

## 中文摘要

非平衡態分子動力學模擬短鏈線性高分子之奈米流變行為與性質

學生：曾煥鋁

指導教授：許千樹 博士

國立交通大學應用化學研究所

## 摘要

流體達到分子尺度(molecular level)，在基礎與技術的層面上，深度地瞭解流體的熱力學狀態與流變學性質之變化，是很重要的。本研究透過非平衡態分子動力學模擬模擬(non-equilibrium molecular dynamics simulations)，完成了三個基本的流變學流場，穩態剪切流動(steady state shear flow)、簡諧震盪剪切流動(oscillatory shear flow)以及奈米擠出流場(nano-extrusion flow)。穩態剪切流動在不同溫度、壓力與密度下，呈現液態 *n*-hexadecane 的流變學之材料參數(material functions)，包含黏度(viscosity)、第一與第二正應力係數(first and second normal stress coefficients)對剪切率(shear rate)之關係，同時觀察到剪切漸稀(shear thinning)現象，以及瞭解非平衡態熱力學狀態(non-equilibrium thermodynamic states)之變化，特別地發現在高剪切率下有剪切膨脹(shear dilatancy)行為。關於簡諧震盪剪切流動，可以得到動力性質(dynamic properties)，包含儲存模數與損失模數(storage and loss moduli)以及相位差(phase angle)，並且也證實 *n*-hexadecane 流體具有線性黏彈性(linear viscoelasticity)與熱流變簡單性(thermorheological simplicity)。利用儲存模數與損失模數對頻率之動力頻譜(dynamics spectra)，可以判別出流體在不同溫度下之相狀態，即近似固態(Solid-like)、液態(liquid-like)與膠態(gel-like)。進一步，擴展到複雜的流場—短鏈的聚乙烯流體在奈米擠出流動—探究分子鏈是如何通過一個突然縮收噴嘴，並且呈現流體在噴嘴內的速度與溫度之分佈。對於恆溫的流體在噴嘴內，其表觀黏度與剪切率之關係，將會出現牛頓高原(Newtonian plateau)與剪切漸稀之特徵。

## 英文摘要

Nano-rheological Behaviors and Properties of Short Linear Polymer  
Chains via Non-equilibrium Molecular Dynamics Simulations

Student: Huan-Chang Tseng

Advisor: Dr. Chain-Shu Hsu

Institute of Applied Chemistry

National Chiao Tung University

## Abstract

Knowledge of how molecular fluids' thermodynamic and rheological properties change is of considerable importance from both theoretical and industrial perspective. Using non-equilibrium molecular dynamics simulations, we performed three computer experiments of basic flow fields, namely, steady state shear flow, oscillatory shear flow, and nano-extrusion flow. In steady state shear flow of liquid *n*-hexadecane under different temperatures, pressures, and densities, material functions—the shear rate dependence of viscosity, first and second normal stress coefficients—present *shear thinning* phenomena. At extreme shear rates, specific behavior of *shear dilatancy* is observed in the variations of non-equilibrium thermodynamic states. More importantly, viscoelastic material functions of oscillatory shear flows—storage and loss moduli, and phase angle—can be obtained while two significant corroborated manifestations are that the *n*-hexadecane fluid undoubtedly possesses *linear viscoelasticity* and *thermorheological simplicity*. Viscoelastic spectra, the frequency dependence of storage and loss moduli, determine the phase of the fluid: a solid-like state, liquid-like state, and gel-like state. Furthermore, nano-extrusion flows of linear short polyethylene chains that were uniformly extruded by a constant-speed piston into surrounding vacuum from a reservoir through an abrupt contraction nozzle were built.

Since the length of a molecular chain is larger than the nozzle diameter, we are interested in understanding how a molecular chain flows through the nozzle region. Molecular motions are explored during contraction flow while the velocity and temperature profiles in the nozzle region are presented. Similar to capillary rheometer, the relationship between the apparent shear viscosity and shear rate for the isothermal nozzle region emerges obviously both important characteristics—*first-Newtonian plateau* and *shear thinning slope*.



## 誌謝

終於結束長達八年的碩博生涯。感謝口試委員—交通大學張豐志教授、林宏洲教授，以及東海大學王曄教授，在口試過程給予諸多寶貴意見。感謝指導老師—許千樹教授、吳建興教授，以及清華大學張榮語教授。諸位不吝提攜晚輩，令人倍感溫馨。尤其是張教授，總是在關鍵時刻耳提面命，並且給予諸多協助，令我得以無後顧之憂，在此獻上我最誠摯的謝意。

另外，感謝科盛科技公司眾多傑出學長—楊文禮、許嘉翔、蔡銘宏、楊文賢與黃招財，在本人最艱困的時刻，給予支持、鼓勵。感謝 WuWu 小姐近一年來，不求回報地協助本人修改投稿的論文，若沒有她，我的畢業之路恐怕會更加艱辛。感謝在交大與清大，許多曾經幫助過我的同儕，在此無法逐一系列名，懇請見諒。

最後，謹將此論文獻給我最愛的雙親、妹妹與 Funny，感謝你們不辭辛勞地陪我度過漫長的求學生涯，與我一同跨越起點與終點。

謝天！

曾煥鋁

民國九十七年謹啟於新竹交通大學

# 目 錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
誌 謝.....	IV
目 錄.....	V
表目錄.....	IX
圖目錄.....	XI
符號與縮寫說明 .....	XX
Roman Uppercase.....	XX
Roman Lowercase.....	XXI
Greek Uppercase.....	XXII
Greek Lowercase .....	XXII
Superscript .....	XXIII
Subscript.....	XXIII
Operator .....	XXIII
Abbreviations.....	XXIII
第 1 章 緒論.....	1
第 2 章 研究背景 .....	4
2.1 電腦計算科學之概括 .....	4
2.2 分子動力學模擬之發展.....	7
2.2.1 簡單分子系統.....	8
2.2.2 複雜分子系統.....	9
2.2.3 簡單分子流動 .....	12
2.2.4 複雜流體流動 .....	13
2.2.5 複雜流場系統 .....	15
2.2.6 分子機械模擬 .....	19
2.3 非平衡態分子動力學模擬於流變性質之預測.....	20
第 3 章 分子模式與勢能.....	23
3.1 分子鏈勢能模式.....	23
3.1.1 Model A .....	25
3.1.2 Model B .....	26

---

3.2	金屬原子勢能.....	27
3.2.1	Lennard-Jones 勢能.....	27
3.2.2	Morse 勢能.....	28
3.2.3	Tight-Binding 勢能.....	28
3.3	異種原子間 Lennard-Jones 模式.....	29
3.4	截斷 Lennard-Jones 勢能模式.....	30
第 4 章	模擬方法與性質.....	31
4.1	SLLOD 運動方程式.....	32
4.1.1	NVT-NEMD 系統.....	32
4.1.2	NPT-NEMD 系統.....	33
4.2	邊界條件.....	34
4.2.1	週期邊界條件.....	34
4.2.2	滑動塊狀週期邊界條件.....	37
4.3	數值方法.....	38
4.3.1	Euler 演算法.....	38
4.3.2	Verlet 演算法.....	39
4.3.3	Leap Frog 演算法.....	39
4.3.4	Velocity Verlet 演算法.....	39
4.3.5	Beeman 演算法.....	40
4.3.6	Gear Predict-Corrector 演算法.....	40
4.4	基本性質.....	42
4.4.1	溫度.....	42
4.4.2	應力張量與壓力.....	42
4.4.3	黏度、第一與第二正向應力係數.....	43
4.4.4	黏彈性性質.....	43
第 5 章	分子勢能模式之比較.....	45
5.1	熱力學性質.....	45
5.1.1	氣化熱.....	45
5.1.2	氣液兩相共存圖.....	47
5.2	流變學性質.....	50
5.2.1	NVT-NEMD 模擬系統.....	51
5.2.2	NPT-NEMD 模擬系統.....	55
第 6 章	穩態剪切流動.....	58

---

6.1	熱力學狀態對剪切率之變化	58
6.1.1	溫度效應	59
6.1.2	壓力效應	61
6.1.3	密度效應	63
6.2	黏度對剪切率之變化	66
6.2.1	溫度效應	67
6.2.2	壓力效應	72
6.2.3	密度效應	76
6.3	正向應力差與係數對剪切率之變化	80
6.3.1	溫度效應	80
6.3.2	壓力效應	85
6.3.3	密度效應	88
6.4	非平衡熱力學狀態曲線之特徵化	92
6.4.1	非平衡熱力學狀態之特徵值	95
6.4.2	溫度不變性之特徵曲線	96
6.4.3	壓力不變性之特徵曲線	98
6.4.4	密度不變性之特徵曲線	101
6.5	分子間徑向分佈函數	104
6.5.1	剪切率效應	104
6.5.2	溫度、壓力與密度效應	107
第 7 章	簡諧震盪流動	109
7.1	速度分佈與相位角	112
7.2	儲存與損失模數	116
7.3	線性黏彈性	118
7.3.1	Lissajous 橢圓	118
7.3.2	應變振幅之無關性	121
7.4	溫度相依性	123
7.4.1	線性黏彈性之變化	124
7.4.2	黏彈性頻譜之變化	127
7.5	熱流變簡單性	132
7.5.1	鬆弛模數之特徵曲線	132
7.5.2	Arrhenius 流動活化能	135
第 8 章	奈米擠出流動	137

---

8.1	擠出系統說明 .....	139
8.2	流動現象 .....	141
8.2.1	固定擠出速度 .....	141
8.2.2	不同擠出速度 .....	144
8.3	分子鏈變形歷程 .....	147
8.3.1	分子鏈的尺度變化 .....	149
8.3.2	分子鏈的順向性變化 .....	153
8.4	噴嘴內速度與溫度分佈 .....	158
8.4.1	速度分佈 .....	158
8.4.2	溫度分佈 .....	160
8.5	噴嘴內剪切漸稀現象 .....	161
8.5.1	速度分佈與邊界滑動速度 .....	161
8.5.2	黏度對剪切率之關係 .....	162
第 9 章	結論 .....	165
參考文獻	.....	167
附 錄	.....	191
附錄 1:	分子鏈勢能之作用力推演 .....	191
附錄 2:	Tight-Binding 勢能之作用力推演 .....	204
附錄 3:	證明 Lissajous 橢圓 .....	207
作者簡歷	.....	208
著作目錄	.....	209
Journal Papers	.....	209
Conference Papers	.....	210

---



# 表目錄

表 3-1 Models A and B 的分子共價鍵作用力勢能模式.....	26
表 3-2 Models A and B 的 Lennard-Jones 作用力勢能模式 .....	26
表 3-3 不同金屬原子的 Lennard-Jones 勢能之參數[104].....	27
表 3-4 不同金屬原子的 Morse 勢能之參數[105,106].....	28
表 3-5 不同金屬原子的 Tight-Binding 勢能之參數[107] .....	29
表 4-1 Gear Predictor-Corrector 演算法參數表， $q$ 代表階數[67,110] .....	41
表 5-1 不同的勢能 Models A and B 對比較汽化熱 $\Delta H_v$ 預測在相關 MD 文獻[5]與實驗值[120]之比較.....	47
表 5-2 勢能 Models A 與 B 在狀態點為 477.6 K 與 $0.896 \text{ g/cm}^3$ 下之流 變性質.....	54
表 5-3 密度從 $0.896 \text{ g/cm}^3$ 降到 $0.842 \text{ g/cm}^3$ 下，不同模擬系統的尺度 .....	55
表 6-1 NPT-NEMD 系統在固定壓力(250 MPa)下，各樣的流變性質對 溫度之關係.....	69
表 6-2 NPT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)下，各樣的流變性質對壓 力之關係.....	73
表 6-3 NVT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)下，各樣的流變性質對密 度之關係.....	77
表 6-4 NPT-NEMD 系統在固定壓力(250 MPa)下，Power-Law model 的指數 $k$ 、 $\alpha$ 與 $\beta$ 對溫度之關係， $\eta \propto \dot{\gamma}^{-k}$ 、 $\psi_1 \propto \dot{\gamma}^{-\alpha}$ 與 $-\psi_2 \propto \dot{\gamma}^{-\beta}$ .....	81
表 6-5 NPT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)下，Power-Law model 的 指數 $k$ 、 $\alpha$ 與 $\beta$ 對壓力之關係， $\eta \propto \dot{\gamma}^{-k}$ 、 $\psi_1 \propto \dot{\gamma}^{-\alpha}$ 與 $-\psi_2 \propto \dot{\gamma}^{-\beta}$ .....	86
表 6-6 NVT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)下，Power-Law model 的	

---

指數 $k$ 、 $\alpha$ 與 $\beta$ 對密度之關係， $\eta \propto \dot{\gamma}^{-k}$ 、 $\psi_1 \propto \dot{\gamma}^{-\alpha}$ 與 $-\psi_2 \propto \dot{\gamma}^{-\beta}$ .....	90
表 6-7 NPT-NEMD 系統在固定壓力(250 MPa)下，非平衡熱力學狀態曲線的特徵值對溫度之關係 .....	97
表 6-8 NPT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)下，非平衡熱力學狀態曲線的特徵值對壓力之關係 .....	99
表 6-9 NVT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)下，非平衡熱力學狀態曲線的特徵值對密度之關係 .....	102
表 7-1 在參考溫度 400 K 下，不同溫度之移動因子 .....	134



# 圖目錄

圖 2-1 多尺度階層計算說明圖 .....	4
圖 2-2 耦合連續力學與分子動力學之計算區域說明圖 .....	5
圖 2-3 美國太空總署 NASA Langley 研究中心定義廣義科學計算之說明圖[33].....	6
圖 2-4 液柱斷離過程[39] .....	8
圖 2-5 擴大系統尺寸，液柱斷離過程[40] .....	9
圖 2-6 單條高分子鏈在真空冷卻下之結晶過程[45] .....	10
圖 2-7 數條高分子鏈在單軸拉伸過程之結晶過程[47] .....	10
圖 2-8 分子動力學模擬溶液中蛋白質之摺疊情形[48] .....	11
圖 2-9 分子動力學模擬 DNA 分子之雙股螺旋穩態結構[32] .....	11
圖 2-10 奈米孔道流動與速度分佈[49] .....	12
圖 2-11 奈米驅動孔穴流之速度向量與流線[51] .....	12
圖 2-12 穩態剪切流動之邊界滑動現象[52] .....	13
圖 2-13 <i>n</i> -hexadecane 分子於剪切流場[53] .....	14
圖 2-14 以正弦函數排列为粗糙度之牆面於剪切流場[55] .....	14
圖 2-15 短鏈高分子於剪切流場之排向行為[18] .....	15
圖 2-16 分子動力學模擬 Reentrant corner 流動[58] .....	16
圖 2-17 分子動力學模擬於奈米收縮膨脹管之流場， <i>g</i> 為驅動力[59] .....	16
圖 2-18 奈米噴嘴連續式之噴流系統[60] .....	17
圖 2-19 奈米噴嘴連續式之噴流系統：(左圖) 真空系統；(右圖) 高密度的氮分子系統[61].....	17

圖 2-20 水分子之對向式奈米噴流[62] .....	18
圖 2-21 Nanorex 的分子馬達之模擬[63] .....	19
圖 2-22 Nanorex 的分子齒輪之模擬[63] .....	19
圖 2-23 氫氣體在高剪切率下，黏度對剪切率之關係[1] .....	21
圖 3-1 分子鏈的單元原子模式 .....	24
圖 4-1 二維週期性邊界示意圖 .....	35
圖 4-2 一維週期性邊界示意圖 .....	35
圖 4-3 當 $r_{ij} < L/2$ ，維最小鏡像法則示意圖 .....	36
圖 4-4 當 $r_{ij} > L/2$ ，維最小鏡像法則示意圖 .....	37
圖 4-5 滑動塊狀週期邊界條件示意圖 .....	37
圖 5-1 不同的勢能 Models A and B 對氣化熱 $\Delta H_v$ 隨時間變化在兩個狀態點下：(a) state point 1 為 298 K 與 $0.770 \text{ g/cm}^3$ ；(b) state point 2 為 560 K 與 $0.572 \text{ g/cm}^3$ .....	46
圖 5-2 勢能 Model A 對於氣液共存之密度分佈在溫度範圍為 300–600 K 下 .....	48
圖 5-3 勢能 Model B 對於氣液共存之密度分佈在溫度範圍為 350–650 K 下 .....	49
圖 5-4 勢能 Models A 與 B 的溫度對密度之氣液共存相圖對文獻與實驗值比較 .....	49
圖 5-5 剪切流動系統之幾何形狀與尺度 .....	51
圖 5-6 勢能 Models A 與 B 對 $\eta-\dot{\gamma}$ 流動曲線在狀態點為 477.6 K 與 $0.896 \text{ g/cm}^3$ 下；上面的箭頭標示為 critical shear rate .....	53
圖 5-7 在固定條件，477.6 K 與 $\dot{\gamma}=1 \times 10^{12.0} \text{ s}^{-1}$ 下，密度從 $0.896 \text{ g/cm}^3$ 降到 $0.842 \text{ g/cm}^3$ 下，不同系統的尺度之壓力隨時間之變化 .....	56
圖 5-8 在固定條件，477.6 K 與 $\dot{\gamma}=1 \times 10^{12.0} \text{ s}^{-1}$ 下，密度從 $0.896 \text{ g/cm}^3$ 降到 $0.842 \text{ g/cm}^3$ 下，不同系統的尺度之黏度隨時間之變化 .....	56

---

圖 5-9 在固定條件下，400 K 與 $1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ 下，比較 NVT-NEMD and NPT-NEMD 系統的黏度與密度對壓力之關係.....	57
圖 6-1 NPT-NEMD 系統在固定壓力(250 MPa)條件下，密度對溫度之關係在 shear rate 介於 $1 \times 10^{9.5} - 1 \times 10^{12.5} \text{ s}^{-1}$ 之間.....	59
圖 6-2 NPT-NEMD 系統在固定壓力(250 MPa)且不同溫度下，密度對 shear rate 之關係.....	60
圖 6-3 NPT-NEMD 系統在固定壓力(250 MPa)下，degree of shear dilatancy $ m $ 對溫度之關係.....	61
圖 6-4 NPT-NEMD 系統在固定溫度(400 MPa)條件下，密度對壓力之關係在 shear rate 介於 $1 \times 10^{9.5} - 1 \times 10^{12.5} \text{ s}^{-1}$ 之間.....	62
圖 6-5 NPT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)且不同壓力下，密度對 shear rate 之關係.....	62
圖 6-6 NPT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)下，degree of shear dilatancy $ m $ 對壓力之關係.....	63
圖 6-7 NVT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)且不同密度下，壓力對 shear rate 之關係.....	64
圖 6-8 非平衡態系統在固定溫度(400 K)且 shear rate 小於 $1 \times 10^{11.0} \text{ s}^{-1}$ 下，密度對壓力之關係，相對於平衡態曲線.....	65
圖 6-9 NVT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)下，rate of shear dilatancy $n$ 對密度之關係.....	66
圖 6-10 NPT-NEMD 系統在固定壓力(250 MPa)且不同溫度下，黏度對 shear rate 之關係.....	67
圖 6-11 NPT-NEMD 系統在固定壓力(250 MPa)下，rate of shear thinning $ k $ 對溫度之關係.....	69
圖 6-12 Arrhenius 的半對數圖在固定壓力(250 MPa)下，zero-shear rate viscosity 對溫度之關係.....	70
圖 6-13 NPT-NEMD 系統在固定壓力(250 MPa)下，溫度無關的黏度對 shear rate 之特徵曲線.....	71

---

圖 6-14 NPT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)且不同壓力下，黏度對 shear rate 之關係.....	72
圖 6-15 NPT-NEMD 系統在固定壓力(400 K)下，rate of shear thinning $ k $ 對壓力之關係.....	74
圖 6-16 Barus 半對數圖在固定壓力(250 MPa)下，zero-shear rate viscosity 對壓力之關係.....	74
圖 6-17 NPT-NEMD 系統在固定壓力(400 K)下，壓力無關的黏度對 shear rate 之特徵曲線.....	76
圖 6-18 NVT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)且不同密度下，黏度對 shear rate 之關係.....	77
圖 6-19 NVT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)下，rate of shear thinning 對密度之關係.....	79
圖 6-20 NVT-NEMD 系統在固定壓力(400 K)下，密度無關的黏度對 shear rate 之特徵曲線.....	79
圖 6-21 NPT-NEMD 系統在固定壓力(250 MPa)且不同溫度下，第一正向應力差與係數對 shear rate 之關係.....	81
圖 6-22 NPT-NEMD 系統在固定壓力(250 MPa)且不同溫度下，第二正向應力差與係數對 shear rate 之關係.....	82
圖 6-23 NPT-NEMD 系統在固定壓力(250 MPa)且不同溫度下，正向應力係數比對 shear rate 之關係.....	83
圖 6-24 NPT-NEMD 系統在固定壓力(250 MPa)下，對於 $\eta \propto \dot{\gamma}^{-k}$ 、 $\psi_1 \propto \dot{\gamma}^{-\alpha}$ 與 $-\psi_2 \propto \dot{\gamma}^{-\beta}$ ，rate of shear thinning 對溫度之關係.....	84
圖 6-25 NPT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)且不同壓力下，第一正向應力差與係數對 shear rate 之關係.....	85
圖 6-26 NPT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)且不同壓力下，第二正向應力差與係數對 shear rate 之關係.....	86
圖 6-27 NPT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)且不同壓力下，正向應力係數比 $-\psi_2/\psi_1$ 對 shear rate 之關係.....	87



圖 6-28 NPT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)下，對於 $\eta \propto \dot{\gamma}^{-k}$ 、 $\psi_1 \propto \dot{\gamma}^{-\alpha}$ 與 $-\psi_2 \propto \dot{\gamma}^{-\beta}$ ，rate of shear thinning 對溫度之關係.....	88
圖 6-29 NVT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)且不同密度下，第一正向應力差與係數對 shear rate 之關係.....	89
圖 6-30 NVT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)且不同密度下，第二正向應力差與係數對 shear rate 之關係.....	90
圖 6-31 NVT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)且不同密度下，正向應力係數比對 shear rate 之關係.....	91
圖 6-32 NPT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)下，對於 $\eta \propto \dot{\gamma}^{-k}$ 、 $\psi_1 \propto \dot{\gamma}^{-\alpha}$ 與 $-\psi_2 \propto \dot{\gamma}^{-\beta}$ ，rate of shear thinning 對密度之關係.....	91
圖 6-33 NPT-NEMD 系統在固定壓力(250 MPa)下， $\rho/\rho_m$ 對 $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_m$ 之特徵曲線.....	97
圖 6-34 NPT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)下， $\rho/\rho_m$ 對 $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_m$ 之特徵曲線.....	100
圖 6-35 NPT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)且參考壓力(250 MPa)下， $\rho/\rho_m$ 對 $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_p$ 之特徵曲線.....	100
圖 6-36 NVT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)下， $P/P_m$ 對 $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_m$ 之特徵曲線.....	103
圖 6-37 NPT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)且參考密度(0.8 g/cm <sup>3</sup> )下， $P/P_m$ 對 $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_p$ 之特徵曲線.....	103
圖 6-38 NPT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)與壓力(250 MPa)下，RDF 曲線介於 $1 \times 10^{9.0} - 1 \times 10^{12.0} \text{ s}^{-1}$ 之間.....	106
圖 6-39 NVT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)與密度(0.8 g/cm <sup>3</sup> )下，RDF 曲線介於 $1 \times 10^{9.0} - 1 \times 10^{12.0} \text{ s}^{-1}$ 之間.....	106
圖 6-40 NPT-NEMD 系統在固定壓力(250 MPa)且剪切率( $1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ )下，RDF 曲線在溫度範圍，300~500 K.....	107
圖 6-41 NPT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)與剪切率( $1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ )下，RDF 曲線在壓力範圍，50~1000 MPa.....	108

圖 6-42 NVT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)與剪切率( $1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ )下，RDF 曲線在密度範圍， $0.7 \sim 0.9 \text{ g/cm}^3$ .....	108
圖 7-1 簡諧震盪剪切流動系統之幾何與尺度 .....	112
圖 7-2 在不同高度下，在時間 5 ps 內簡諧震盪剪切流動之速度分佈變化.....	114
圖 7-3 在不同高度下，在一個週期 $2\pi$ 內簡諧震盪剪切流動之速度分佈變化.....	114
圖 7-4 在不同週期下，簡諧震盪剪切流動之速度分佈 .....	115
圖 7-5 在一個週期 $2\pi$ 內， $\tau_{yx}$ 與 $\dot{\gamma}$ 週期波之間相位移動，相位角為 $54.9^\circ$ .....	116
圖 7-6 標準差均方根 $\bar{\varepsilon}(\delta_m)$ 與震幅比 $G_d$ 對相位角 $\delta$ 關係.....	118
圖 7-79 在固定條件，477.6 K， $0.896 \text{ g/cm}^3$ 與 $6.28 \times 10^{11} \text{ rad/sec}$ ， $\tau_{yx}$ 對 $\dot{\gamma}$ 之 loop 於不同應變震幅下：(a) 0.6；(b) 0.4；(c) 0.2；(d) 0.1；(e) 0.05；(f) 0.01；(g) 0.005；(h) 0.001 .....	120
圖 7-8 在固定條件，477.6 K， $0.896 \text{ g/cm}^3$ 與 $6.28 \times 10^{11} \text{ rad/sec}$ ， $G'$ 與 $G''$ 對 $\gamma_0$ 之關係.....	121
圖 7-9 Oscillatory NVT-NEMD 與 oscillatory NPT-NEMD 系統之固定條件下，400 K 與 $6.28 \times 10^{11} \text{ rad/sec}$ ，密度對壓力之關係 .....	124
圖 7-10 oscillatory NPT-NEMD 系統在固定條下，250 MPa 與 $6.28 \times 10^{11} \text{ rad/sec}$ ， $G'$ 與 $G''$ 對 $\gamma_0$ 之關係對於不同溫度下：(a) 300 K，(b) 400 K 與(c) 300 K .....	125
圖 7-11 Oscillatory NPT-NEMD 系統在固定條件，250 MPa 與 $6.28 \times 10^{11} \text{ rad/sec}$ ， $\tau_{yx}$ 對 $\dot{\gamma}$ loop 於不同溫度下：(a) 300 K，(b) 400 K，與(c) 300 K .....	126
圖 7-12 Oscillatory NPT-NEMD 系統在固定條件，250 MPa 與 $6.28 \times 10^{11} \text{ rad/sec}$ ，相位角對溫度 $\dot{\gamma}$ 之關係.....	127
圖 7-13 Oscillatory NPT-NEMD 系統在固定壓力條件(250 MPa)且應變震幅為 0.05， $G'$ 與 $G''$ 對 $\omega$ 之關係於不同溫度下：(a) 250 K，(b) 300	



K, (c) 350 K, (d) 400 K, (e) 450 K 與(f) 500 K .....	128
圖 7-14 Oscillatory NPT-NEMD 系統在固定壓力條件(250 MPa)且應變震幅為 0.05, $G'$ 對 $\omega$ 之關係對於不同溫度 .....	130
圖 7-15 Oscillatory NPT-NEMD 系統在固定壓力條件(250 MPa)且應變震幅為 0.05, $G''$ 對 $\omega$ 之關係對於不同溫度 .....	131
圖 7-16 Oscillatory NPT-NEMD 系統在固定壓力條件(250 MPa)且應變震幅為 0.05, Power-Law model 的指數( $G' \propto \omega^\alpha$ and $G'' \propto \omega^\beta$ )對溫度之關係 .....	131
圖 7-17 Oscillatory NPT-NEMD 系統在固定壓力條件(250 MPa)且應變震幅為 0.05, 密度對頻率之關係對於不同溫度之; 實點為平衡態密度, 實線為 Least squared method 之擬合線 .....	133
圖 7-18 針對 Oscillatory NPT-NEMD 系統, 在參考溫度 400 K、固定壓力 250 MPa 和應變震幅為 0.05 下, 鬆弛模數 $G$ 對時間 $1/a_T\omega$ 之特徵曲線 .....	135
圖 7-19 Arrhenius 的半對數圖在固定壓力(250 MPa)下, shift factor 對溫度倒數之關係, 斜率為 0.844 .....	136
圖 8-1 擠出流動系統之幾何形狀與尺度說明 .....	139
圖 8-2 在初始平衡階段, 儲存槽內(a)溫度與(b)壓力隨時間變化...141	
圖 8-3 固定擠出速度為 86.4 m/s, 擠出過程在不同時間下整體流體之瞬照圖: (a) 10 ps; (b) 30 ps; (c) 50 ps; (d) 70 ps; (e) 80 ps; (f) 90 ps; (g) 100 ps and (g) 116 ps .....	142
圖 8-4 固定擠出速度為 86.4 m/s, 擠出過程在不同時間下局部分子鏈之瞬照圖: (a) 10 ps; (b) 30 ps; (c) 50 ps; (d) 70 ps; (e) 80 ps; (f) 90 ps; (g) 100 ps; (g) 116 ps.....	143
圖 8-5 當活塞停止時, 不同擠出速度下, 流體之瞬照圖: (a) 10.8 m/sec at 928 ps; (b) 21.6 m/sec at 464 ps; (c) 43.2 m/sec at 232 ps; (d) 86.4 m/sec at 116 ps .....	144
圖 8-6 儲存槽內流體之溫度輪廓圖 .....	145

圖 8-7 當活塞停止時，不同擠出速度下，流體之溫度輪廓圖：(a) 10.8 m/sec at 928 ps；(b) 21.6 m/sec at 464 ps；(c) 43.2 m/sec at 232 ps；(d) 86.4 m/sec at 116 ps.....	146
圖 8-8 當活塞移動 10.11 nm 時停止，不同擠出速度下，分子鏈的(a) 鏈長與(b)鏈角機率密度分佈.....	147
圖 8-9 不同擠出速度下，分子鏈的雙面角機率密度分佈.....	148
圖 8-10 流體的 trans conformation 之百分比對擠出速度之關係.....	148
圖 8-11 初始狀態下，在儲存槽內平方的迴旋半徑之變化.....	149
圖 8-12 在儲存槽內，不同擠出速度下， $x$ 方向平方的迴旋半徑 $Rg_x^2$ 之變化.....	150
圖 8-13 在儲存槽內，不同擠出速度下， $z$ 方向平方的迴旋半徑 $Rg_z^2$ 之變化.....	151
圖 8-14 在噴嘴內，不同擠出速度下， $x$ 方向平方的迴旋半徑 $Rg_x^2$ 之變化.....	151
圖 8-15 在噴嘴內，不同擠出速度下， $z$ 方向平方的迴旋半徑 $Rg_z^2$ 之變化.....	152
圖 8-16 在出噴嘴外的環境下，不同擠出速度下， $x$ 方向平方的迴旋半徑 $Rg_x^2$ 之變化.....	152
圖 8-17 在出噴嘴外的環境下，不同擠出速度下， $z$ 方向平方的迴旋半徑 $Rg_z^2$ 之變化.....	153
圖 8-18 在儲存槽內，不同擠出速度下， $x$ 方向的分子順向 $S_x$ 之變化.....	154
圖 8-19 在儲存槽內，不同擠出速度下， $z$ 方向的分子順向 $S_z$ 之變化.....	155
圖 8-20 在噴嘴內，不同擠出速度下， $x$ 方向的分子順向 $S_x$ 之變化.....	155
圖 8-21 在噴嘴內，不同擠出速度下， $z$ 方向的分子順向 $S_z$ 之變化.....	156

---

圖 8-22 在出噴嘴外的環境下，不同擠出速度下， $x$ 方向的分子順向 $S_x$ 之變化.....	156
圖 8-23 在出噴嘴外的環境下，不同擠出速度下， $z$ 方向的分子順向 $S_z$ 之變化.....	157
圖 8-24 不同擠出速度下，噴嘴內流體的密度變化.....	158
圖 8-25 不同擠出速度下，流體在噴嘴內的速度分佈.....	159
圖 8-26 不同擠出速度下，流體在噴嘴內的溫度分佈.....	160
圖 8-27 不同擠出速度下，流體在噴嘴內為恆溫 400 K 下之速度分佈.....	161
圖 8-28 恆溫 400 K 下，噴嘴內區域的邊界滑動速度對擠出速度之關係.....	162
圖 8-29 恆溫 400 K 下，噴嘴內平均剪切應力對擠出速度之關係.....	163
圖 8-30 恆溫 400 K 下，噴嘴內滑動剪切率與擠出速度之關係.....	164
圖 8-31 恆溫 400 K 下，噴嘴內 $xz$ 方向的表觀黏度對滑動剪切率之關係.....	164

# 符號與縮寫說明

## Roman Uppercase

$A$	Parameter of Tight-Binding potential
$A_k$	Constant of proportionality
$C_1, C_2$	Fitting parameters for critical point
$D$	Cohesion energy of Morse potential
$D_n$	Diameter of nozzle
$D_e$	Diameter of extrudate
$E_a$	Activation energy of flow
$E_{TB}$	Cohesion energy of Tight-Binding potential
$E_b^i$	Born-Mayer energy of Tight-Binding potential
$E_r^i$	Repulsive energy of Tight-Binding potential
$G$	Relaxation modulus
$G', G''$	Storage and loss moduli
$G_d$	Amplitude ratio
$H_{\text{gas}}, H_{\text{liquid}}$	Enthalpy of gas, enthalpy of liquid
$L_x, L_y, L_z$	System lengths for three directions
$M$	Molecular weight
$N_1, N_2$	First and second normal stress differences
$N_s$	Number of samples
$P$	Pressure
$P_{\text{set}}$	Set Pressure
$Q_p$	Damping constant
$R_g^2$	Squared radius of gyration
$R_{g\alpha}^2$	Squared radius of gyration of the $\alpha$ -axis
$R$	Gas constant
$S$	Parameter of molecular orientation
$S_\alpha$	Parameter of molecular orientation of the $\alpha$ -axis
$T$	Temperature
$T_c$	Critical temperature
$T_{\text{set}}$	Set temperature
$T_0$	Reference temperature
$V$	Volume
$V_{\text{liquid}}$	Volume at liquid phase
$V_{c1}, V_{c2}$	First, second critical velocities

---

$V_{\text{slip}}$	Slip velocity
$V_x$	$x$ component of velocity vector
$V_0$	Maximum wall velocity of shear flow, $\omega\gamma_0 h$
$U_{\text{liquid}}(\text{inter})$	Inter-molecular potential at liquid phase
$U_{\text{LJ}}$	Lennard-Jonse potential
$U_s$	Bond stretching potential
$U_b$	Bond bending potential
$U_t$	Torsion potential
$U_{\text{Morse}}$	Morse potential
$X_s$	A available variable, $X_s = \sin(\omega t_s + \delta_m)$

## Roman Lowercase

$a_T$	Horizontal shift factor
$a_R$	Reference shift factor
$\mathbf{a}$	Acceleration vector
$b_T$	Vertical shift factor
$c_0, c_1, c_2, c_3, c_4, c_5$	Parameters of torsion potential
$d$	thickness of the liquid-vapor interface
$\mathbf{e}$	Unit vector of end-to-end vector of molecular chain
$\mathbf{e}_x$	Unit vector of $x$ axis
$\mathbf{f}$	Force vector
$f_{ij}$	the force imposed on atom $i$ due to atom $j$
$h$	Height of shear flow system/Height of nozzle of extrusion flow
$k$	Exponent of Power law model
$k_B$	Boltzmann's constant
$k_l$	Parameter of stretching potential
$k_\theta, k'_\theta$	Parameters of bending potential;
$l_0$	Equilibrium stretching length
$l_i$	$i$ -th stretching length
$n$	Exponent of Power law model
$p$	Parameter of Tight-Binding potential
$\mathbf{p}$	Momentum vector
$q$	Parameter of Tight-Binding potential/Order of gear algorithm
$r_0$	Equilibrium distance of Morse potential
$\mathbf{r}$	Position vector
$r_{ij}$	The distance between atoms $i$ and $j$
$s$	Index of sample

---

$t$	Time
$\mathbf{v}$	Velocity vector
$z_0$	position of Gibbs' dividing surface

### Greek Uppercase

$\Delta H_v$	Heat of vapor
$\Delta \mathbf{R}$	Difference of acceleration for Gear algorithm
$\Delta t$	Size of time step

### Greek Lowercase

$\alpha$	Elastic modulus of Morse potential
$\beta$	Ising-type critical exponent
$\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5$	Parameters of Gear algorithm
$\gamma$	Shear strain
$\gamma_0$	Strain amplitude
$\dot{\gamma}$	Shear rate
$\dot{\gamma}_0$	Shear rate amplitude
$\dot{\gamma}_m$	Molecular shear rate
$\dot{\gamma}_p$	Particular shear rate
$\dot{\gamma}_s$	Slip shear rate
$\delta$	Phase angle
$\varepsilon$	Anderson parameter of control pressures
$\varepsilon_{ij}$	Energy parameter of Lennard-Jonse potential
$\varepsilon_{CH_2-Au}$	the energy parameter between the CH <sub>2</sub> groups and Au atoms
$\eta$	Shear viscosity
$\eta_a$	Apparent viscosity
$\eta_0$	Zero-shear-rate viscosity
$\eta_\infty$	Very high shear rate viscosity
$\theta$	Bending angle
$\theta_0$	Equilibrium bending angle
$\lambda$	Characteristic time of Cross model
$\xi$	Gaussian parameter of control temperature
$\varsigma$	Parameter of Tight-Binding potential
$\rho$	Density
$\rho_0$	Equilibrium density
$\rho_v, \rho_l$	Vapor density, liquid density
$\sigma_{ij}$	Length parameter of Lennard-Jonse potential

$\sigma_{CH_2-Au}$	Length parameter between the CH <sub>2</sub> groups and Au atoms
$\tau_{yx}^{LS}$	Shear stress for Least squares method
$\tau_0$	Stress amplitude
$\tau_R$	Relaxation time
$\phi_i$	Torsion angle
$\psi_1, \psi_2$	First and second normal stress coefficients
$\Psi_\alpha$	Angle between end-to-end vector and $\alpha$ axis
$\omega$	Frequency of oscillatory shear flow

### Superscript

$\alpha, \beta, k, m, n$	Exponents of power law model
$n_s$	Exponents of Cross model

### Subscript

$x, y, z$	Cartesian coordinate
$i, j$	$i, j$ -th particle
$\alpha, \beta$	Range over $x, y, z$

### Operator

$\dot{\mathbf{p}}$	1 <sup>st</sup> time derivatives of momentum vector
$\dot{\mathbf{r}}$	1 <sup>st</sup> time derivatives of position vector
$\mathbf{r}'' , \mathbf{r}''' , \mathbf{r}^{IV} , \mathbf{r}^{VI}$	2 <sup>nd</sup> , 3 <sup>rd</sup> , 4 <sup>th</sup> , 5 <sup>th</sup> time derivatives of position vector
$\langle \rangle$	Time average

### Abbreviations

AFM	Atomic Force Microscope
Ar	Argon
Bio-MEMS	Bio-Micro Electro Mechanical Systems
BD	Brownian Dynamics simulation
DNA	Deoxyribonucleic acid
DPD	Dissipative Particle Dynamics simulation
EAM	Embedded Atom Method model
LJ	Lennard-Jones potential
LS	Least Squared method

---

FENE	Finitely Extensible Non-linear Elastic potential
MC	Monte Carlo simulation
MD	Molecular Dynamic simulation
MPC	Multiparticle Collision dynamics model
PE	Polyethylene
PBC	Periodic Boundary Condition
PC	Personal Computer
NEMD	Non-equilibrium Molecular Dynamic simulation
NVT	Isobaric-isothermal ensemble/Canonical ensemble
NVT-NEMD	Isochoric-isothermal NEMD simulation
NPT	Isobaric-isothermal ensemble
NPT-NEMD	Isobaric-isothermal NEMD simulation
RB	Ryckaert and Bellemans potential model
RDF	Radial Distribution Function
Re	Reynold number
SAOS	Small Strain Amplitude Oscillatory Shear flows
TB	Tight Binding model
TraPPE	Transferable potential for phase equilibria
UA	United Atom model
vdW	van der Waals force
WCA	Weeks-Chandler-Anderson potential

