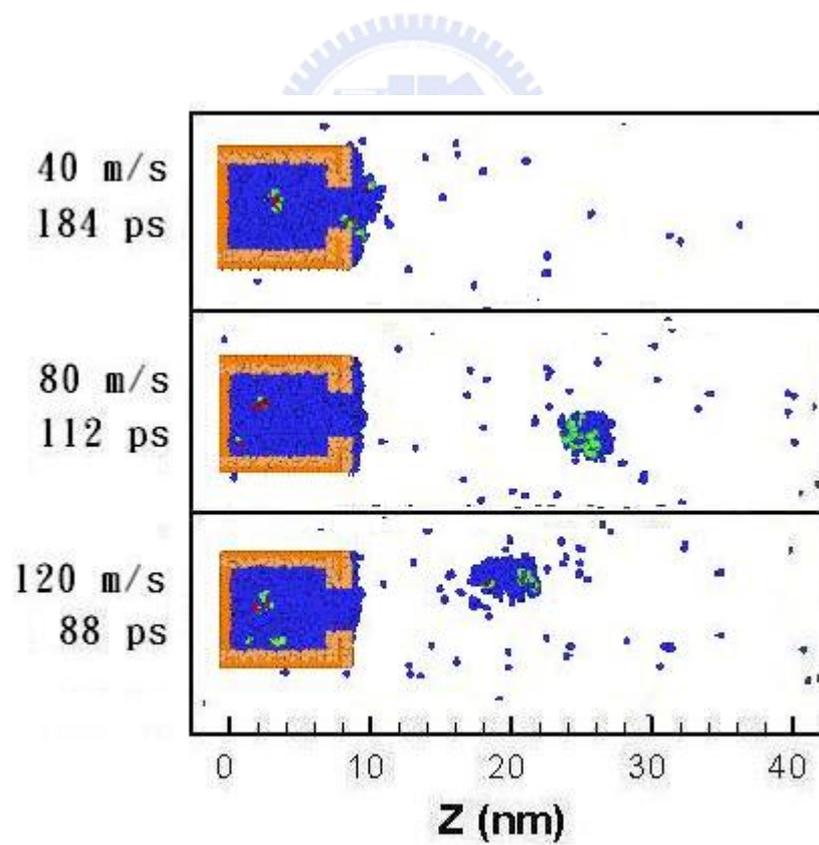


圖 5-53 Case 1 條件下，聚合度為 18 時不同推擠速度下的液滴自然飛行瞬時圖

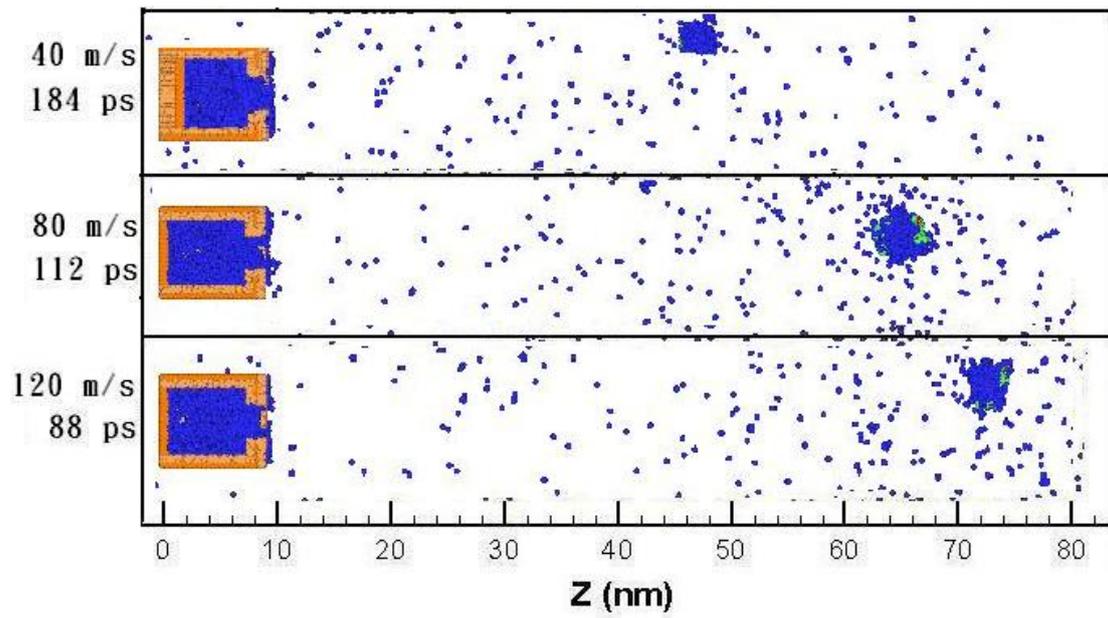


圖 5-54 Case 2 條件下，聚合度為 18 時不同推擠速度下的液滴自然飛行瞬時圖

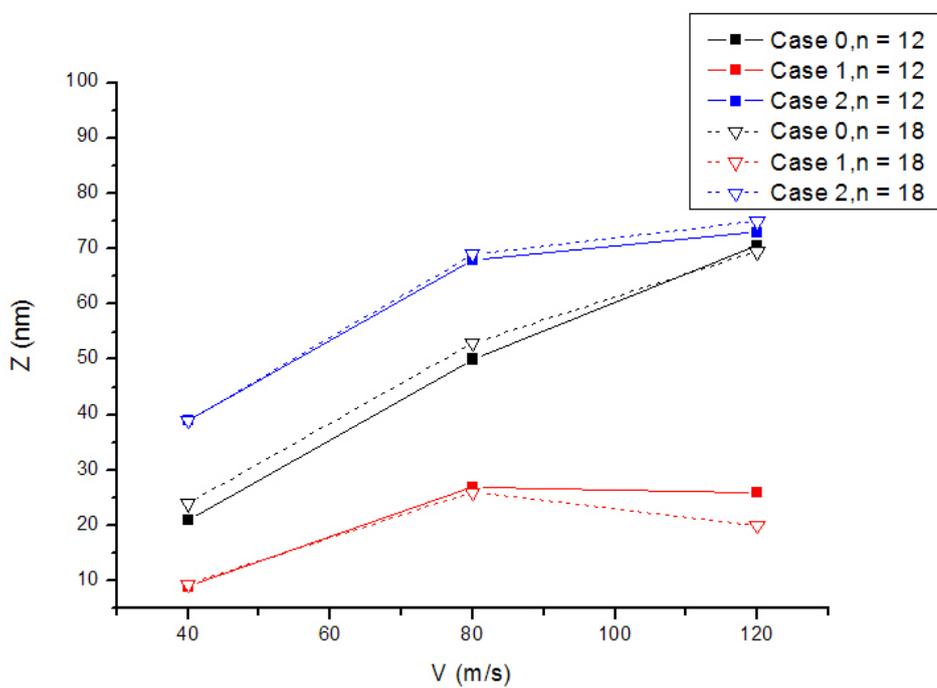


圖 5-55 所有不同條件下，推板速度與液滴自然飛行距離之線性分佈圖，其中 n 代表聚氧乙烯的聚合度

6. 結論與未來展望

本研究使用聚氧乙烯水溶液來進行噴流模擬，並藉由改變不同操作變因來探討對噴流系統造成的影響。於研究中發現，不同的推板速度會造成完全不同的噴流結果。當推板速度為 40 m/s 時，由推板所提供的軸向驅動力不足以讓溶液克服與金原子間的作用力，使得大部份的溶液都聚集於噴嘴口附近，並沒有明顯的噴流行為產生；且因高分子的擾動，造成液柱會有偏離軸心的現象發生。當推板速度提高到 80 m/s 與 120 m/s 時，軸向驅動力的增加使得溶液成功的斷裂形成液滴。因為足夠的軸向驅動力影響，高分子擾動所造成的影響相對不明顯，使液柱能維持在軸中心而沒有偏離的現象產生。另外，於密度及壓力的分佈圖中可發現，溶液會受到推板向前推擠與收縮區的阻擋，造成溶液於靠近推板處及收縮區前會有一高峰(peak)產生。此外也可發現不同的推板速度並不會改變噴流過程中的密度分佈情形，但壓力會隨著推板速度的增加而隨之提高。

於研究中，也嘗試對推板的移動方式對噴流系統的影響進行討論。可發現當推板行進至 1/2 時進行等速度反方向回拉時，前段的溶液僅移動到噴嘴口附近，殘留於溶液中的軸向驅動力需額外抵消溶液與噴嘴間的作用力，因此造成液滴飛行距離比堆板推至底還短的情形。反之，當推板行進至 3/4 回拉時，已有大量的溶液被噴出噴嘴外，殘留的軸向驅動力不需額外抵消與噴嘴間的作用力；再加上回拉過程把部份應聚集成液滴的水分給拉了回去，形成較小的液滴，造成液滴飛行距離增加。此外，推板回拉造成噴嘴內部的空間變大，分子間碰撞的機率減少許多，因此造成噴嘴內部壓力大幅下降的情形發生。

至於溶液的部份，則嘗試改變聚氧乙烯的鏈長來觀察是否會對噴

流過程造成影響。於研究中發現不同鏈長的聚氧乙烯並不會對噴流結果造成不同的結果。

目前所作的僅僅只是初步的研究，於系統中仍有許多需改進的部份。於未來仍有許多值得探討的部份，如溶液的濃度、高分子材料的選擇、噴嘴大小、金屬材質以及液滴噴至基材的現象都是值得再繼續去研究的部份。



參考文獻

1. SUNNYWIN <http://www.sunnywin.com.tw/tw/02/01.htm>
2. 科技年鑑奈米網 http://nano.nsc.gov.tw/main/9/9_02.html
3. 科技產業資訊室
http://cdnet.stpi.org.tw/techroom/analysis/2009/pat_09_A004.htm
4. Rapaport, D.C., The art of molecular dynamics simulation 2ed. 2004, Cambridge: The university of Cambridge
5. Haile, J.M., Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods. 1997: Wiley-Interscience.
6. 大紀元時報 <http://www.epochtimes.com/b5/9/3/10/n2457784.htm>
7. 科技產業資訊室
http://cdnet.stpi.org.tw/techroom/analysis/pat_A090.htm
8. E INK <http://eink.com/technology/>
9. 工研院 IEK <http://www.iek.itri.org.tw/>
10. <http://childe.blogbus.com/tag/OLED/>
11. 富士通 <http://pr.fujitsu.com/jp/news/2005/07/13-1.html>
12. 太平洋電腦網
<http://big5.pconline.com.cn/b5/www.pconline.com.cn/pingce/2007/office/zpdy/0711/1170667.html>
13. EPSON <http://w3.epson.com.tw/Epson/public/public.asp?no=81>
14. Moseler, M. and U. Landman, Formation, stability, and breakup of nanojets. Science, 2000. 289(5482): p. 1165-1169.
15. Eggers, J., Dynamics of liquid nanojets. Physical Review Letters, 2002. 89(8): p. 084502-1.
16. Rangelow, I.W., J. Voigt, and K. Edinger, "NANOJET": Tool for the nanofabrication. Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2001. 19(6): p.

2723-2726

17. Shin, H., et al., Influence of thermodynamic state on nanojet break-up. *Nanotechnology*, 2005. 16(12): p. 2838-2845.
18. Choi, Y.S., S.J. Kim, and M.-U. Kim, Molecular dynamics of unstable motions and capillary instability in liquid nanojets. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 2006. 73(1): p. 016309.
19. Fang, T.-H., W.-J. Chang, and S.-C. Liao, Effects of temperature and aperture size on nanojet ejection process by molecular dynamics simulation. *Microelectronics Journal*, 2004. 35(9): p. 687-691.
20. Fang, T.-H., W.-J. Chang, and S.-C. Liao, Simulated nanojet ejection process by spreading droplets on a solid surface. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2003. 15(49): p. 8263-8270.
21. Fang, T.-H., W.-J. Chang, and S.-L. Lin, Effects of temperature and velocity of droplet ejection process of simulated nanojets onto a moving plate's surface. *Applied Surface Science*, 2006. 253(3): p. 1649-1654.
22. 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.
23. 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.
24. Berendsen, H. J. C.; Grigera, J. R.; Straatsma, T. P., The Missing Term in Effective Pair Potential. *The Journal of Chemical Physics* **1987**, 91, 6269-6271

25. Dang, L. X.; Pettitt, B. M., Simple intramolecular model potentials for water. *J. Phys. Chem. ; Vol/Issue: 91:12* **1987**, Pages: 3349-3354.
26. 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
27. 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.
28. 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
29. Jorgensen, W. L.; Madura, J. D., SOLVATION AND CONFORMATION OF METHANOL IN WATER. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, 105, (6), 1407-1413.
30. 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.
31. 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.
32. 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.
33. Smith, G. D.; Jaffe, R. L.; Yoon, D. Y. J. A Force Field for Simulations of 1,2-Dimethoxyethane and Poly(oxyethylene) Based upon ab Initio Electronic Structure Calculations on Model Molecules. *Phys. Chem.* 1993, 97, 12752
34. 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.
35. 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.
36. 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.
37. 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.
38. Tasaki, K. Poly(oxyethylene)-water interactions A molecular dynamics study. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 8459
39. Tasaki, K. Conformation and Dynamics of Poly(oxyethylene) in Benzene Solution Solvent Effect from Molecular Dynamics Simulation. *Macromolecules* 1996, 29, 8922-8933
40. Tao, Z.; Cummings, P. T., Molecular dynamics simulation of inorganic ions in PEO aqueous solution. *Molecular Simulation*, Volume

- 33, Number 15, December 2007 , pp. 1255-1260(6)
41. Cleri, F.; Rosato, V., Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Physical Review B (Condensed Matter)* **1993**, 48, (1), 22-33
42. 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.
43. 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.
44. 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
45. Spohr, E. In *Ion adsorption on metal surfaces. The role of water-metal interactions*, Zakopane, Poland, 1995; Zakopane, Poland, 1995; pp 91-100
46. 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.
47. Wolff, D.; Rudd, W. G., Tabulated potentials in molecular dynamics simulations. *Computer Physics Communications* **1999**, 120, (1), 20-32.
48. 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

49. Wei Kang, Uzi Landman, and Ari Glezer, Thermal bending of nanojets: Molecular dynamics simulations of an asymmetrically heated nozzle. *Applied Physics Letters* **2008**, 93, 123116

