

第1章 緒論

當處理分子或奈米尺度的流體問題時，使用傳統的Navier-Stock理論來近似去預測，其結果將變得不確定性(inadequate)與不可預測性(unpredictable)。因此，為了解如此分子層級的現象，這些問題應該被重新思考(reconsider)與定義(redefine)。分子動力學模擬(molecular dynamics simulation, MD)藉由牛頓運動方程式(Newton's equation of motion)來描述分子運動之模擬技術。近年電腦計算能力的大幅進展，MD在學術(academic)與工業界(industrial)上，已被認為瞭解分子行為的最有效的方法，可以廣泛地應在用材料科學、生物分子、分子工程與奈米流體力學之領域上。對於瞭解非平衡態熱力學與流變學之性質，非平衡態分子動力學(non-equilibrium molecular dynamics, NEMD)可以扮演一個在微觀的分子作用與巨觀的行為之間很重要的角色，特別對於奈米潤滑程序(nano lubrication process)的應用。

很多 NEMD 研究證實，過去在巨觀上認為簡單流體是屬於牛頓流體，然而在微觀尺度下，簡單流體卻會有流變現象出現，例如剪切漸稀特徵(shear thinning characteristic)，正向應力效應(normal stress effect)以及黏彈性行為(viscoelastic behavior)。並且探討多樣的流體之種類與結構對流變性質與行為之影響。目前為止，統計 NEMD 研究的流體包含有簡單的氬流體(Argon fluid)[1,2]，到相對地複雜流體有烷類(*n*-alkane)[3-12]、醇類(alcohol)[13]、酮類(ketone)[14] 與水分子[15]，甚至融熔高分子(polymer melt)[16-22]以及融熔的鹽類 molten alkali halides.[23]。更複雜性的流體，高分子摻合與混合溶液(polymeric blending and mixture solutions)[24-28] 也開始有研究出現。

從基本流變學可知，流體的材料性質，包含黏度、第一與第二正向應力係數，會受到系統的溫度，壓力與密度，及分子結構所影響。但是 NEMD 研究在對於溫度，壓力與密度效應之討論相對地少很多。值得注意的，NEMD 模擬幾乎都針對剪切流動與拉身流動系統

(shear and elongation flows)，對於討論流體的黏彈性質之簡諧震盪剪切系統(oscillatory shear flow)是很少見的。

實際上，流變的實驗與理論之進行，都是在固定溫度與壓力的條件(isobaric isothermal condition)下。但是目前的 NEMD 的研究大多都是侷限於固定溫度與體積系統(isochoric isothermal system)，固定壓力的 NEMD 模擬方面的討論是比較沒被注意的。更重要的，毛細管流變儀是一般在量測高分子流體之黏度很常用的一種工具，到目前為止，NEMD 模擬的應用上還未出現有這一方面之應用。

因此，本研究的目的是，藉由 NEMD 模擬，包含兩個固定體積與固定壓力系統，在流變性質與行為上的討論，將會有三個流動系統：*n*-hexadecane($C_{16}H_{34}$)分子在穩態的剪切流動(steady state shear flow)與簡諧震盪剪切流動(oscillatory shear flow)系統上，以及短鏈聚乙烯高分子鏈($[CH_2]_{50}$)在奈米擠出流動系統(nano-extrusion flow)。在下面，在**第 6 章**，目前的研究背景以科學計算，廣義地說明模擬技術的使用範疇，且介紹分子動力學之應用及非平衡態分子動力學模擬於流變性質上的研究。**第 3 章**描述分子模式與勢能，包含分子鏈與金屬模式。**第 4 章**介紹與非平衡態分子動力學模擬相關的理論與數值方法。

進入本論文核心，首先在**第 5 章**，以 *n*-hexadecane 分子討論不同的分子鏈勢能對熱力學與流變學性質之影響。接著，在**第 6 章**，關於穩態的剪切流動，分為三個重點，(1) 為探索非平衡態熱力學狀態受到剪切率(shear rate)如何影響；(2) 為瞭解在不同溫度，壓力與密度作用之下，對流變性質的影響為何；(3) 針對非平衡態熱力學狀態會發生一個非線性行為—剪切膨脹(shear dilatancy)，會提出一個其發生原因之解釋，並且我們可以去把非平衡態狀態曲線在不同溫度，壓力與密度之下，正交化為特徵曲線。重要地，對於簡諧震盪剪切流動系統在**第 7 章**，透過動力性質(dynamics properties)，包含儲存與損失模數(storage and loss moduli)，可以找出一個適當的應變震幅(strain amplitude)之範圍，證實 *n*-hexadecane 流體具有線性黏彈性(linear

viscoelasticity)；此外，在不同溫度下，我們確認 *n*-hexadecane 流體會遵守時間-溫度重疊原理(time-temperature superposition)，即表示流體具有熱流變簡單性(thermorheological simplicity)。最後，奈米擠出流動系統在**第8章**，觀察短鏈聚乙烯高分子鏈($[\text{CH}_2]_{50}$)如何通過一個突然縮收噴嘴，並且瞭解在噴嘴內的速度與溫度分佈狀況。由於擠出流動系統相似於毛細管流變儀，我們嘗試去統計噴嘴內的表觀黏度與剪切率(apparent shear viscosity and shear rate)之關係，測試其是否會有牛頓高原(Newtonian plateau)與剪切漸稀(shear thinning)特徵出現。



第 2 章 研究背景

2.1 電腦計算科學之概括

近代電腦計算科學(computational science)，依據時間與尺度(time and scale)可以分為五類：工程設計(engineering design)、有限元素法(finite element method)、介觀模型(meso-scale modeling)、分子力學(molecular mechanics)與量子力學(quantum mechanics)。這些模擬技術在時間與尺度分佈上，可以表示如下圖 2-1 所示：

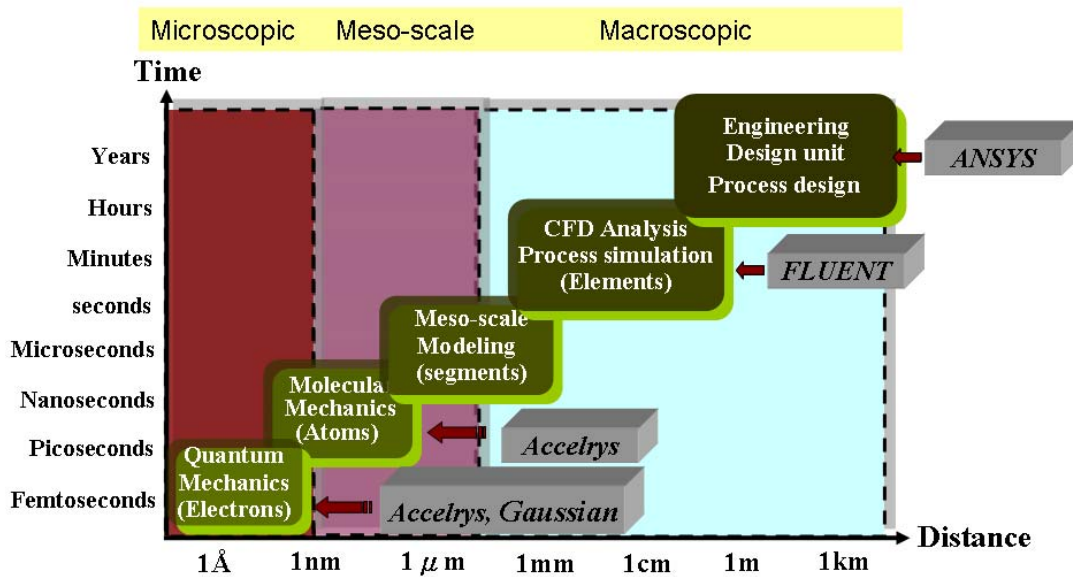


圖 2-1 多尺度階層計算說明圖

由巨觀到微觀的角度(top down)來看，工程設計與有限元素法的商業計算軟體已發展很成熟，例如有 ANSYS[29]與 FLUENT[30]。由微觀到巨觀來看(bottom up)，關於量子力學與分子力學方面的軟體也發展完備了，例如有 Gaussian[31]與 Material studio[32]。然而，在介觀尺度範圍附近，大約為數個奈米到數個微米之間模擬技術正在發展之中，目前比較熱門使用的方法是耗散粒子動力學(dissipative-particle dynamics, DPD)[32]模擬來處理。

最近，對於關於微奈米流體(micro and nano fluids)，科學家以巨觀的計算流體力學(Computational Fluid Dynamics, CFD)與微觀的分子動力學(Molecular Dynamics, MD)模擬，兩項電腦模擬技術為基礎，目的將建構多尺度階層計算(multi-scale hierarchical computations)及多尺度耦合計算(multi-scale Coupling computations)等兩項計算架構，藉由電腦叢組(PC Cluster)之平行化技術(parallel technology)，發展微奈米尺度工程分析的高效能計算架構，進而在數個至數千個奈米尺度微奈米元件的開發上應用。

多尺度階層計算，如上圖 2-1 所示，為以 Top down 研究方式進行，將 CFD 為計算架構主體，運用 MD 預估系統在微奈米尺度上表面張力(surface tension)、滑動邊界條件(slip boundary condition)及本質方程式(constitutive equation)之參數，進而提供給 CFD 計算之用。如此的演算過程，原子或分子的勢能參數由量子力學計算可獲得，給予分子動力學計算出物質的基本物理性質。多尺度階層計算將可運用在數百個微米至數百個奈米之間。

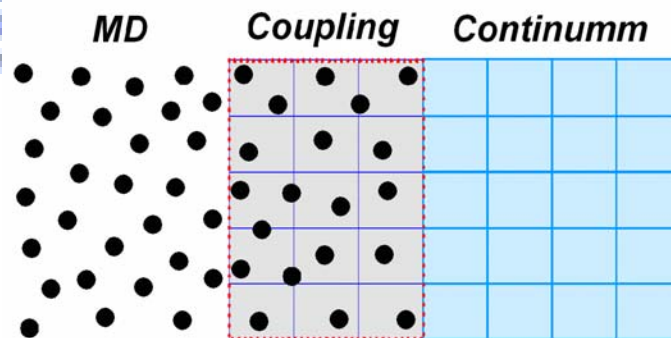


圖 2-2 耦合連續力學與分子動力學之計算區域說明圖

另一方面，有些科學家發展多尺度耦合計算，為耦合 CFD 與 MD 理論計算架構，主要將系統切分為三個計算區域，由上圖 2-2 所示，靠近系統邊界區域為 MD 計算，系統中心部分為 CFD 計算，兩者間的銜接區域為理論耦合計算。利用此演算法，除了可以處理 CFD 無

法預測之微觀的邊界效應區域，因為絕大部分都仰賴比較有效率之 CFD 計算，如此可擴大 MD 系統模擬的尺度極限，並且節省大量的計算時間。

美國國家航空暨太空總署 (National Aeronautics and Space Administration, NASA) 的 Langley 研究中心[33]對於計算材料、奈米技術模型與模擬 (Computational Materials-Nanotechnology and Simulations) 的計算科學分為三個領域，如下圖 2-3 所示：計算力學 (Computational Mechanics)，計算材料 (Computation Materials)，計算化學 (Computational Chemistry)。計算力學在 Macro scale 上以連續體力學為理論基礎；計算材料在 Meso-Micro-Nano scale 的範圍，Meso-Micro scale 的範圍討論有關表面作用、分子排向性、結晶性、分子量、自由體積；在 Micro-Nano scale 的範圍，聚焦在分子構型、鍵角與力場。在計算化學上，瞭解原子、原子核與電子的作用對分子的構型影響。

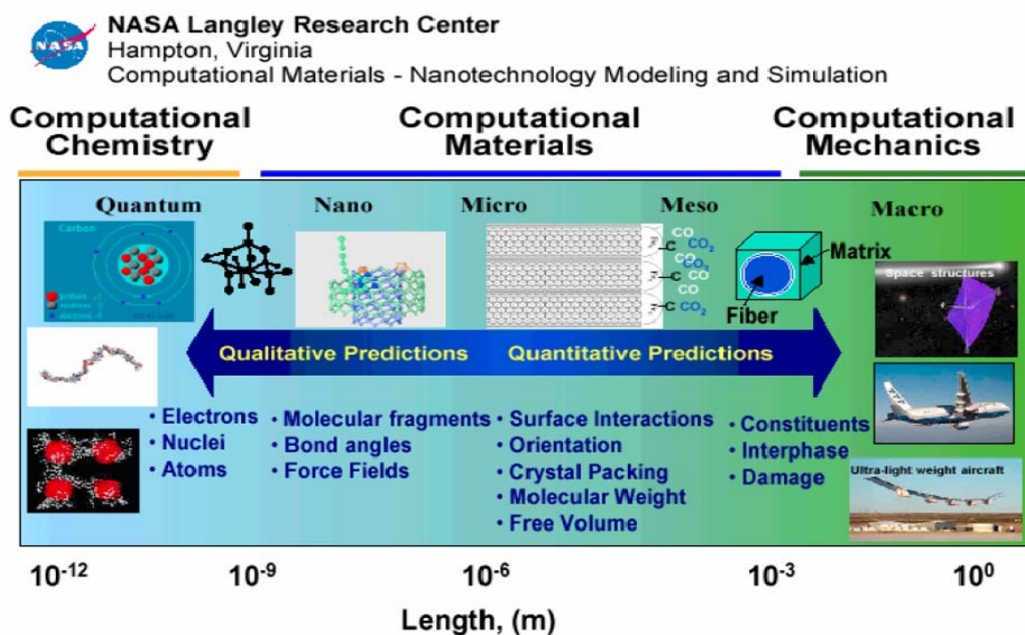


圖 2-3 美國太空總署 NASA Langley 研究中心定義廣義科學計算之說明圖[33]

在計算尺度上分為巨觀 (Macro)、介觀 (Meso)、微觀 (Micro)、奈米 (Nano) 與量子 (Quantum)，如上圖 2-3 所示，清楚地，Macro 為 10^3

m 以上，Meso 介於 10^{-6} ~ 10^{-3} m 之間，Nano 介於 10^{-9} ~ 10^{-6} m 之間，Quantum 屬於 10^{-12} m 以下。很重要地，他們提出一個觀念，在計算的預測(Prediction)上分為『定量』與『定性』兩方面，在尺度上 Micro-scale 以上，Meso-scale 至 Macro-scale 屬於『Quantitative(定量)』的預測，而在 Micro-scale 以下屬於『定性(Qualitative)』上的預測，換言之，在微觀尺度下，評估材料的性質只能定性上的討論，其與或然率(Probability)有相當大的關係，而無法精準進行定量之評估。

2.2 分子動力學模擬之發展

分子動力學模擬，起於 1950 年由 Irving 與 Kirkwood[34]首先提出，以一個勢能函數之模型主導分子間的作用力，透過運動方程式，決定各個分子的位置、速度及加速度，進而求取相應之物理性質及動態特性。在 1957 及 1959 年，由 Alder 和 Wainwright[35,36]成功地模擬了硬球(hard spheres)間作用力，很多重要的簡單流體之微觀行為，皆由他們兩人開始發展。在 1964 年，Rahman[37]應用真實勢能進行液態氬(liquid argon)模擬；且在 1974 年，Rahman 和 Stillinger[38]完成模擬液態水，這是第一個運用分子動力學模擬出真實的物理系統。

對於分子動力學模擬而言，十分仰賴電腦計算能力，由於早期電腦計算量的不足之問題，導致模擬系統被侷限在約為數百的簡單分子，因此，對於比簡單分子較複雜許多的高分子鏈運動之模擬計算，就意味需要更長就的計算時間。如此分子動力學模擬發展相當緩慢。近年來，電腦的計算量及速度之能力都大幅度增加，以致個人電腦、網路以及發展高速平行運算叢組電腦(PC Cluster)已經相當成熟，對於分子模擬系統之粒子數可增加至數十萬個，因此巨大且複雜性的分子，即不再是個難以踏入的問題。在下面，我們將簡單地回顧近 30 年來分子動力學模擬的發展，分為六個方面：『簡單分子』、『複雜分子』、『簡單分子流動』、『複雜分子流動』與『複雜流場系統』，以及『分子機械模擬』。

2.2.1 簡單分子系統

在上面有簡單地介紹分子動力學模擬的發展初期的研究狀況。在中期時，開始嘗試往一些簡單單原子的自然現象去探索。例如在自然下，液滴往往會以球體為最穩定的狀態存在。在 1993 年 Koplik 與 Banavar[39]進行氬(Argon)的液柱之界面斷離(Rupture)的研究，圖 2-4 為液柱斷離形成液滴的過程圖，一開始的液柱逐漸斷離，逐漸調整到一個平衡狀態之後，最後成為一個圓球；這充分表示自然界最穩定的狀態是以球體存在。此外，他們改變不同的液柱半徑，並將液柱斷離的時間與線性理論做比較，可以得到一個不錯的一致性。

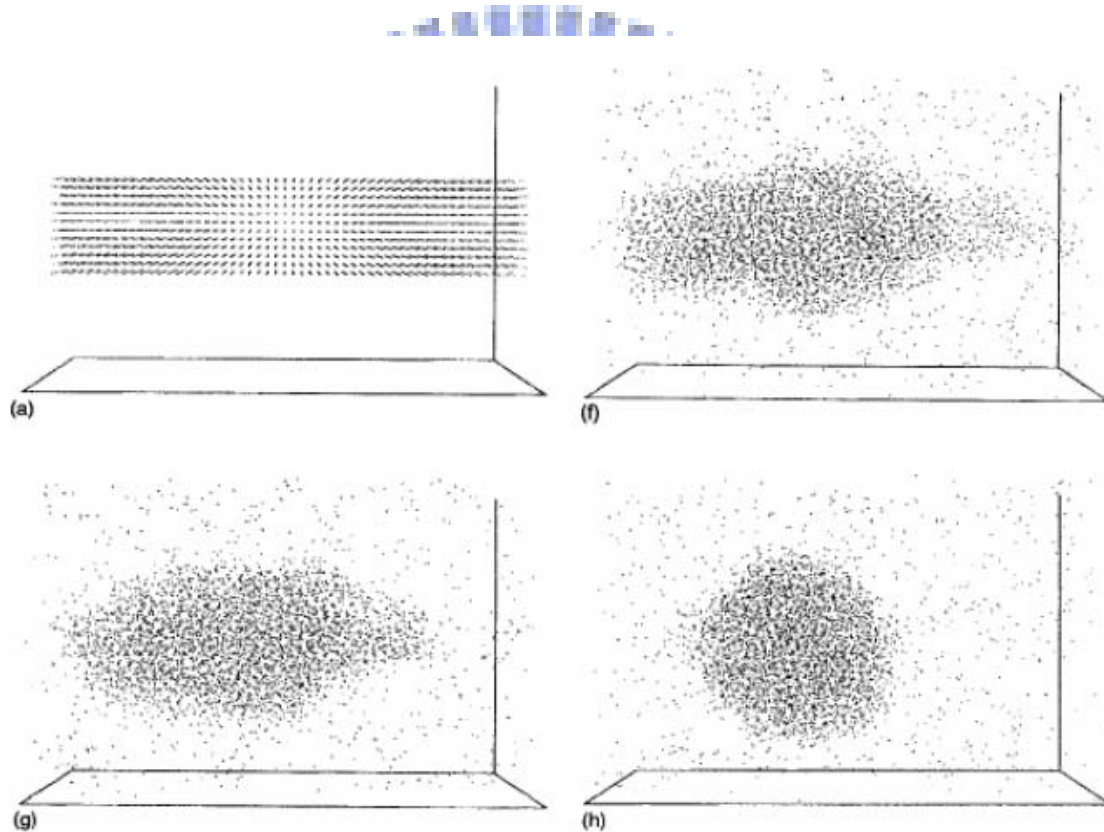


圖 2-4 液柱斷離過程[39]

延續 Koplik 與 Banavar 的研究，在 1998 年 Kawano[40]特別加大模擬系統的邊長與液柱半徑之比值，由圖 2-5 所示，形成顆數的液滴，並不像 Koplik 與 Banavar[39]僅有單顆，而圖 2-5 所生成的顆數較圖 2-4 多，這是液柱半徑比較大之緣故。

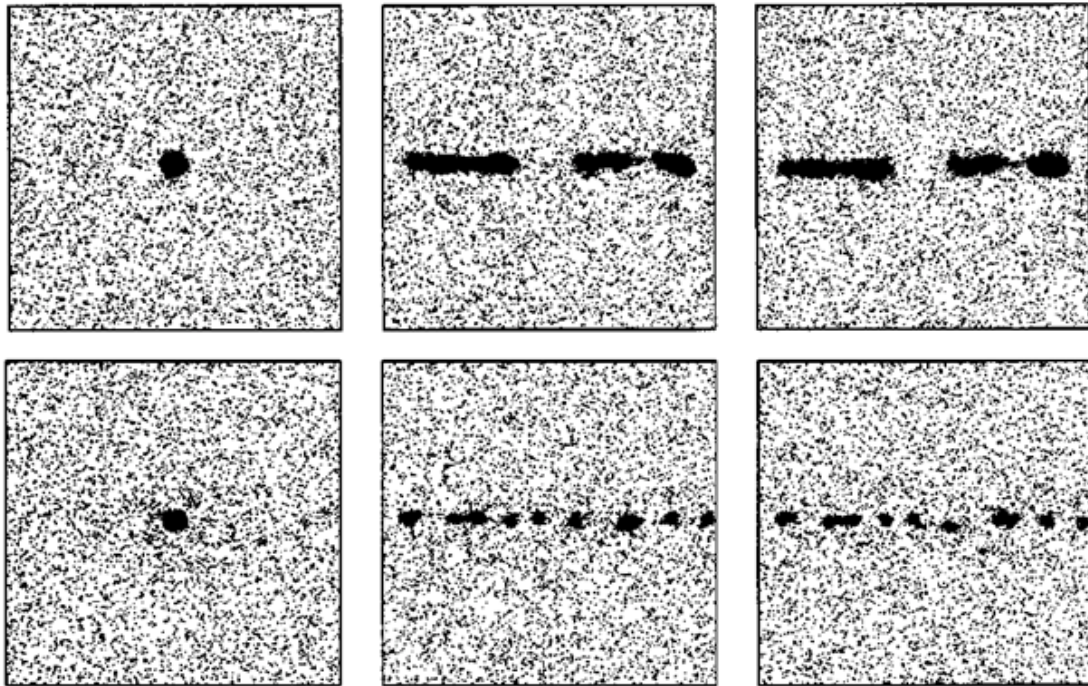


圖 2-5 擴大系統尺寸，液柱斷離過程[40]

2.2.2 複雜分子系統

在1987年Roe和Rigby[41-44]為完成利用分子動力模擬描述出一條高分子鏈以500個 CH_2 -groups模式視為Polyethylene(PE)的研究，其探討在改變系統溫度過程中高分子鏈結構組態如反式(trans)與拙式(gauche)的分佈、系統密度和內能以及分子鏈擴散係數之變化等，這是分子動態模擬首度出現在高分子鏈系統上的應用。

在1997年Fujiwara與Sato[45,46]模擬系統為在真空下單條500粒子之高分子鏈，在降溫(guench)過程時發生結晶的現象，探討其分子順向分布，如圖2-6所示。另外，他們也有針對高分子鏈在溶劑與真空之環境下，對於結晶的過程所需要的時間，發現在真空下比在溶劑中所需要的時間會比較長。在1998年Koyama *et al.*[47]模擬高分子鏈的薄膜試片，在受外力單軸拉伸時，產生分子鏈順向排列而導致結晶的現象，如圖2-7所示，很清楚看到，原本不定形結構(amorphous)的組態受到一個方向受力，分子鏈有順向性(orientation)產生。

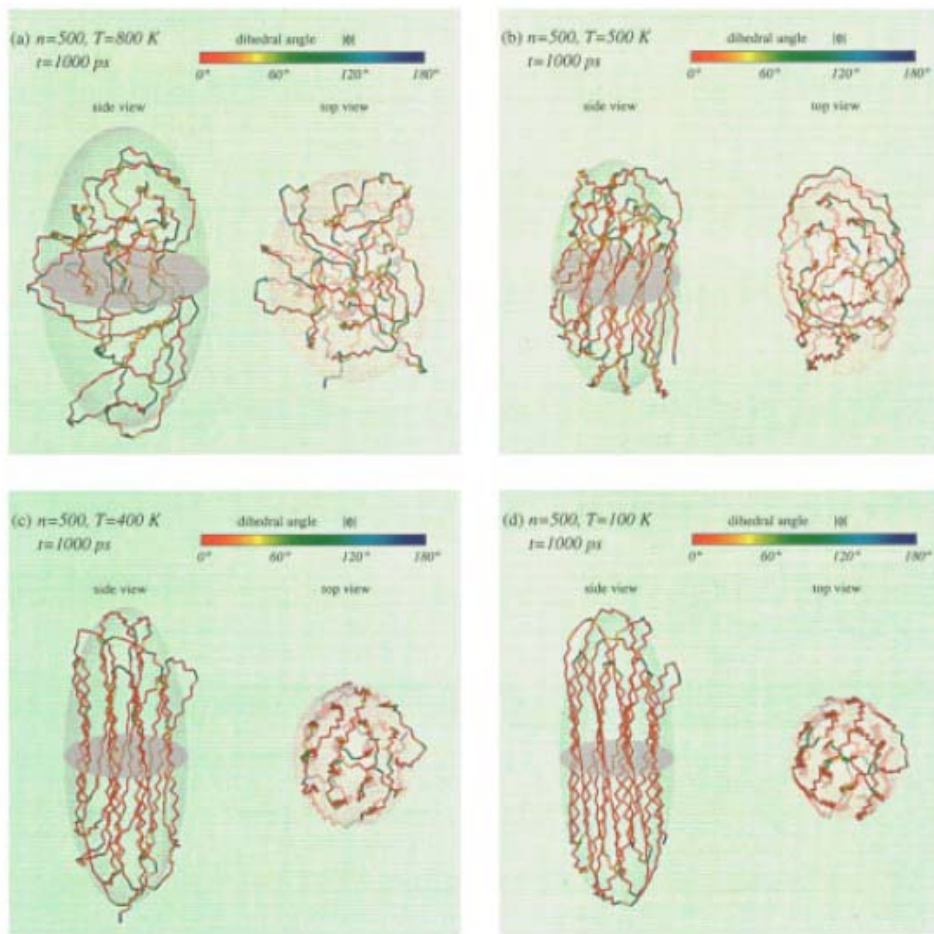


圖 2-6 單條高分子鏈在真空冷卻下之結晶過程[45]

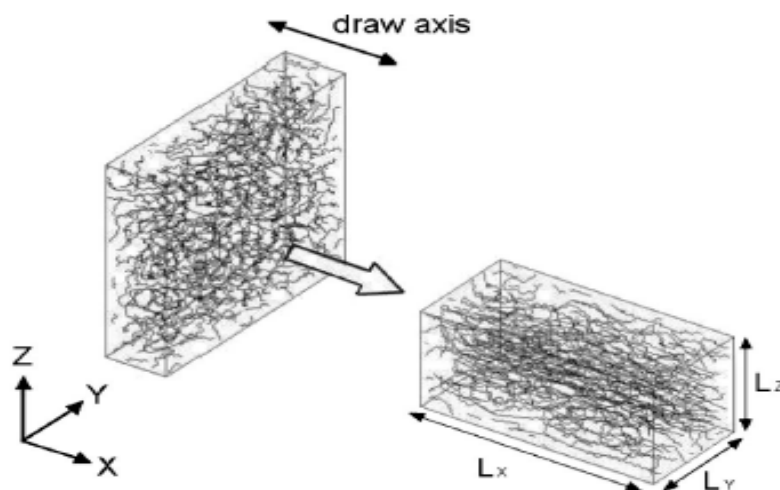


圖 2-7 數條高分子鏈在單軸拉伸過程之結晶過程[47]

近年來生物科技領域方面開始大量應用 MD 來模擬蛋白質分子的摺疊行為，在材料領域方面，David *et al.*[48]運用 MD 模擬複合材料的長晶過程與物理性質，如圖 2-8 所示：

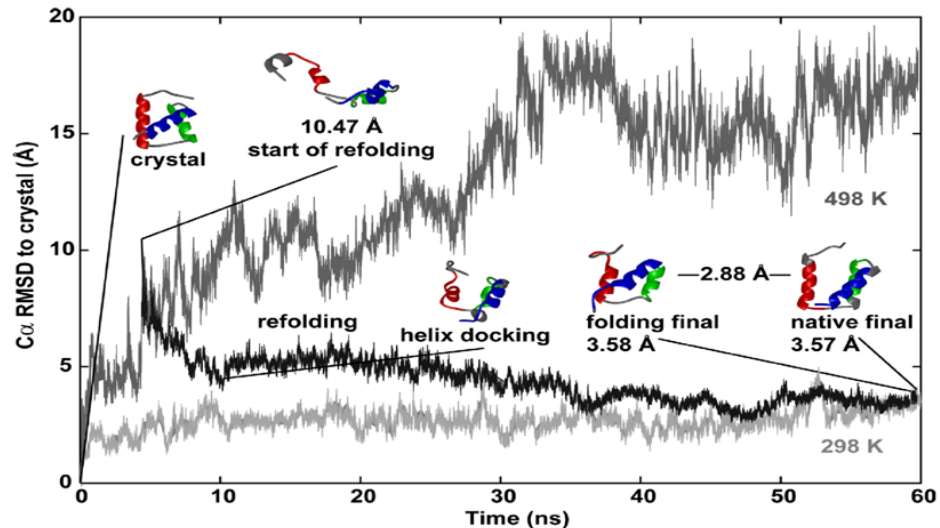


圖 2-8 分子動力學模擬溶液中蛋白質之摺疊情形[48]

特別對於知名分子模擬商業軟體 Accelrys 公司[32]的 Material studio 產品，可以在分子生物上的探討，例如蛋白質結構分析、DNA 基因片段與生物酵素反應機制等。圖 2-9 所示為模擬 DNA 雙股螺旋穩態結構(double stranded helix)，可以藉由分子動力學模擬瞭解其結構形成與物性，藉此來研究 DNA 反應機制與反應條件之影響。

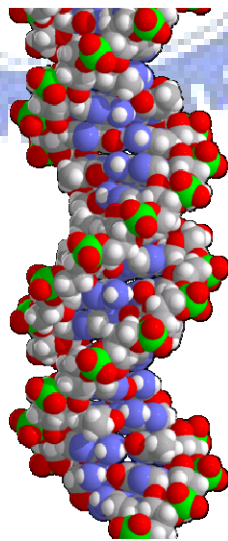


圖 2-9 分子動力學模擬 DNA 分子之雙股螺旋穩態結構[32]

2.2.3 簡單分子流動

進一步, 1988 年 Koplik *et al.* [49,50] 率先發表利用分子動力學模擬探討奈米孔道的 Poiseuille 流動行為, 如圖 2-10[49], 這很符合流體力學的瞭解, 速度分佈為一個拋物線分佈。

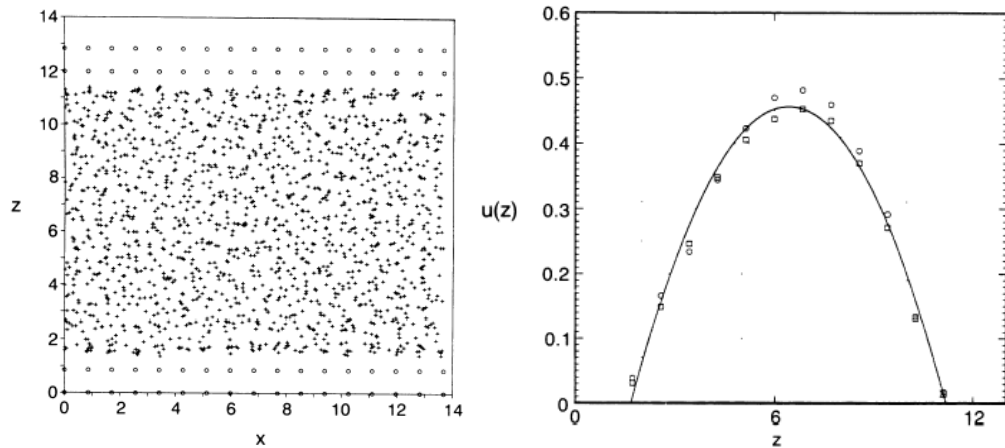


圖 2-10 奈米孔道流動與速度分佈[49]

另外, Koplik [51] 於 1995 年發表利用分子動力學模擬仿真驅動孔穴流(Driven-cavity flow), 這是一般計算流體力學很基本的問題, 他們的結果顯示於角落處有奇異點(Singular Point)的現象, 如圖 2-11 所示, 也就是當流體流經角落時有滑動的不穩定現象現象產生。

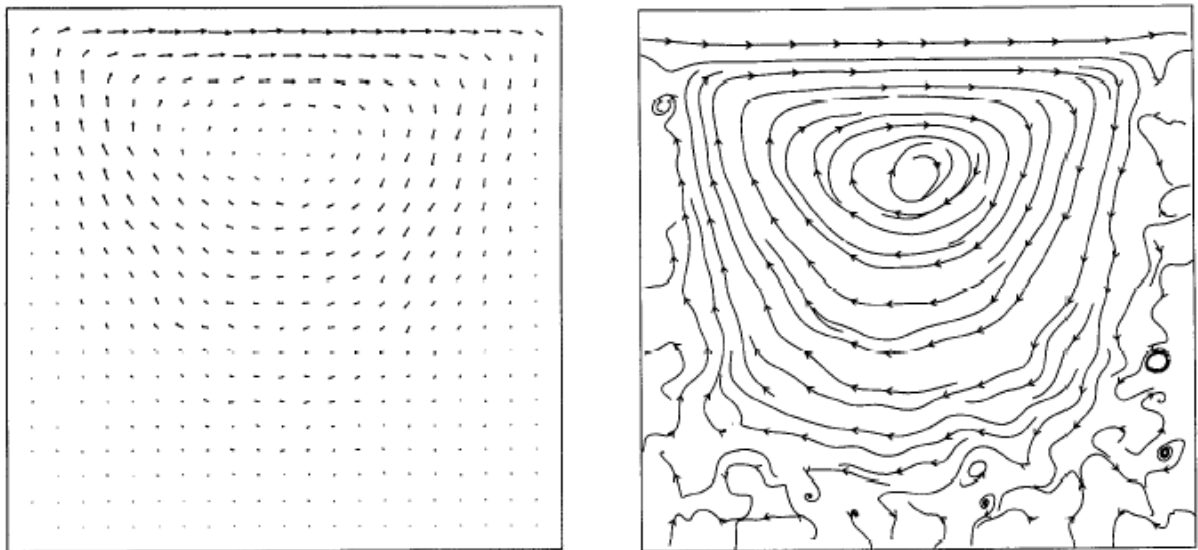


圖 2-11 奈米驅動孔穴流之速度向量與流線[51]

1997 年 Thompson *et al.*[52]發表於知名的期刊，Nature，以分子動力學模擬單原子於簡單剪切流動下的邊界滑動情形，如圖 2-12 所示，提出邊界滑動的行為會受到牆分子晶格密度以及流體分子與牆分子間作用力的影響：當分子間吸引力很強時，邊界不滑動(no slip)會比較顯著，反之吸引力很弱時，邊界滑動的程度會比較大。並指出當剪切率較小時，Navier model 仍然適用，並且在高剪切率下提出一個適當的滑動長度(slip length)模型。

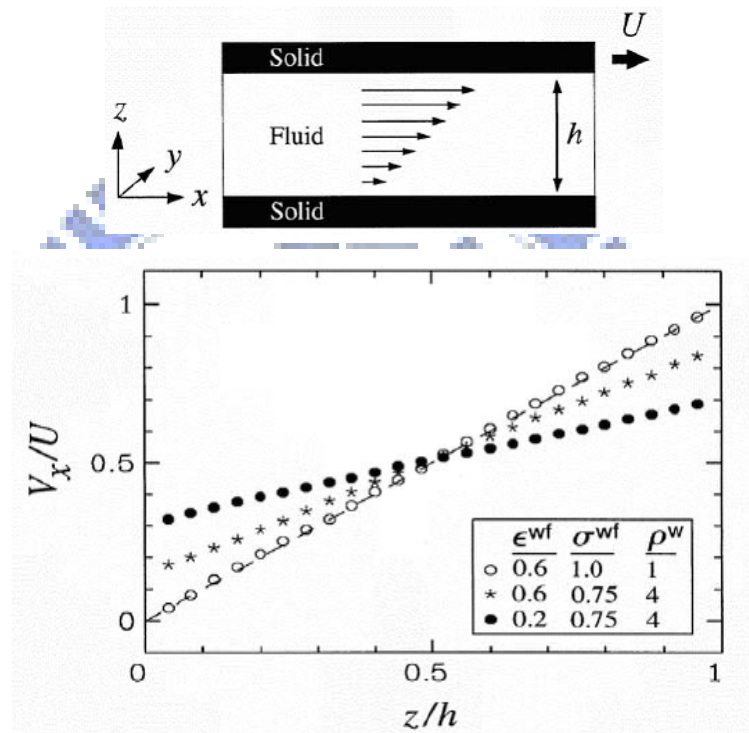
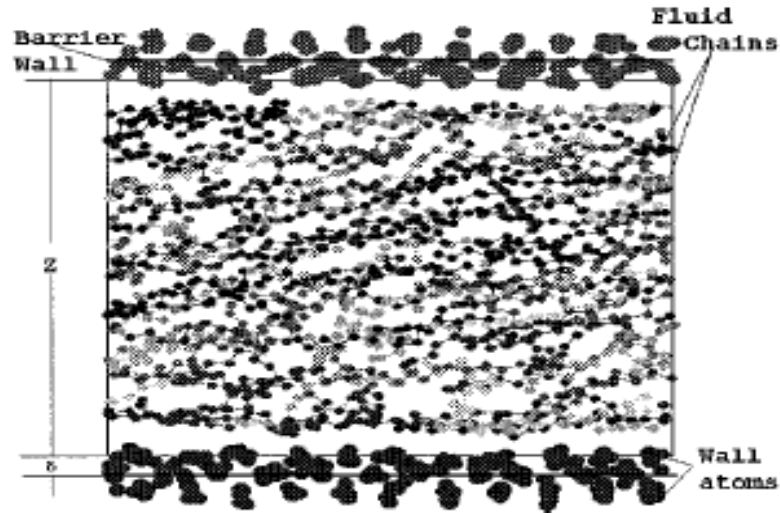


圖 2-12 穩態剪切流動之邊界滑動現象[52]

2.2.4 複雜流體流動

最近，Jabbarzadeh *et al.*[20,53-56]，模擬 *n*-hexadecane 分子於剪切流場，如圖 2-13 所示[53]，作者考慮長鏈內鍵拉伸、鏈角彎曲及扭轉之勢能來描述流體的 *n*-hexadecane 分子內之作用力，同時使用彈簧勢能模式(spring model)來描述牆分子的運動。探討不同的薄膜的厚度、剪切率、流體與牆原子之間作用力以及牆的密度，對流場速度分佈、分子結構與流變性質之影響。

圖 2-13 *n*-hexadecane 分子於剪切流場[53]

另一方面，他們將牆壁分子以正弦函數排列製造壁面的粗糙度 [55]，如圖 2-14，對於 *n*-hexadecane 流體於剪切流場討論邊界滑動 (wall slip) 的行為，結果顯示牆附近的滑動程度與表面粗糙程度有關，越接近平板形狀，滑動越明顯，同時亦指出分子鏈長度越長，滑動現象越明顯。

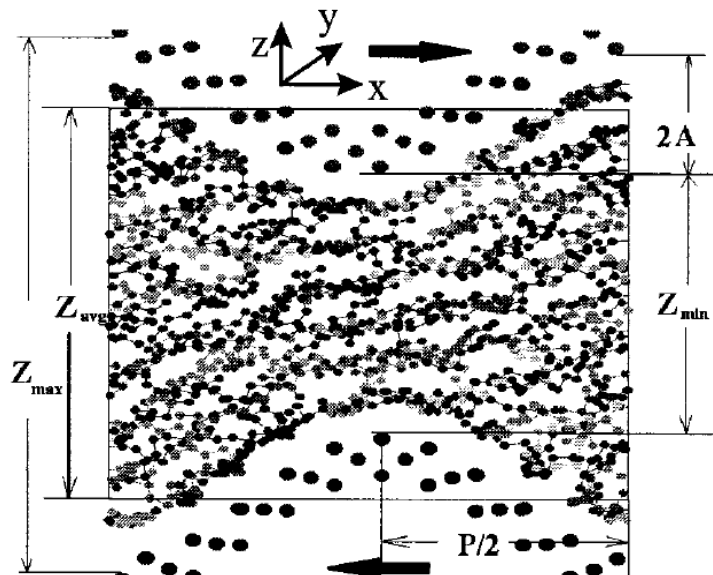


圖 2-14 以正弦函數排列為粗糙度之牆面於剪切流場[55]

Moore *et al.*[18,57]使用滑動的週期性邊界呈現剪切流場，如圖 2-15 所示[18]，模擬線性短鏈聚乙烯(polyethylene, PE)高分子，為 100 個重複單元(repeat units)，共 400 條高分子鏈，探討模擬流場系統的流體黏度、第一與第二正向應力差與順向性等性質，重要地呈現出剪切漸稀(shear thinning)的現象，並且分子鏈在剪切流場中會具有較佳的順向性。同時，分析分子運動對黏度與正向應力差的影響，瞭解到鏈的拉伸之貢獻會遠大於鏈彎曲與扭轉之貢獻。

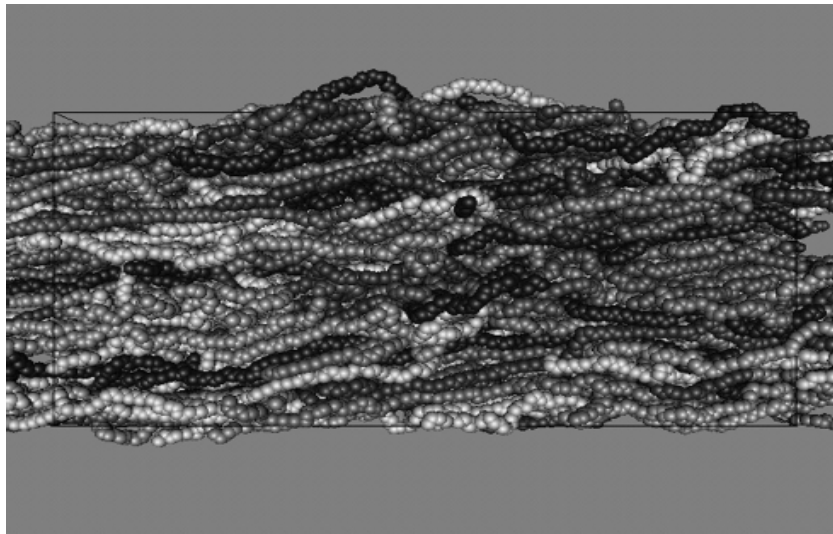


圖 2-15 短鏈高分子於剪切流場之排向行為[18]

2.2.5 複雜流場系統

在 1997 年 Koplik *et al.*[58]利用分子動力學模擬長鏈分子於凹口角落(Reentrant corner)之流動行為，如圖 2-16 所示，長鏈分子以 FENE(Finitely Extensible Non-linear Elastic)勢能描述，其中鏈長為 10-30 個球珠(bead)，過程中發現在凹口角落分子鏈會被強烈地拉伸。

在 2002 年 Fan *et al.*[59]利用分子動力學模擬奈米收縮膨脹流動(nano contraction-expansion flow)，發現在低雷諾數(Reynold number, Re)下流體流經收縮流道區域之後，有奈米尺寸的渦旋(vortex)產生，如圖 2-17 所示，並且在不同的驅動力 g 時，產生尺寸大小不同的渦旋，且隨著驅動力上升而顯著，這與巨觀的實驗觀察是很一致的。

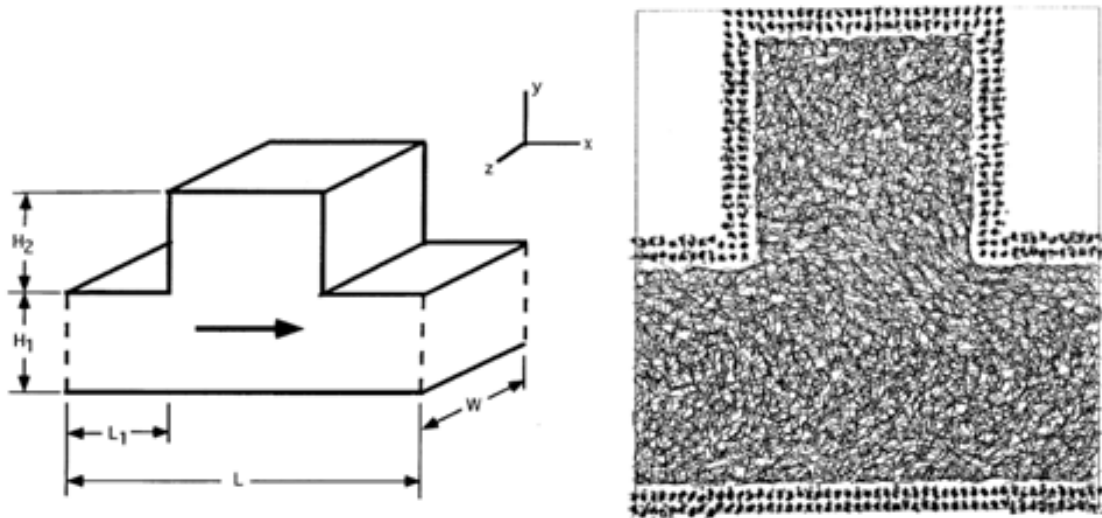


圖 2-16 分子動力學模擬 Reentrant corner 流動[58]

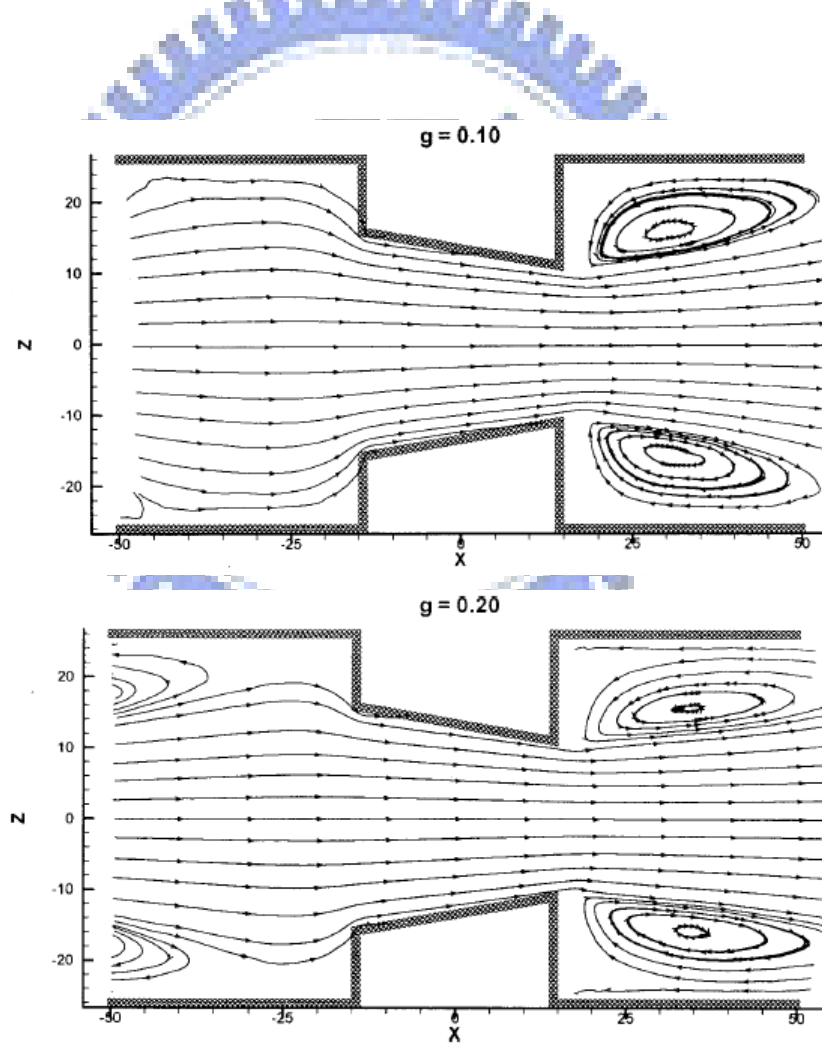


圖 2-17 分子動力學模擬於奈米收縮膨脹管之流場， g 為驅動力[59]

在 2000 年, Moseler 和 Landman[60]發表在知名期刊 Science 上, 利用分子動力學模擬進行的奈米尺度的噴流模擬研究, 以直徑為 6 nm 的噴嘴之連續式噴流系統, 以丙烷為流體, 而金原子為噴嘴的材料, 並且控制固定壓力作為穩定驅動流體的方式, 如圖 2-18, 可看出整個液滴的形成、穩定性及液滴分離的情況, 而其模擬的系統總共使用了約 60 萬個原子, 系統行為持續了 2 ns。

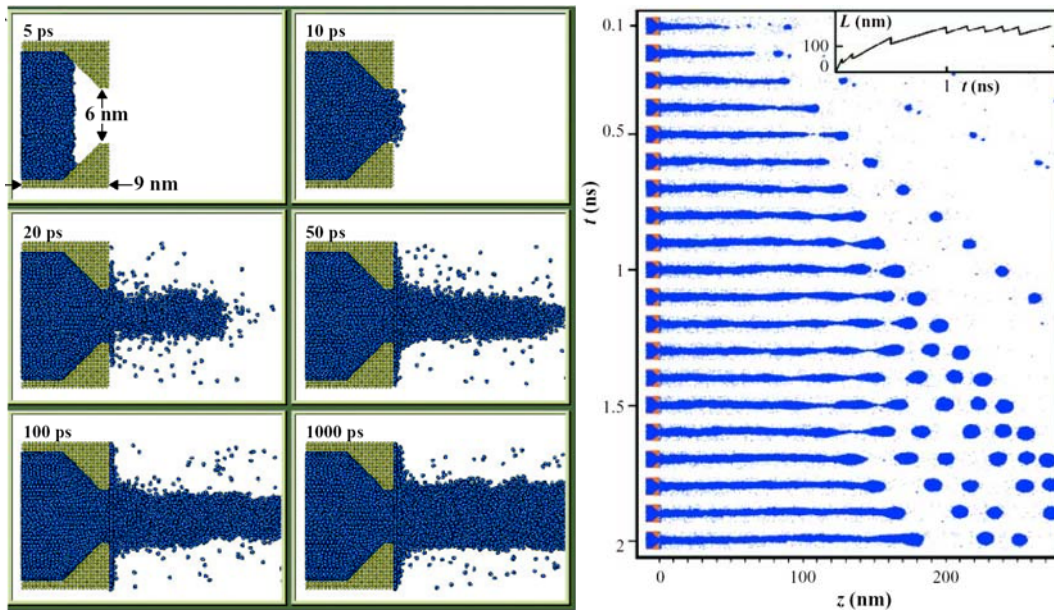


圖 2-18 奈米噴嘴連續式之噴流系統[60]

2007 年, Kang 與 Landman[61]延續丙烷的奈米噴流研究, 他們觀察丙烷液柱在真空及高密度氮氣分子下的斷裂行為, 如下圖 2-19 所示, 發現兩者的斷裂方式有極大不同, 表示其會受到環境狀態影響。

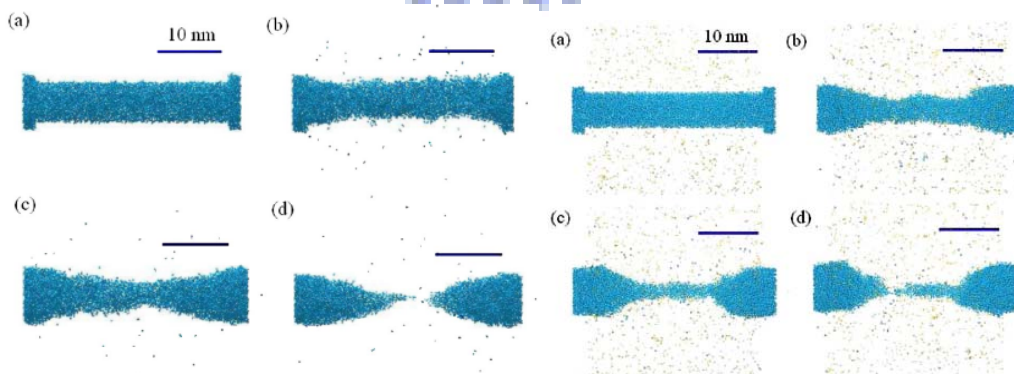


圖 2-19 奈米噴嘴連續式之噴流系統：(左圖) 真空系統；(右圖) 高密度的氮分子系統 [61]

2007 年，Murad *et al.*[62]研究對於水分子，兩個對向的奈米噴流如圖 2-20 所示，發現在流體接觸碰重後會有反彈(recoil)和混合(mixing)之現象，也提出如此的行為與衝擊速度以及分子間作用力有直接的關係。另外也觀察到蒸發現象會促進混合程度，同時減少分子間作用力，也會促使混合現象的發生。

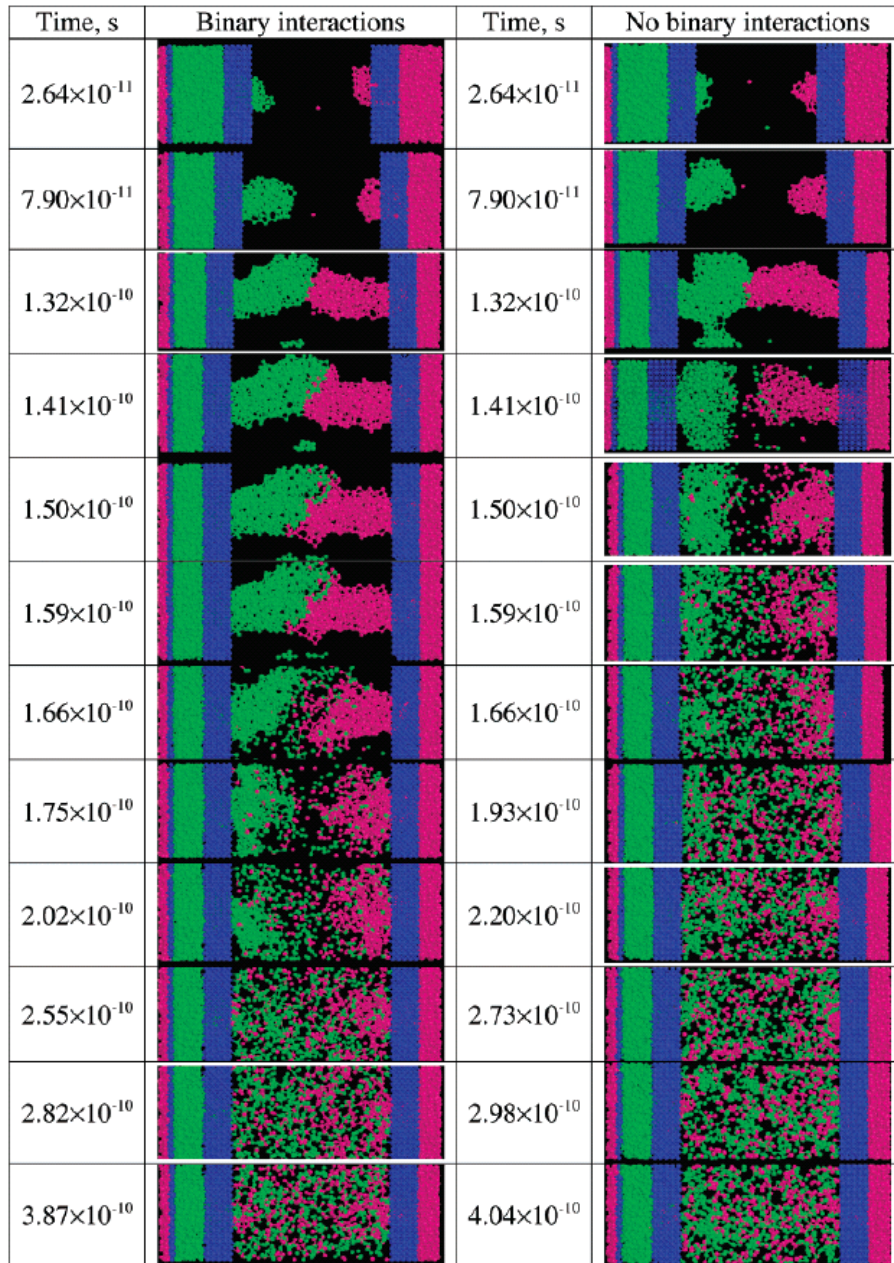


圖 2-20 水分子之對向式奈米噴流[62]

2.2.6 分子機械模擬

Nanorex[63] 是一個放開放性原始碼的計算工具(open-source computational tool)，發展 DNA 奈米技術(DNA nanotechnology, SDN) 為遠景，目前已有奈米工程(nano-engineer)之分子機械(molecular machine)的顯示技術(visualization technique)，如下圖 2-21 所示，為分子馬達(molecular rotor)的分子模擬顯示。另外，如下圖 2-22 所示，為分子齒輪的運作，這些都是相當有趣且先進的技術。

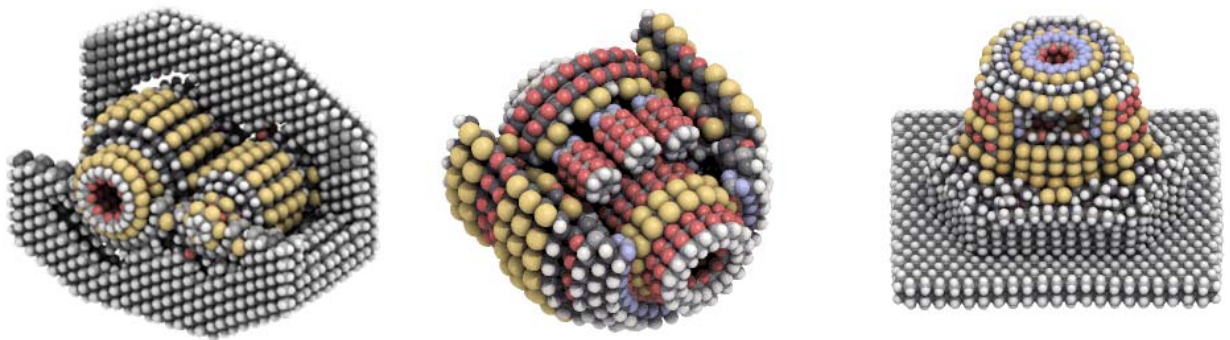


圖 2-21 Nanorex 的分子馬達之模擬[63]

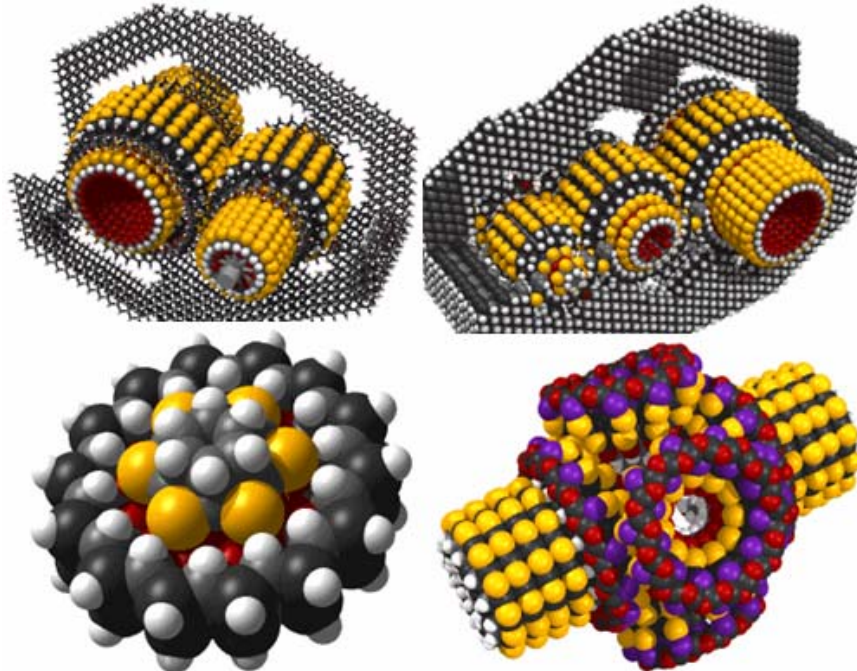


圖 2-22 Nanorex 的分子齒輪之模擬[63]

2.3 非平衡態分子動力學模擬於流變性質之預測

流體達到原子尺度(atomic level)，在技術與基礎的層面上，深度地瞭解薄膜(ultrathin films)的熱力學的狀態與流變學的黏度之變化，是很重要的。在潤滑(lubrication)實驗上，常藉由表面力儀(Surface Force Apparatus, SFA)[64,65]，量測流體在雲母的固體表面間之薄膜的奈米流變性質，以及流體與固體表面之間的凡得瓦爾力，其中薄膜厚度[66]大約 2.4 nm，即為六個分子。*n*-hexadecane 在 SFA 實驗上為常被研究流體之一[65,66]。

在電腦實驗的技術上，分子動力學(MD)模擬已經是被公認為計算材料的巨觀物性與觀察微觀行為之一項技術。MD 模擬可以分為平衡態 MD 模擬(EMD)與非平衡態 MD 模擬(NEMD)。EMD 模擬為架構在牛頓的運動方程式[67]上，可以分析多樣化的分子運動。此外，EMD 模擬也常配合 Green-Kubo 關係式[12,67-69]可以直接地求得 zero-shear rate viscosity[70,71]。由於長鏈分子的鬆弛時間較長需要較多的樣本數來作系綜平均(ensemble average)，在模擬上需要較多的電腦資源，因此 EMD 模擬可能不太適合用在長鏈分子的 zero-shear rate viscosity 之預測。到目前為止，使用 Green-Kubo 關係式來計算 *n*-hexadecane 分子的 zero-shear rate viscosity，大約需要一億個時間步階[68]，已經是目前的模擬之極限[12]。

NEMD 模擬架構在 SLLOD[72-74]的運動方程式上，可以模擬剪切流動(shear flow)[3,75]與拉伸流動(elongation flow)[19,76]。也有些學者則應用在 small-amplitude oscillatory shear flow[77]與 stress growth upon inception of shear flow[57]上。NEMD 模擬是目前最常用來計算流體的流變性值之數值方法。NEMD 模擬，對於 zero-shear rate viscosity 可藉由黏度與 shear rate 的關係圖，包含有牛頓區域與非牛頓區域之 shear thinning，再外插到 zero-shear rate[5,12,75,78]而得之。

早期的 NEMD 模擬剛開始發展時，常使用 Lennard-Jones(LJ)或 Weeks-Chandler-Andersen(WCA)勢能計算氩(Argon, Ar)單原子的流變性質 [2,75]。在 NEMD 模擬的研究之中，熱力學狀態的 shear dilatancy[4-6,18,20,79-84]與流變學的 shear thinning[70,71]是最常見的流體的非線性行為。微觀的熱力學狀態在 high shear rate 條件下，壓力或密度變化常會與 shear rate 有關，這個行為稱之為 shear dilatancy[79]。另一方面，我們一般都瞭解只有非牛頓流體才會具有 shear thinning 行為之特徵，黏度隨 shear rate 增加而減少。在微觀尺度下，對於簡單分子 Ar 流體也會有 shear thinning 以及非零的正向應力差(non-zero normal stress differences)行為發生[75]，如圖 2-23 所示：令人驚訝地，當 high shear rate 達到 $1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ 以上時，黏度竟然會反轉為 shear thickening 行為[1,2]。因此，從上述的研究當中，會迥異於我們在巨觀上的觀點對微觀尺度下的流體行為之瞭解。

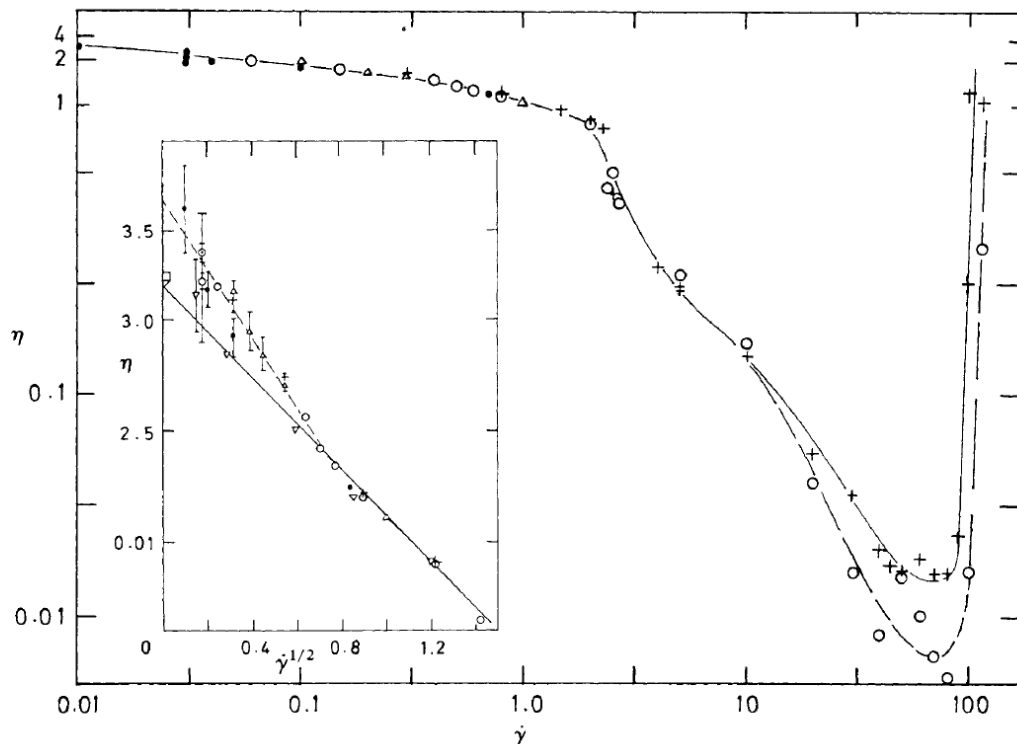


圖 2-23 氬氣體在高剪切率下，黏度對剪切率之關係[1]

對於烷類(n-alkanes)分子藉由比較真實地符合分子結構現況之分子力場來進行 NEMD 模擬[4,6,8-11,20,72,85-88]，目前已有很多研究討論在不同的熱力學狀態下[9-11,88]預測液態高分子流體的流變性質，其中常以 zero-shear rate viscosity 與實驗值比較，值得注意的事，NEMD 模擬與實驗的黏度數據沿著相同的 time-temperature superposition master curve，這是一個很重要的發現[9]。

另一方面，預測高分子鏈的流變性質，也常使用 FENE(finite extensible nonlinear elastic)勢能[17,21,27,80,83,89,90]來簡單地描述分子鏈的行為，分析不同的分子鏈長度 N 對 zero-shear rate viscosity η_0 的 power law 關係上之影響[17,80,89]，發現一個交叉點(crossover point)從 $\eta_0 \propto N^1$ 轉到 $\eta_0 \propto N^{3.0-3.5}$ — 即為”Rouse model”轉到”Reptation model”區域，這與高分子的動力學理論[91,92]以及實驗的結果[70,71,93]是很吻合的。NEMD 模擬對於線性與支鏈的同分異構物(isomer)，分子鏈結構[8,20]對流變性值的影響上，支鏈程度越高，相對地黏度也會增加，這與實驗的量測結果也是很一致地。

影響黏度的最基本的問題在於，會受到系統的狀態，溫度，壓力與密度，及分子結構所影響[70,71,93]。實際上，流變實驗過程都是在固定壓力[93]的狀態下。目前的 NEMD 的研究大多都是侷限於固定體積模擬，固定壓力的 NEMD 模擬[27,81-84,94]方面的討論是比較少的。

在高分子的流體力學(fluid mechanics)[70,71,93]與動力學理論(kinetic theory)[91,92,95]上，很不幸地，這些本質方程式是無法直接瞭解到溫度與壓力效應對流變性質的影響，對於這個問題，在溫度效應上必須配合 Arrhenious 方程式[71]或 WLF(Williams-Landel-Ferry)方程式[96]，在壓力效應上必須配合 Barus 方程式[88,97]，由間接方式來瞭解溫度與壓力對流變性質的影響。此外，對於系統體積或密度的變化，依據 Doolittle 的 Free Volume 的觀念[96]，可以瞭解密度效應對流變性質的變化。

第3章 分子模式與勢能

分子動力學之基本原理，係假設系統中個別的粒子之運動乃遵守 Newtonian 運動定律，即分子之運動加速度，由其分子質量及分子所受外力之總合決定。而其所受的作用力，透過彼此間的勢能函數，依照 Hamiltonian 運動方程式可決定之。

本研究在剪切流動與簡諧震盪系統中流體為 *n*-hexadecane 分子，而奈米擠出流動系統的流體為短鏈的線性聚乙烯高分子鏈，以及金原子組成的模具，包含有活塞、儲存槽與噴嘴。對於流體部份，線性分子鏈基本上要考慮到分子內與分子間的凡得瓦爾(van der Waals)作用力、鍵拉伸(bond stretching)，鍵彎曲(bond bending)與扭轉(torsion)之運動，這在第 3.1 節會有詳細的說明。對於金屬模式，一般最常使用 Morse 勢能模式在第 3.2 節會介紹。另外，在流體與金原子之間也有凡得瓦爾作用力存在，我們將在第 3.3 節介紹一個異種原子間的 Lennard-Jones 模式，在第 3.4 節則是截斷的 Lennard-Jones 勢能模式。

3.1 分子鏈勢能模式

一般而言，分子鏈可藉由球體作用點(spherical interaction sites)當作 CH₂-groups 而被模式化，進一步連結所有的作用點將形成一條分子鏈，如下圖 3-1 所示，即把 CH₂ 與 CH₃ group 視為一個單元原子(united atom)，因此，如此的粗粒化(Coarse-grained)過程，可以被稱之為單元原子(United Atom, UA)模式。這種模式已被寬廣地使用在烷類與高分子鏈上。

對於分子鏈的柔軟性(flexibility)，可由總分子勢能(total molecular potential)掌控，總分子勢能在 CH₂-group 之間有非鍵結的凡得瓦爾，以及共價鍵勢能(covalent bonding potential)，其中共價鍵勢能包含了鍵拉伸、鍵彎曲與扭轉，如下圖 3-1 所示。

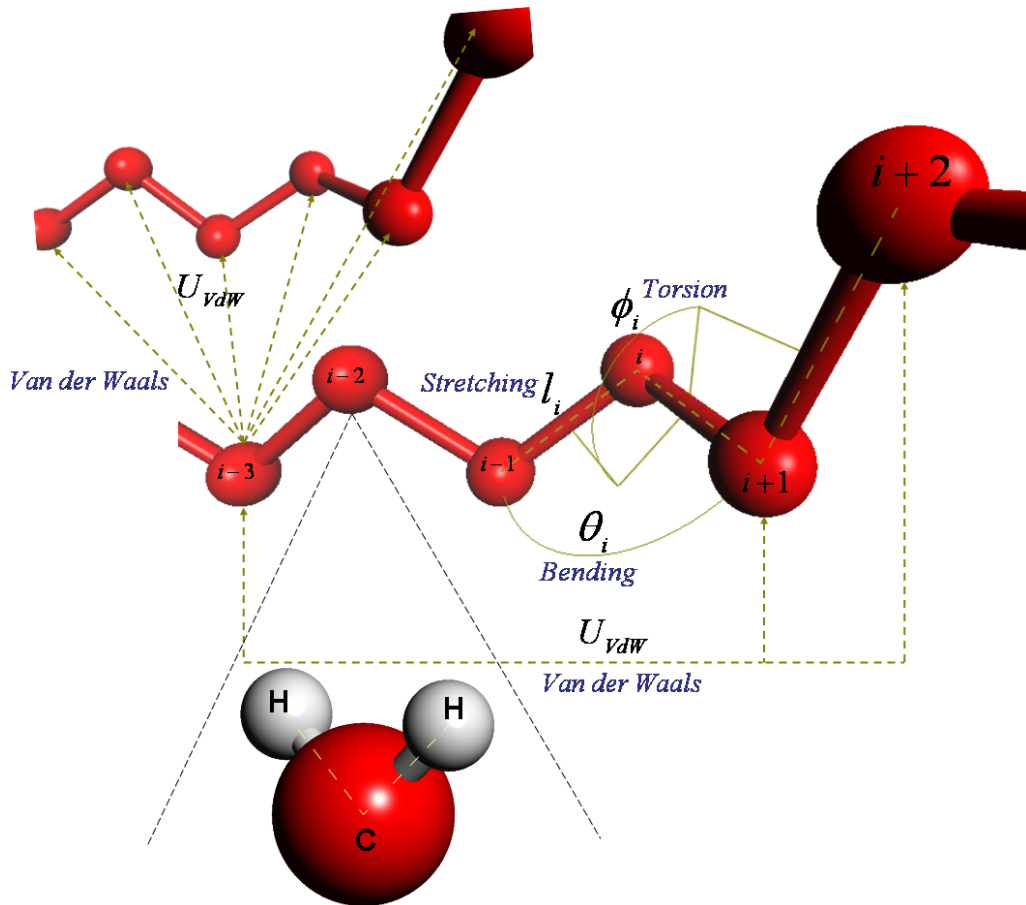


圖 3-1 分子鏈的單元原子模式

在下面，我們介紹兩個常用的單元原子模式之分子勢能：(1) Chynoweth *et al.* 擬合出一組適合模擬流變性質的 Lennard-Jonse 勢能 [5](LJ potential)，並且結合 Ryckaert 與 Bellemans 模式的 torsion 勢能 [98]，以及 White 與 Bovill 模式的 stretching 與 bending 勢能 [99]，我們將這個勢能模式稱之為 Model A，有些研究使用 Model A 應用在剪切 [53,54] 流動與收縮流動 [100] 上的模擬上；(2) Siepmann *et al.* 的團隊 [101,102] 發展出 TraPPE (transferable potential for phase equilibria) 勢能模式 [102]，適合烷類在氣液相平衡曲線 (vapor-liquid coexistence curve) 與表面張力的預測，與實驗值是具有很好的一致性，我們將這個勢能模式稱之為 Model B。兩個勢能的所有參數之數值都列表在表 3-1 與表 3-2，以及對於分子鏈勢能的作用力之推演過程，詳見如附錄 1 所示。

3.1.1 Model A

Model A的單元原子只有一種，即為CH₂-groups。凡得瓦爾力會發生在兩個地方：(1) 在相同的分子鏈上兩個CH₂-groups相隔超過三個原子；(2) 發生在不同分子鏈上兩個CH₂-groups。一般，都會使用著名的12-6 LJ勢能[5]來描述凡得瓦爾作用力，如下所示：

$$U_{LJ} = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3-1)$$

其中 r_{ij} 為兩個 CH₂-groups 的距離， σ_{ij} 與 ε_{ij} 分別為長度參數(length parameter)與能量參數(energy parameter)。為了縮短 LJ 作用力的計算時間，LJ 勢能會具有一個截斷半徑(cutoff distance)，使得 $U_{LJ}(r_c) = 0$ 。

對於鍵拉伸勢能[99]，是藉由虎克簡諧勢能(Hooke's harmonic potential)連結兩個 CH₂-groups，如下所示：

$$U_s = \frac{1}{2} k_l (l_i - l_0)^2 \quad (3-2)$$

其中 k_l 為鍵長拉伸的能量參數， l_0 為平衡鍵長距離(equilibrium bond length)， l_i 為兩個 CH₂ 粒子 $i-1$ 與 i 間的鍵長。接著，鍵彎曲勢能[99]可以用彎曲鍵角的差(deviation of bending angle)的泰勒級數(Taylor series)之 3 項階展開式(a cubic term expansion)，如下所示：

$$U_b = \frac{1}{2} k_\theta [(\theta_i - \theta_0)^2 - k'_\theta (\theta_i - \theta_0)^3] \quad (3-3)$$

其中 k_θ 為鍵角彎曲的能量參數， k'_θ 為角度係數， θ_0 為平衡鍵角， θ_i 為 3 個 CH₂ 粒子 $i-1$ 、 i 與 $i+1$ 間的鍵角。最後，扭轉勢能使用 Ryckaert 與 Bellemans 勢能模式[98]，為雙面角的 5 階餘弦多項式表達(a cosine polynomial of a dihedral angle)，

$$U_t = c_0 + c_1 \cos \phi_i + c_2 \cos^2 \phi_i + c_3 \cos^3 \phi_i + c_4 \cos^4 \phi_i + c_5 \cos^5 \phi_i \quad (3-4)$$

其中 c_0 ， c_1 ， c_2 ， c_3 ， c_4 與 c_5 為能量係數， ϕ_i 是連續四個 CH₂ groups 之雙面角。

3.1.2 Model B

Model B 的單元原子有兩種，CH₂ 與 CH₃-group。Model A 與 Model B 在鍵拉伸與 Lennard-Jone 勢能之函式形式是相同的。對於在 CH₂ 與 CH₃-group 之間不同單元原子的勢能之長度與能量參數，可以藉由 Lorentz-Berthelot 的結合定律(Combine rule)評估[20]，如下所示：

$$\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) / 2 \quad (3-5)$$

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj})^{1/2} \quad (3-6)$$

此外，兩者勢能模式的不同之處：鍵彎曲勢能為彎曲鍵角的差的 Taylor 級數之 2 次項階(a quadratic term)展開式，扭轉勢能使用 Jorgensen *et al.* 的 OPLS(optimized potential for liquid simulations) 模式[103] 為 3 階的餘弦多項式，分別為下面方程式(3-7)與(3-8)所示，

$$U_b = \frac{1}{2}k_\theta(\theta_i - \theta_0)^2 \quad (3-7)$$

$$U_t = c_1(1 + \cos \phi_i) + c_2(1 - \cos 2\phi_i) + c_3(1 + \cos 3\phi_i) \quad (3-8)$$

表 3-1 Models A and B 的分子共價鍵作用力勢能模式

		Model A	Model B	Units
Bond stretching	k_l	2650.98	3762.24	$\text{kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$
	l_0	1.53	1.54	\AA
Bond bending	k_θ	0.1004	519.19	$\text{kJ mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$
	k'_θ	0.0096	—	rad^{-1}
	θ_0	109.47	114.0	degree
Torsion	c_0	9.278	—	kJ mol^{-1}
	c_1	12.155	2.949	kJ mol^{-1}
	c_2	-13.119	-0.566	kJ mol^{-1}
	c_3	-3.060	6.573	kJ mol^{-1}
	c_4	26.239	—	kJ mol^{-1}
	c_5	-31.493	—	kJ mol^{-1}

表 3-2 Models A and B 的 Lennard-Jones 作用力勢能模式

	United Atom	σ (\AA)	ε (kJ mol^{-1})	r_c (\AA)
Model A	CH ₂	4.045	0.420	9.0
Model B	CH ₂	3.950	0.382	11.5
	CH ₃	3.750	0.814	

3.2 金屬原子勢能

一般常藉由 Lennard-Jones 勢能[104]、Morse 勢能[105,106]與 Tight-Binding 勢能[104]來描述金屬原子間的運動。Lennard-Jones 勢能與 Morse 勢能屬於二體作用(two bodies interaction)模式，根據兩原子 i 與 j 間的距離 r_{ij} 為基本，Lennard-Jones 勢能為指數型函數， r_{ij}^n ；相對地 Morse 勢能為自然指數型函數， $\exp(r_{ij})$ 。特別地，Tight-Binding 勢能為一個多體作用(many bodies interaction)模式，計算兩原子之間的作用力時，不只要考慮兩原子之間的距離，更要考慮兩原子彼此的截斷半徑內，其餘原子之分佈情形對此兩原子之影響。在下面，我們分別簡單地介紹這三個金屬原子勢能模式。

3.2.1 Lennard-Jones 勢能

Halicioglu 與 Pound[104]使用 Lennard-Jones 勢能也可以在金屬原子作用力上的粗略地描述，如上面方程式(3-1)所示，藉由兩個參數 ϵ 與 σ 可以來呈現不同的金屬原子的特性，如下表 3-3 所示[104]，其中 k_B 為波茲曼常數(Boltzmann's constant)，表格中也同時標示金屬的熔點(melting point)與沸點(boiling point)。

表 3-3 不同金屬原子的 Lennard-Jones 勢能之參數[104]

	ϵ/k_B (K)	σ (Å)	Melting point(K)	Boiling point(K)
Ag	4001	2.644	1234.93	2435
Al	4554	2.620	933.47	2792
Cr	5825	2.336	2180	2944
Au	5123	2.637	1337.33	3129
Fe	6108	2.321	1811	3134
Ni	6030	2.82	1728	3186
Cu	4750	2.338	1357.77	3200
Pd	4951	2.520	1828.05	3236
Pt	7910	2.542	2041.4	4098
Mo	9723	2.551	2896	4912
W	12291	2.562	3695	5828

3.2.2 Morse 勢能

Morse 勢能[105,106]可以說是Lennard-Jones勢能之修正式，對於一般固體原子的定性預測上是有一定的準確性，如下所示：

$$U_{Morse} = D \left[e^{-2\alpha(r_{ij} - r_0)} - 2e^{-\alpha(r_{ij} - r_0)} \right] \quad (3-9)$$

其中 D 、 α 與 r_0 分別為結合能(cohesion energy)、彈性模數(elastic modulus)與原子間的平衡長度(equilibrium distance)。然而，三個參數 D 、 α 與 r_0 可以用來掌控金屬作用力之描述，如下表所示[105,106]：

表 3-4 不同金屬原子的 Morse 勢能之參數[105,106]

	D(eV)	α (Å ⁻¹)	r_0 (Å)
Ag	0.3294	1.3939	3.096
Au	0.4826	1.6166	3.004
Cu	0.3446	1.3921	2.838
Fe	0.4216	1.3765	2.849
Ir	0.8435	1.6260	2.864
Mo	0.7714	1.4340	3.012
Ni	0.4279	1.3917	2.793
Nb	0.9437	1.5501	3.079
Pb	0.2455	1.2624	3.667
Pt	0.7102	1.6047	2.897
Pd	0.4761	1.6189	2.890
Rh	0.6674	1.5423	2.875
Ta	0.7504	1.1319	3.346
V	0.4750	1.2023	3.098
W	0.9710	1.3850	3.053

3.2.3 Tight-Binding 勢能

一般而言，預測金屬的物理性質，使用多體的 Tight-Binding 勢能[107]往往比二體的 Lennard-Jones 與 Morse 勢能來的好，其表示式如下所示：

$$E_{TB} = \sum_i -[E_b^i + E_r^i] \quad (3-10)$$

$$E_b^i = -\left\{ \sum_j \zeta^2 \exp\left[-2q\left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)\right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (3-11)$$

$$E_r^i = \sum_j A \exp\left[-p\left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)\right] \quad (3-12)$$

其中描述金屬原子作用力由六個參數， E_c 、 r_0 、 p 、 q 、 A 與 ζ 所控制，其值如下表所示：

表 3-5 不同金屬原子的 Tight-Binding 勢能之參數[107]

	Ni	Cu	Rh	Pd	Ag	Ir	Pt	Au
$r_0(\text{\AA})$	3.52	3.61	3.80	3.89	4.09	3.84	3.92	4.08
$-E_c(\text{eV})$	4.44	3.50	5.75	3.94	2.96	6.96	5.86	3.78
$A(\text{eV})$	0.0376	0.0855	0.0629	0.1746	0.1028	0.1156	0.2975	0.2061
$\zeta(\text{eV})$	16.999	1.224	1.660	1.718	1.178	2.289	2.695	1.790
p	10.00	10.08	14.92	10.84	10.12	14.53	10.80	10.15
q	2.70	2.56	2.51	3.67	3.37	2.90	3.50	4.13

對於 Tight-Binding 勢能的原子間作用力之推演，詳見如附錄 2 所示。

3.3 異種原子間 Lennard-Jones 模式

在本研究中的奈米擠出流動系統，流體與金屬牆壁原子間的勢能是必須被了解的。Tupper 與 Brenner[108]提出一個 12-3 次方的半經驗式勢能模式可以用來描述 CH_2 與 Au 原子間的作用，如下所示：

$$U_{\text{CH}_2-\text{Au}} = 2.117 \varepsilon_{\text{CH}_2-\text{Au}} \left[\left(\frac{\sigma_{\text{CH}_2-\text{Au}}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\text{CH}_2-\text{Au}}}{r_{ij}} \right)^3 \right] \quad (3-13)$$

其中 $\sigma_{\text{CH}_2-\text{Au}}$ 與 $\varepsilon_{\text{CH}_2-\text{Au}}$ 分別為 Au 原子與 CH_2 粒子間的長度參數與能量參數， $\sigma_{\text{CH}_2-\text{Au}} = 0.3495 \text{ nm}$ 與 $\varepsilon_{\text{CH}_2-\text{Au}} = 0.4315 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。然而，這一類的模式被稱之為異種原子間的 Lennard-Jones 模式。

過去，直接使用 12-6 Lennard-Jones 模式的參數，評估異種原子間的 Lennard-Jones 模式之參數， σ 與 ε ，會使用 Lorentz 與 Berthelot 的結合定律(詳見方程式(3-5)與(3-6))。最近，Waldman 與 Hagler 推演

一個方便使用的 mixture rule，比結合定律更佳，且接近實驗的量測，如下所示：

$$\sigma_{ij} = \left(\frac{\sigma_{ii}^3 + \sigma_{jj}^3}{2} \right)^{1/6} \quad (3-14)$$

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj})^{1/2} \left(\frac{\sigma_{ii}^3\sigma_{jj}^3}{\sigma_{ij}^6} \right) \quad (3-15)$$

3.4 截斷 Lennard-Jones 勢能模式

對於 Lennard-Jones 勢能，當粒子與粒子間的距離超過某一段距離後，粒子間的作用力將會變的極小，因此可以假設一個截斷距離 r_c ，當大於截斷距離時，Lennard-Jones 勢能會等於零[109]，即

$$U(r_c) = 0 \quad (3-16)$$

利用截斷的 Lennard-Jones 勢能模式，可節省要計算的遠距離粒子作用力，且因於截斷距離外之粒子作用力影響微乎其微，對分子預測幾乎不造成影響，卻能有效簡化龐大的計算量；大部分的分子動力學文獻，都會採用粒子勢能截斷法來進行模擬。截斷距離長度的選擇，是由勢能函式的變化程度決定的，如模擬系統僅包含簡單粒子，且不考慮靜電效應與庫倫力時，通常所使用的截斷距離約在 $2.5\sim 3.0\sigma$ 之間， σ 為兩分子間平衡距離；反之，若考慮具有電荷的粒子行為時，則截斷距離會選擇在 5σ 以上甚至超過 10σ 。

但是，利用如此模式對於壓力與位能會有影響[109]，因此其需要加一個壓力與位能修正項 P_{LR} 與 U_{LR} ，如下所示：

$$P_{LR} = -\frac{16\pi}{3r_c^3} \rho^2 \left(1 - \frac{2}{3r_c^6} \right) \quad (3-17)$$

$$U_{LR} = -\frac{8\pi}{3r_c^3} \rho \left(1 - \frac{1}{3r_c^6} \right) \quad (3-18)$$

其中壓力的定義詳見第 4.4.2 節。

第4章 模擬方法與性質

分子動力學(molecular dynamics, MD)模擬是建構一個假想的粒子系統來模擬微觀世界的物理現象，系統中各個粒子之間的相互作用，透過力場(force field)或勢能(potential)來決定。然而粒子在相空間(phase space)的運動規律與軌跡，會受到運動方程式(equation of motion)所統御。分子動力學模擬除了可以直接描述微觀的原子或分子運動之外，並且按照統計力學原理得到該系統所對應的巨觀的物理特性。因此，分子動力學模擬對巨觀的物理現象上可以做出微觀的本質之解釋，是一個相當有用的模擬技術。

本研究使用非平衡態分子動力學(non-equilibrium molecular dynamics, NEMD)模擬包含有兩種，(1)恆容恆溫的非平衡態分子動力學 [72-74](isochoric isothermal non-equilibrium molecular dynamics, NVT-NEMD); (2) 恆壓恆溫的非平衡態分子動力學 [27,81-84,94](isobaric isothermal non-equilibrium molecular dynamics, NPT-NEMD)。非平衡態分子動力學模擬的基本演算法，源自於 Edberg, Evans 與 Morriss [72] 的 SLLOD 運動方程式(SLLOD's equation of motion)，配合與 Lee-Edwards 的滑動邊界條件(sliding boundary condition)[110]。這個演算法通常用來模擬流體在 simple shear flow。並且使用 Leapfrog scheme [111] 求解運動方程式，當 shear rate 大於 $1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ，設定時間步階(timestep)的大小會隨著 shear rate 增加而減少，從 1.0 fs 到 0.1 fs。

在下面，針對與本研究相關的 SLLOD 運動方程式、邊界條件、數值方法與基本的流變性質簡單地介紹。

4.1 SLLOD 運動方程式

SLLOD 運動方程式是源自於非平衡態統計力學理論上 [112,113]，Hoover 的”DOLLS” tensor 之倒數(inverse)而命名之，其中”DOLLS” tensor 為粒子的位置(\mathbf{q})與動量(\mathbf{p})向量之乘積，即 \mathbf{qp} 。

4.1.1 NVT-NEMD 系統

恆容恆溫的非平衡態分子動力學之運動方程式[72-74]，如下所示：

$$\dot{\mathbf{q}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \dot{\gamma} y_i \mathbf{e}_x \quad (4-1)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{f}_i - \dot{\gamma} p_{yi} \mathbf{e}_x - \xi \mathbf{p}_i \quad (4-2)$$

$$\xi = \frac{\sum_{i=1}^N (\mathbf{f}_i \cdot \mathbf{q}_i - \dot{\gamma} p_{xi} p_{yi})}{\sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2} \quad (4-3)$$

其中 x 方向為剪切流動方向， y 方向為梯度方向， \mathbf{q}_i 為原子 i 的位置， \mathbf{p}_i 為原子 i 的獨特的動量(peculiar momentum)， m_i 為原子 i 的質量， $\dot{\gamma}$ 為 shear rate， \mathbf{e}_x 為單位向量(unit vector)，平行於流動方向， \mathbf{f}_i 為原子 i 的作用力， ξ 為 Gaussian 的控制溫度的參數， N 為總原子數。特別地， $\dot{\gamma}=0$ 時，NVT-NEMD 會相當於 NVT-EMD 模擬。藉由 *ad hoc* 速度比例法[67,73](*ad hoc* velocity rescaling method)使系統的溫度穩定達到設定溫度 T_{set} 。

此外，對於原子 i 的作用力 \mathbf{f}_i ，可從上面第 3.1 節的分子鏈勢能函數之導數，代入到 Hamiltonian 的運動方程式[67]可得，如下所示：

$$\mathbf{f}_i = -\sum_{j \neq i}^N \nabla_i U(r_{ij}) \quad (4-4)$$

在 Chynoweth *et al.* 的研究[114]上有完整的 LJ，鍵拉伸，鍵彎曲與扭曲作用力之推演結果，其中 r_{ij} 為原子 i 到原子 j 的距離。

4.1.2 NPT-NEMD 系統

恆壓恆溫的非平衡態分子動力學之運動方程式[27,81-84,94]，如下所示：

$$\dot{\mathbf{q}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \dot{\gamma} y_i \mathbf{e}_x + \mathbf{q}_i \dot{\varepsilon} \quad (4-5)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{f}_i - \dot{\gamma} p_{yi} \mathbf{e}_x - (\xi + \dot{\varepsilon}) \mathbf{p}_i \quad (4-6)$$

$$\dot{V} = 3V \dot{\varepsilon} \quad (4-7)$$

$$\ddot{\varepsilon} = \frac{(P - P_{set})V}{Q_p k_B T_{set}} \quad (4-8)$$

$$\xi = \frac{\sum_{i=1}^N (\mathbf{f}_i \cdot \mathbf{q}_i - \dot{\gamma} p_{xi} p_{yi})}{\sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2} - \dot{\varepsilon} \quad (4-9)$$

其中 $V = V(t)$ 為系統的體積，Gaussian 與 Anderson 的控制溫度參數 ξ 與控制壓力參數 ε ，會隨時間而變化， T_{set} 與 P_{set} 分別為系統溫度與壓力之設定值， Q_p 為 damping constant， k_b 為波茲曼常(Boltzmann's constant)。特別地，當 $\dot{\gamma} = 0$ 時，NPT-NEMD 會相當於 NPT-EMD 模擬。

注意地， Q_p 以試誤法[81](try and error)來設定，其會間接地影響到體積預測的穩定性。在本研究中， Q_p 設定為 $100/k_B T_{set}$ 。此外，我們搭配 Wang 與 Fichthorn 提出的壓力修正方法[94]，有助於解方程式(4-7)之體積變化方程式的數值穩定(numerical stable)。體積變化方程式相當於表示系統的三個維度之尺寸變化，由於系統體積為矩形時，我們固定系統的流動與梯度方向之尺寸，將體積的變化反映在週期方向上的尺寸，這個測試在下面的第 5.2 節會說明不同系統的尺度對統計性質之影響。

4.2 邊界條件

在分子動力學模擬中，對於邊界條件的設定，可以分為週期邊界條件 [109](Periodic boundary condition) 與滑動塊狀週期邊界條件 [110](Sliding brick periodic boundary condition)。

4.2.1 週期邊界條件

週期性的邊界條件始於波爾(Niels Bohr)在處理量子力學上一個粒子被侷限於一個寬廣的位能井之基本問題上。然而，在進行分子動力學模擬過程中，邊界條件的設定採用週期性邊界條件，週期性邊界條件為分子動力學中最經常被採用的邊界條件，利用假想的空間來維持系統粒子數目固定，此種邊界條件被廣泛的使用主要是因為其具有兩個重要的優點：

A. 少量的計算求得巨觀系統的性质

當模擬一個微小系統時，如計算三維系統時六面都採用週期性邊界，可將此系統視為一個無限大的系統，便可以用少量的粒子來預測塊材(bulk)的性质，是一個有效減少計算負荷的方法。

B. 消除表面效應

當模擬的系統分子數約在數百到數千時，其暴露表面的分子所佔的比率是相當龐大，即表示其邊界的表面分子將會影響到系統內部的能量，而週期性邊界的存在將使系統的介面消失，也就意味著表面的能量可以被消彌。

圖 4-1 為二維的週期性邊界的示意圖，僅中間正方形中的系統為真正實際需要計算模擬的主要系統(primary cell)，其餘八個區域皆是週期性邊界所產生出來的映像區(image cell)，這八個映像區的幾何大小、分子數目、粒子位置、速度、加速度都和模擬的系統一致。

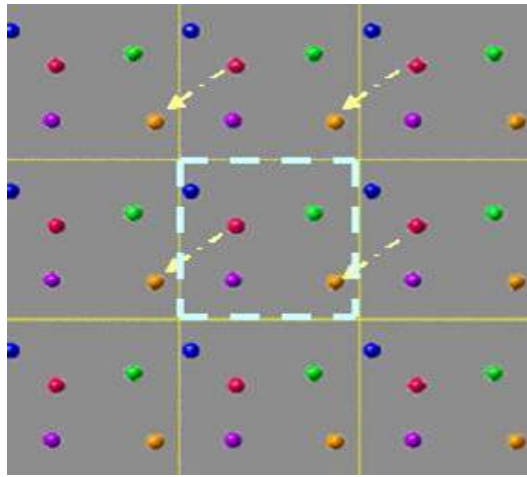


圖 4-1 二維週期性邊界示意圖

整體上週期性邊界的概念是，當有一顆分子從下方離開系統時，根據映像法則，從相對另一個方向上會有另一顆具有相同速度和方向的分子進入此系統，如此一來不但能保持系統分子數目的一致，也能使系統能量維持恆定。

在下面圖 4-2 所示，可以化減為一維數線來說明週期性邊界條件之數學定義，其中主要計算區(primary cell)的長度為 L ；而當粒子 i 跑出在主要計算區的右邊界時，其位置為 X_i ，如黃色球所示，即表示 $X_i > L$ ；相對地會由左邊界進入一個粒子到主要計算區內，如紅色球所示，其位置為 X_{New} ，然而，在數線上， $X_{New} < X_i$ ，且 $\Delta X = X_i - X_{New} = L$ 。因此，可以找出，當 $X_i > L$ ， $X_{New} = X_i - L$ 。同理，當粒子跑到主要計算區的左邊， $X_i < 0$ ，因此會有一個粒子由右邊方向進入主要計算區，即 $X_{New} = X_i + L$ 。

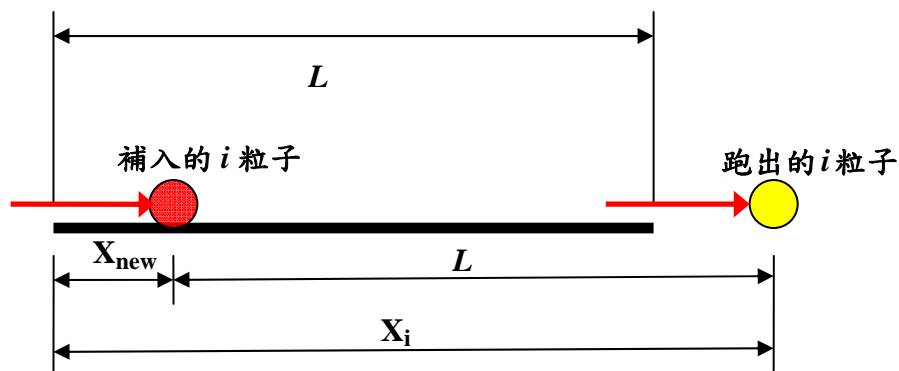


圖 4-2 一維週期性邊界示意圖

因此，

$$\text{當 } X_i > L, X_{New} = X_i - L \quad (4-10)$$

$$\text{當 } X_i < 0, X_{New} = X_i + L \quad (4-11)$$

採取週期性邊界條件時，系統內部也將受到映像區的粒子影響，因此模擬過程中會以最小鏡像法則(Minimum-Image Criterion)來處理邊界系統。當勢能的距離超過一定長度後，粒子間之受力幾乎趨近於零，故為了簡化計算量通常當兩粒子超過一個截斷距離(cutoff distance, r_c)時，則可令此兩粒子間之受力關係為零，因此當模擬系統的粒子與映像系統內部的粒子距離超過截斷距離時，可以不用考慮映像系統分子的影響，系統長度通常都會選擇大於兩倍的截斷半徑， $L > 2r_c$ 。當系統內 i, j 兩個粒子，當兩粒子間距離小於 $L/2$ 時，如圖 4-3，此時粒子 i 和鄰近映像區的粒子 j 距離必遠大於截斷距離，故不需考慮映像區之粒子：當 $r_{ij} < L/2$ ， $r_{ij} = r_j - r_i$ 。

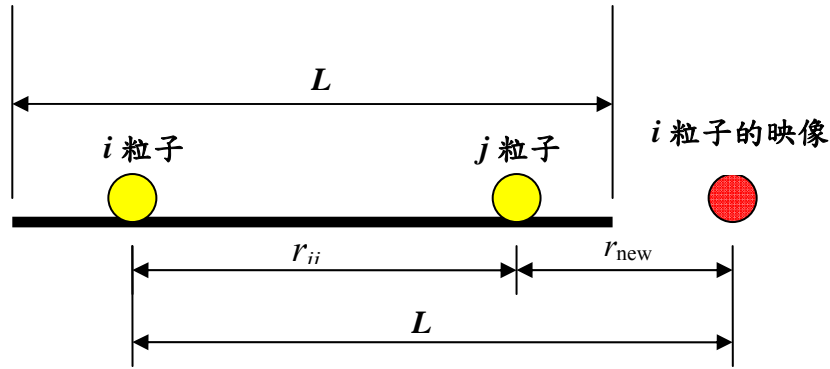


圖 4-3 當 $r_{ij} < L/2$ ，維最小鏡像法則示意圖

當系統內兩粒子間距大於 $L/2$ 時，則需考慮周圍映像系統內部粒子的影響如圖 3.5，其相互的距離於截斷半徑之外，因此兩粒子間作用力可被忽略，但因週期性邊界鄰近區塊會有一顆和粒子 i 相對應的分子，而此映像粒子會和粒子 j 相互作用，故應以粒子間距離 r_{New} 取代原來的 r_{ij} ，故邊界處理應當為

$$\text{若 } r_{ij} > L/2, r_{ij,new} = r_{ij} - L \quad (4-12)$$

$$\text{若 } r_{ij} < -L/2, r_{ij,new} = r_{ij} + L \quad (4-13)$$

圖 4-4 當 $r_{ij} > L/2$ ，維最小鏡像法則示意圖

4.2.2 滑動塊狀週期邊界條件

邊界滑動的週期性邊界條件，為 Lees 與 Edwards[110]在均勻相 (homogenous) 的剪切流場上所處理的邊界條件。如下圖 4-5 所示，左圖為還未開始進行剪切變形之前系統的組態，中間黃色區域就是主要計算區，白色為週期邊界條件的映像系統，藍色是。邊界滑動的映像系統。右圖所示，主要計算區的上方與下方的邊界滑動的映像系統會隨時間移動，上方的映像系統會往右移，下方的映像系統會往左移，如此將造成主要計算區內產生剪切流動。

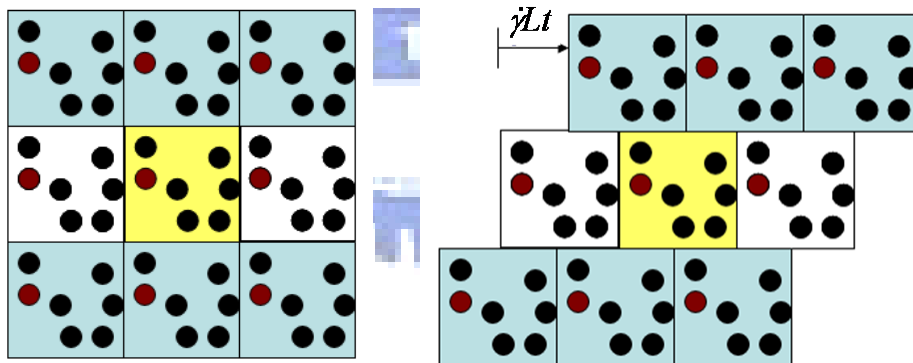


圖 4-5 滑動塊狀週期邊界條件示意圖

接下來，要明確地定義邊界滑動的週期性邊界條件：當主要計算區內粒子穿越至其上方的映像系統，必定在其下方的映像系統的粒子也會進入主要計算區內。當在時間 t 之下，邊界滑動的剪切率為 $\dot{\gamma}$ ，系統高度為 L ，因此可以表示出邊界已經滑動了 $\dot{\gamma}tL$ 。因此，出去的

粒子位置 \mathbf{r}_i 必須扣掉 $\dot{\gamma}tL$ ，再取週期性邊界條件才會進入到主要計算區內 \mathbf{r}_i^{new} ，此外，其速度 \mathbf{v}_i 也必須修正，映像系統的移動速度為 $\dot{\gamma}L$ ，由於上方與下方的映像系統之移動方向方是相反的，因此由下方進入主要計算區內的粒子之速度 \mathbf{v}_i^{new} 必須扣除 $\dot{\gamma}L$ 。所以，邊界滑動的週期性邊界條件之數學定義為，

$$\mathbf{r}_i^{new} = (\mathbf{r}_i - \mathbf{i}\dot{\gamma}tL)_{\text{mod}L} \quad (4-14)$$

$$\mathbf{v}_i^{new} = \mathbf{v}_i - \mathbf{i}\dot{\gamma}L \quad (4-15)$$

反之，當主要計算區內粒子穿越至其下方的映像系統中，粒子的位置必須加上 $\dot{\gamma}tL$ ，速度必須加上 $\dot{\gamma}L$ ，再取週期性邊界條件會進入到主要計算區內 \mathbf{r}_i^{new} ，因此其定義為，

$$\mathbf{r}_i^{new} = (\mathbf{r}_i + \mathbf{i}\dot{\gamma}tL)_{\text{mod}L} \quad (4-16)$$

$$\mathbf{v}_i^{new} = \mathbf{v}_i + \mathbf{i}\dot{\gamma}L \quad (4-17)$$

4.3 數值方法

分子動力學模擬中求解牛頓運動方程式，為一階或二階的常微分方程式，其數值方法為有限差分法為基礎，即利用泰勒展開式將每個分子的位置和速度進行展開，如下所示，再根據此二式，推導出以下各種有限差分型式的演算法[67,110]：

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} \Delta t + \frac{d^2\mathbf{r}(t)}{dt^2} \frac{\Delta t^2}{2} + \frac{d^3\mathbf{r}(t)}{dt^3} \frac{\Delta t^3}{6} + O(\Delta t^4) \quad (4-18)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} \Delta t + \frac{d^2\mathbf{v}(t)}{dt^2} \frac{\Delta t^2}{2} + \frac{d^3\mathbf{v}(t)}{dt^3} \frac{\Delta t^3}{6} + O(\Delta t^4) \quad (4-19)$$

4.3.1 Euler 演算法

最簡單直接的求解運動方程式方法[115]，將展開的軌跡方程式取前兩項來作運算，因為其形式簡單計算速度快，但誤差達到二階運算誤差：

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \dot{\mathbf{r}}(t)\Delta t \quad (4-20)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \mathbf{a}(t)\Delta t \quad (4-21)$$

4.3.2 Verlet 演算法

Verlet 演算法[67]先將 $\mathbf{r}(t + \Delta t)$ 與 $\mathbf{r}(t - \Delta t)$ 做三階展開，並將兩式相加後可以得到運算關係式為：

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \mathbf{a}(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (4-22)$$

由於計算時僅需使用加速度，如需速度項時才藉由差分法求得：

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (4-23)$$

此方法的優點在於即使在較大的 timestep，仍有極佳的收斂性，且位置只需計算兩階，卻達四階準確度，不但做到誤差同時也有效減低運算次數，但速度項僅為近似值求得。

4.3.3 Leap Frog 演算法

Leap Frog 演算法[67]採取速度的 $\frac{1}{2}$ 項展開，再利用差分法求得速度項關係式：

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = \mathbf{v}\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \mathbf{a}(t)\Delta t + O(\Delta t^3) \quad (4-24)$$

$$\mathbf{v}(t) = \frac{1}{2}[\mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) + \mathbf{v}\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right)] \quad (4-25)$$

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \Delta t \cdot \mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) + O(\Delta t^3) \quad (4-26)$$

此方法改善了速度估算上的缺點，並降低誤差，於模擬過程中較容易控制溫度，但是其速度仍是近似值，運算速度也較 Verlet 演算法慢一點。

4.3.4 Velocity Verlet 演算法

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \Delta t \cdot \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^3) \quad (4-27)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}[\mathbf{a}(t + \Delta t) + \mathbf{a}(t)]\Delta t + O(\Delta t^3) \quad (4-28)$$

Velocity Verlet 演算法[67]進一步的改進了速度值的估算，但是計算上比 Leap-Frog 演算法耗時。

4.3.5 Beeman 演算法

Beeman 演算法[67]的位置項與 Verlet 演算法相同，但是在速度的計算是則比 Verlet 更準確，所以在能量守恆上會更好，但 Beeman 不是為時間可逆(time reversible)。

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \left[\frac{2}{3}\mathbf{a}(t) - \frac{1}{6}\mathbf{a}(t - \Delta t)\right]\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (4-29)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \left[\frac{1}{3}\mathbf{a}(t + \Delta t) + \frac{5}{6}\mathbf{a}(t) - \frac{1}{6}\mathbf{a}(t - \Delta t)\right]\Delta t + O(\Delta t^3) \quad (4-30)$$

4.3.6 Gear Predict-Corrector 演算法

由 Rahman 首先將 Gear 的 Predict-Corrector 使用在分子動力學上 [67]，Gear 再將此方法整理為一個完整方法；此求解運動方程式方法的處理過程分成三個部分，分別為預測(Prediction)、計算(Evaluation)和修正(Correction)。

首先利用已知的數值計算出下個時間間隔分子的位置與其位置的微分值，第二個步驟求出預測位置的分子所受的加速度，最後再將此加速度和下個時間間隔(next time step)的加速度差值修正預測，求出正確的粒子位置和速度，以下針對五階 Predict-Corrector 方法作展開。

(i) 預測：首先使用泰勒展開式對位置、速度、加速度以及更多的微分項作預測，其展開式如下，其中上標羅馬數字代表微分次數：

$$\begin{bmatrix} \mathbf{r}(t + \Delta t) \\ \mathbf{v}(t + \Delta t) \\ \mathbf{r}''(t + \Delta t) \\ \mathbf{r}'''(t + \Delta t) \\ \mathbf{r}^{IV}(t + \Delta t) \\ \mathbf{r}^V(t + \Delta t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & \Delta t & \frac{1}{2!}\Delta t^2 & \frac{1}{3!}\Delta t^3 & \frac{1}{4!}\Delta t^4 & \frac{1}{5!}\Delta t^5 \\ 0 & 1 & \Delta t & \frac{1}{2!}\Delta t^2 & \frac{1}{3!}\Delta t^3 & \frac{1}{4!}\Delta t^4 \\ 0 & 0 & 1 & \Delta t & \frac{1}{2!}\Delta t^2 & \frac{1}{3!}\Delta t^3 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \Delta t & \frac{1}{2!}\Delta t^2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & \Delta t \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{r}(t) \\ \mathbf{v}(t) \\ \mathbf{r}''(t) \\ \mathbf{r}'''(t) \\ \mathbf{r}^{IV}(t) \\ \mathbf{r}^V(t) \end{bmatrix} \quad (4-31)$$

(ii) 計算：由牛頓第二運動定律求出在新預測位置每個分子所受的力，並轉換為分子加速度。

$$\mathbf{F}(t + \Delta t) = -\frac{\partial U(\mathbf{r}(t + \Delta t))}{\partial \mathbf{r}} \hat{\mathbf{r}} \quad (4-32)$$

$$\mathbf{a}_i(t + \Delta t) = \frac{\mathbf{F}(t + \Delta t)}{m_i} \quad (4-33)$$

(iii) 修正：將步驟 2 計算出的 $\mathbf{r}''(t + \Delta t)$ 與步驟 3 的 $\mathbf{a}_i(t + \Delta t)$ 相減求出差值 $\Delta \mathbf{R}$ ：

$$\Delta \mathbf{r}''(t + \Delta t) = [\mathbf{a}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}''(t + \Delta t)] \quad (4-34)$$

$$\Delta \mathbf{R} \equiv \frac{\Delta t^2}{2} \Delta \mathbf{r}'' \quad (4-35)$$

將原先預測值做修正：

$$\begin{bmatrix} \mathbf{r} \\ \mathbf{v}\Delta t \\ \frac{1}{2!}\mathbf{r}''\Delta t^2 \\ \frac{1}{3!}\mathbf{r}'''\Delta t^3 \\ \frac{1}{4!}\mathbf{r}'''\Delta t^4 \\ \frac{1}{5!}\mathbf{r}^{(V)}\Delta t^5 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{r} \\ \mathbf{v}\Delta t \\ \frac{1}{2!}\mathbf{r}''\Delta t^2 \\ \frac{1}{3!}\mathbf{r}'''\Delta t^3 \\ \frac{1}{4!}\mathbf{r}'''\Delta t^4 \\ \frac{1}{5!}\mathbf{r}^{(V)}\Delta t^5 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \alpha_0 \\ \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \\ \alpha_4 \\ \alpha_5 \end{bmatrix} \Delta \mathbf{R} \quad (4-36)$$

其中 α_0 、 α_1 、 α_2 、 α_3 、 α_4 與 α_5 為 Gear Predictor-Corrector 演算法的常數值，會隨著演算法計算階數 (q) 不同而改變，其數值如表 3.2 所示。此表在 $q=5$ 中 α_0 已經過 Rahman 修正為 $3/16$ ，認為 $\alpha_0=3/16$ 時收斂效果比原來 Gear 的 $\alpha_0=3/20$ 較好。

表 4-1 Gear Predictor-Corrector 演算法參數表， q 代表階數[67,110]

	$q=3$	$q=4$	$q=5$
α_0	1/6	19/120	3/20
α_1	5/6	3/4	251/360
α_2	1	1	1
α_3	1/3	1/2	11/18
α_4	—	1/12	1/6
α_5	—	—	1/60

4.4 基本性質

在分子動力學上，統計應力張量是一個很重要的性質。在剪切流動系統中，熱力學狀態的溫度與壓力、流變性質的黏度、第一與第二正向應力係數，以及黏彈性質的儲存模數與損失模數為本研究主要分析的對象。

4.4.1 溫度

原子系統的溫度 T 是與原子的平均動能有關，對於三維的系統之溫度定義[67,110]，如下所示：

$$T = \frac{1}{3Nk_B} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} \quad (4-37)$$

4.4.2 應力張量與壓力

在均勻平衡態系統(homogenous equilibrium system)下，對於原子系統的應力張量(stress tensor)藉由 Irving-Kirkwood 的關係式[34,67]，如下所示：

$$\tau_{\alpha\beta} = -\frac{1}{V} \left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i^\alpha p_i^\beta}{m_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N r_{ij}^\alpha f_{ij}^\beta \right) \quad (4-38)$$

其中 α 與 β 為應力張量的分量， $\alpha, \beta = x, y, \text{ or } z$ ， f_{ij} 為從原子 j 施加到原子 i 的力。關於應力張量方程式右邊的第一個總和描述動能的貢獻，而第二總和被稱之為 Virial 能量，即勢能的貢獻。然而作用力項 f_{ij} 為凡得瓦爾作用力與共價鍵作用力所構成，其中共價鍵作用力包含鍵拉伸，鍵彎曲與扭轉勢能，在 Carpenter 的研究[116]上會有詳細地說明對於不同作用力的 Virial 能量之表示式。

此外，原子系統的流體壓力(hydrostatic pressure) P 的計算，為應力張量的 trace 之平均，如下所示：

$$P = -\frac{1}{3}(\tau_{xx} + \tau_{yy} + \tau_{zz}) \quad (4-39)$$

4.4.3 黏度、第一與第二正向應力係數

對於穩態的剪切流動流場(steady state shear flow field)，其流變的材料參數包含有黏度(viscosity)、第一與第二正向應力係數(first and section normal stress coefficients)。

參考 Bird *et al.* 的著名流變著作[12]，黏度(η)與剪切率有關，其定義如下所示：

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau_{yx}}{\dot{\gamma}} \quad (4-40)$$

當 $\eta_0 = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta(\dot{\gamma})$ ， η_0 稱之為 zero-shear rate viscosity。

另一方面，對於第一與第二正向應力係數(ψ_1 與 ψ_2)，如下所示：

$$\psi_1 = \frac{N_1}{\dot{\gamma}^2} = \frac{\tau_{xx} - \tau_{yy}}{\dot{\gamma}^2} \quad (4-41)$$

$$\psi_2 = \frac{N_2}{\dot{\gamma}^2} = \frac{\tau_{yy} - \tau_{zz}}{\dot{\gamma}^2} \quad (4-42)$$

其中 N_1 與 N_2 分別被稱之為第一與第二正向應力差(first and second normal stress differences)。一般而言，對於高分子流體， ψ_1 是正值， ψ_2 是負值，且 $-\psi_2$ 大約是 ψ_1 的十分之一 ($-\psi_2 \approx 0.1\psi_1$) [12]。

4.4.4 黏彈性性質

對於在簡諧震盪流動系統中，當我們施加一個正弦函數的剪切應變(shear strain)為，

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin \omega t \quad (4-43)$$

其中 γ_0 為應變震幅(strain amplitude)， ω 為頻率(frequency)。

在 高分子黏彈性著作上[70,117,118]，普遍地知道在簡諧震盪流動系統中，施加一個正弦(sinusoidal)週期波，shear stress 的回應也是一個正弦(sinusoidal)週期波，但是會有一個相位角(phase angle) δ 存在，如下方程式所示：

$$\tau_{yx} = \tau_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (4-44)$$

其中 τ_0 為應力震幅(stress amplitude)。

然而，對於模數(modulus)為剪切應力與應變的比值，即

$$\tau_{yx} / \gamma_0 = G_d \sin(\omega t + \delta) = G'(\omega) \cos \omega t + G''(\omega) \sin \omega t \quad (4-45)$$

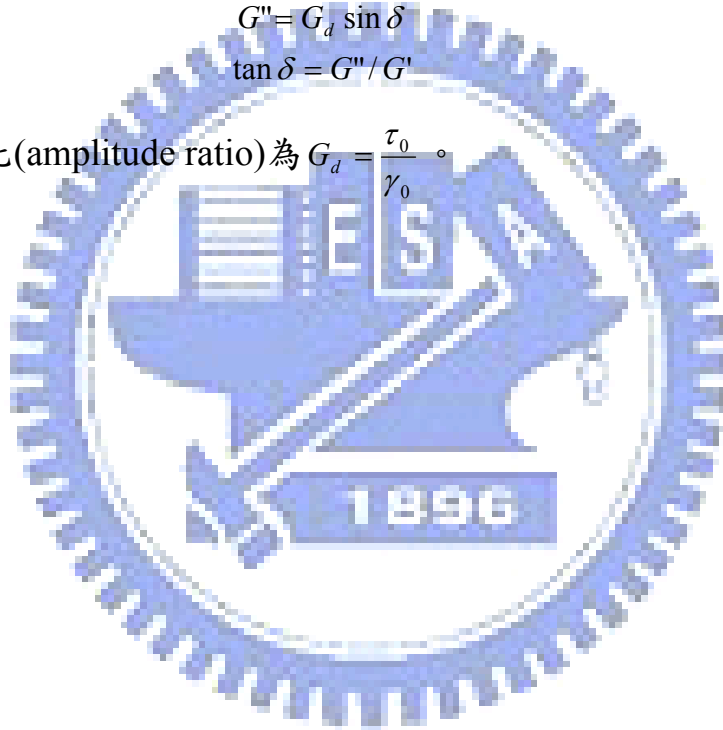
所以，可以得到，儲存模數與損失模數(storage and loss moduli)，以及相位角對儲存模數與損失模之關係，如下所示：

$$G' = G_d \cos \delta \quad (4-46)$$

$$G'' = G_d \sin \delta \quad (4-47)$$

$$\tan \delta = G'' / G' \quad (4-48)$$

其中震幅比(amplitude ratio)為 $G_d = \frac{\tau_0}{\gamma_0}$ 。



第5章 分子勢能模式之比較

對於模擬的研究而言，提出程式的可靠性是很必要的。這裡，在研究流體為 *n*-hexadecane($C_{16}H_{34}$) 分子之下，除了要驗證平衡態分子動力學與非平衡態分子動力學模擬程式之外，更藉由不同的分子勢能模式，比較在預測熱力學與流變學的性質之差距。在下面，會有兩個勢能模式 models A 與 B，分別代表為 RB model 與 TraPPE model，詳見第 3.1 節。

5.1 熱力學性質

瞭解物質的熱力學性質是很重要的，例如氣化熱(heat of vaporization)與氣液共相曲線(liquid-vapor coexistence curve)。因此，在不同的勢能模式下得到 *n*-hexadecane 的熱力學性質，分析其與實驗值定量上之差異。

5.1.1 氣化熱

氣化熱或焓， ΔH_v ，為焓的變化發生在物質從液相到氣相之間的轉折。假設氣相為理想氣體，以及在恆溫之下分子的動能與分子內勢能在氣相與液相是相等時，因此，氣化熱的計算[119]可以簡單地如下所示：

$$\Delta H_v(T) = H_{\text{gas}} - H_{\text{liquid}} \approx RT - [U_{\text{liquid}}(\text{inter}) + PV_{\text{liquid}}] \quad (5-1)$$

其中 H_{gas} 與 H_{liquid} 分別為氣相與液相的焓， R 為氣體常數， T 與 P 為給予的溫度與壓力， $U_{\text{liquid}}(\text{inter})$ 為在液相的分子間勢能(即凡德瓦爾力貢獻)， V_{liquid} 為在液相的體積。上面的方程式為參考 Horn *et al.*[119] 在水分子的熱力學性質之研究，他們推演出氣化熱公式，並且使用 NPT-EMD 模擬計算出水分子的氣化熱，與實驗值比較是很接近的。因此，我們將利用方程式(5-1)來預測 *n*-hexadecane 的氣化熱。

本研究藉由 NVT-EMD 模擬，評估氣態與液態 *n*-hexadecane 分別在標準狀態 ($T=298\text{ K}$ 與 $\rho=0.770\text{ g/cm}^3$) 與沸點狀態 ($T=560\text{ K}$ 與 $\rho=0.572\text{ g/cm}^3$) [5] 時的氣化熱，並且將這兩個狀態點分別地稱之為狀態 1 與 2 (state point 1 與 state point 2)。模擬系統為 144 個 *n*-hexadecane 分子在方正的模擬盒子 (simulation box of cube)，並且為三維週期性邊界條件 (three dimension periodic boundary condition) 之系統。在積分運動方程式上，時間步階的大小被設定為 2.0 fs，以及總模擬時間為 1000 ps。我們分別使用勢能模式 Model A 與 Model B 來評估氣化熱。

如圖 5-1 所示，可以很清楚看到氣化熱的變化在不同的勢能模式與狀態之下，都是很穩定的收斂趨勢。

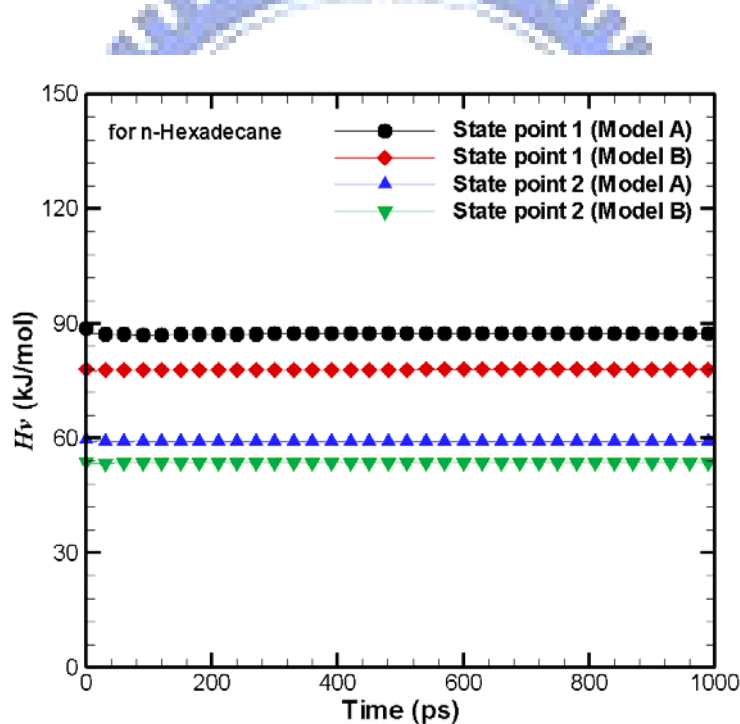


圖 5-1 不同的勢能 Models A and B 對氣化熱 ΔH_v 隨時間變化在兩個狀態點下：
(a) state point 1 為 298 K 與 0.770 g/cm^3 ；(b) state point 2 為 560 K 與 0.572 g/cm^3

我們將所有的氣化熱結果整理在表 5-1。結果顯示，使用 Model B 得到的氣化熱都會很明顯地比 Model A 偏高。在使用相同的勢能模式 Model A 之下，我們的結果與 Chynoweth and Michopoulos [5] 的預測是很靠近的。進一步，勢能模式 Model A 與 Model B 與實驗值 [5,120] 的比較下，大致上是很接近的。由方程式 (5-1) 可見，氣化熱為系統的

溫度項 RT 與壓力-體積項 PV_{liquid} ，以及分子間勢能 $U_{\text{liquid}}(\text{inter})$ 所貢獻。在本研究中，以分子間勢能 $U_{\text{liquid}}(\text{inter})$ 為最大的貢獻者，佔了 93% 的氣化熱。然而， $U_{\text{liquid}}(\text{inter})$ 為與 Lennard-Jones 勢能參數有關，因此 Lennard-Jones 勢能參數之差異，將會直接影響到氣化熱的預測。

表 5-1 不同的勢能 Models A and B 對比較汽化熱 ΔH_v 預測在相關 MD 文獻[5] 與實驗值[120]之比較

State points		Heat of vaporization ΔH_v (kJ/mole)			
$T(\text{K})$	$\rho(\text{g/cm}^3)$	Experimental value	Model A (Literature)	Model A (This work)	Model B (This work)
298	0.770	81.17	76.99	77.91	87.44
560	0.572	51.04	52.72	53.61	59.23

5.1.2 氣液兩相共存圖

物質的相態對溫度與密度的影響是很敏感的。這裡預測 *n*-hexadecane 的氣液共相曲線(liquid-vapor coexistence curve)，以瞭解 *n*-hexadecane 在氣液共存的平衡態下，其溫度與密度之狀態變化。

首先，初始固定體積的平衡態分子動力學(NVT-EMD)模擬之系統體積為 $V=L_x \times L_y \times L_z$ ，其中 $L_x=4.0$ nm， $L_y=4.0$ nm， $L_z=12.5$ nm，包含有 240 個 *n*-hexadecane 分子。週期性邊界條件被應用在模擬系統的三個方向上。在積分運動方程式上，時間步階的大小被設定為 2.0 fs，以及總模擬時間設定為 1.0 ns 以達到液態 *n*-hexadecane 的平衡狀態。接下來，系統的 z 方向大小擴大兩倍，即為 $L_z=25.0$ nm，並且把塊狀的 *n*-hexadecane 移到系統的中心，再跑 4.0 ns 的模擬時間。之後，在系統的 z 方向上的密度分佈將會呈現兩個對稱的介面(symmetric interface)，介面分佈與超正切函數(hyperbolic tangent function)之形式 [121] 很相似，從密度分佈上將可以找到液相與氣相密度，如下所示：

$$\rho(z) = 0.5(\rho_L + \rho_V) - 0.5(\rho_L - \rho_V) \tanh[(z - z_0)/d] \quad (5-2)$$

其中 ρ_L 與 ρ_V 分別為氣液相密度， z_0 為 Gibbs 分面的位置(position of Gibbs' dividing surface)， d 為氣液介面的厚度(thickness of the liquid-vapor interface)。

如圖 5-2 與圖 5-3 所示，在不同溫度下 z 方向的密度分佈圖，分別使用勢能模式 Model A 與 Model B 得到。這兩張圖都可以很清楚看到曲線為兩個對稱性介面具有氣體與液體。高原區域表示為液相密度，低處平地則為氣相密度。對於 Model A 在圖 5-2 所示，溫度範圍為 350~400 K 下，密度分佈都全為液相，沒有氣體分子產生。接著，當溫度增加到 450K 時才會有少許的氣體產生。最後在溫度高於 500K 時才會有明顯的氣體與液體共相的情形產生。對於 Model B 在圖 5-3 所示，也是很相似於圖 5-2，大約在溫度大於 550 K 以上才會有顯著的氣相出現。因此在不同溫度之下，由圖 5-2 與圖 5-3 可以相對地找出液相與氣相的密度。進一步，在圖 5-4 得到 *n*-hexadecane 的氣液共相曲線，如下所示：

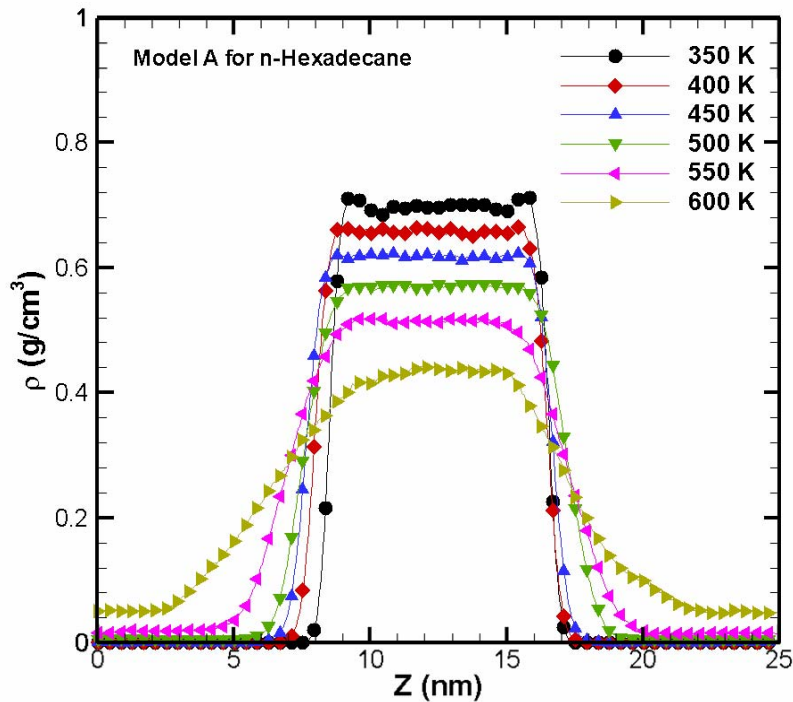


圖 5-2 勢能 Model A 對於氣液共存之密度分佈在溫度範圍為 300 – 600 K 下

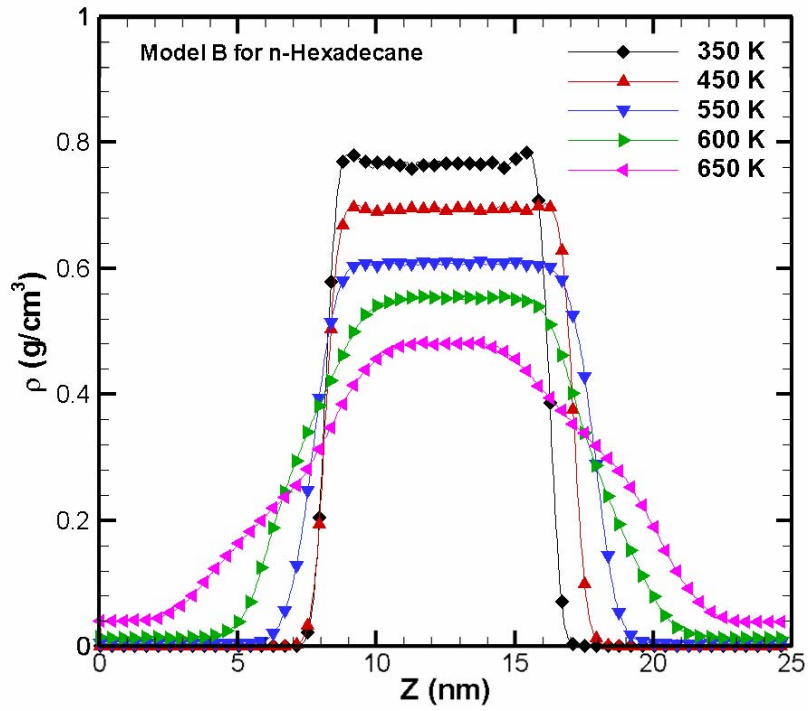


圖 5-3 勢能 Model B 對於氣液共存之密度分佈在溫度範圍為 350–650 K 下

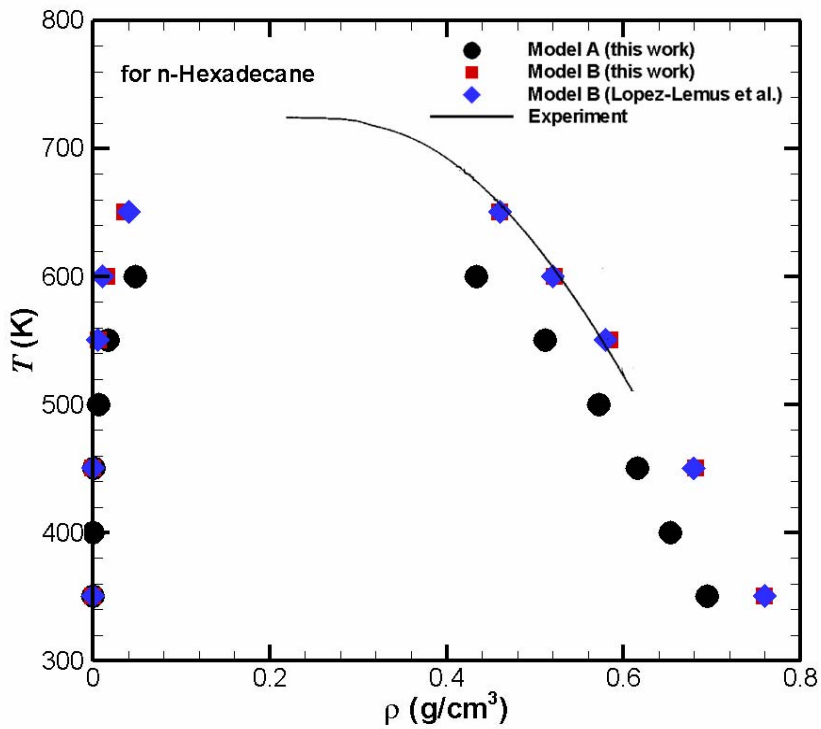


圖 5-4 勢能 Models A 與 B 的溫度對密度之氣液共存相圖對文獻與實驗值比較

結果上，使用 Model B 得到的液相密度都會很明顯地比 Model A 偏高，相對於其氣相密度都會很明顯地比 Model A 偏低。此外，在使用相同的勢能模式 Model B 之下，我們的結果與 López-Lemus *et al.* 的預測[122]是很接近的。大致上，Model B 與實驗值[122,123]的比較下是很接近的。對於 Model A 與實驗值的比較下，看起來兩者之間的差距比較大。對於勢能模式 Model B，我們利用 law of rectilinear diameters 與 Ising scaling law[124,125]去擬合(fitting)氣液共相密度數據，可以評估出 *n*-hexadecane 的臨界點(critical point)，如下所示：

$$\frac{\rho_l + \rho_v}{2} = \rho_c + C_1(T - T_c) \quad (5-3)$$

$$\rho_l - \rho_v = C_1(T - T_c)^\beta \quad (5-4)$$

其中 ρ_l 與 ρ_v 為液相與氣相密度， ρ_c 為臨界密度(critical density)， T_c 為臨界溫度(critical temperature)， β 為 Ising-type critical exponent($\beta = 0.32$)， C_1 與 C_2 為 fitting parameters。

最後，我們的臨界溫度與臨界密度 ρ_c 分別為 720.9 K 與 0.235 g/cm³，與 *n*-hexadecane 的實驗值[101,126]的臨界溫度 723.6 K 與臨界密度 0.219 g/cm³ 比較是很接近的。對於熱力學性質，可以瞭解在兩個不同的勢能 Model A 與 Model B 上，基本上定性的預測是很好的，相對地，在定量的預測上，Model B 則是比 Model A 較佳的。

5.2 流變學性質

使用 NVT-NEMD 模擬研究黏度與剪切率有關的流變性質，對於模擬系統之幾何與尺度，如圖 5-5 所示，模擬箱子為矩形，對於箱子的 x ， y 與 z 方向的尺寸分別為 $L_x=3.0$ nm， $L_y=4.5$ nm， $L_z=4.5$ nm，包含有 144 個 *n*-hexadecane 分子在溫度 477.6 K 與密度 0.896 g/cm³ 下。此外，系統的 x ， y 與 z 方向分別表示流動，梯度與周期性方向。在一個寬廣的剪切率範圍 $1 \times 10^{8.5} - \times 10^{12.5}$ s⁻¹ 之下，我們觀察勢能模式 A 與 B 對流變性質的影響，將分成以下兩部分來討論之。

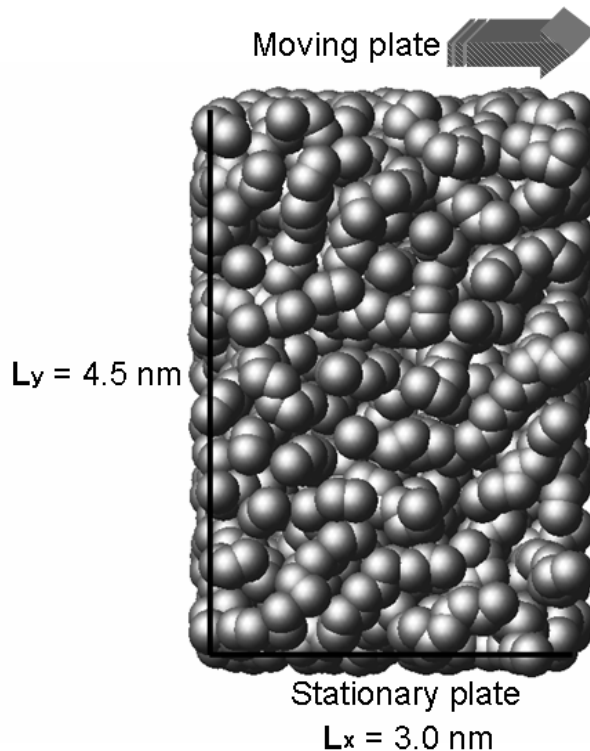


圖 5-5 剪切流動系統之幾何形狀與尺度

5.2.1 NVT-NEMD 模擬系統

在流變性質中，黏度是一個流體性質，常用來表示材料在變形過程中受到阻力的程度，為一個很重要的指標。非牛頓流體的黏度 (viscosity) 與剪切率 (shear rate) 之關係上會包含有牛頓區域之 zero-shear rate viscosity 與非牛頓區域之 shear thinning 行為。此外，由 Rouse model 的 relaxation time 與 zero-shear rate viscosity 的關係式 [3,81,92,127]，可以得到 critical shear rate，表示為牛頓區域到非牛頓區域之轉折點[3,81]。

畫出一個常見的流動曲線 (conventional flow curve)，即在全對數座標上黏度 vs. 剪切率，如圖 5-6 所示：觀察到黏度隨剪切率的減少，很清楚地這是一個非牛頓流體的本質，被稱之為流體的 shear thinning 行為。在剪切率為 $1 \times 10^{10.0} - \times 10^{12.0} \text{ s}^{-1}$ 範圍的線性行為 (linear behavior)，可以被表示為一個 “power-law” 關係式 [5,93] (power-law dependence)，如下所示：

$$\eta = A_k \dot{\gamma}^k, 1 \times 10^{10.0} \text{ s}^{-1} \leq \dot{\gamma} \leq 10^{12.0} \text{ s}^{-1} \quad (5-5)$$

其中 A_k 為一個比例常數(constant of proportionality)， k 為一個 power-law 指數。在圖 5-6 所示，虛線表示為 power law 的擬合曲線(fitting curve)。我們可以得到 Model A 與 B 的 power-law 指數分別為 -0.472 與 -0.438 ，一般對於高分子的液體(polymeric liquid) 的 power-law 指數被描述在 -0.4 至 -0.9 的範圍[70]，因此這兩個勢能的 power-law 指數都合理地在這個範圍之內。此外，大約在低剪切率範圍， $\dot{\gamma} < 1 \times 10^{9.0} \text{ s}^{-1}$ ，可以看出有一個具有 zero-shear rate viscosity 的牛頓高原(Newtonian plateau regime)區域，之後會接著 shear thinning 的斜坡。

在一些流變學研究上[12,78]，常會藉由 Cross model[12,78,93]來 fitting 在圖 5-6 的 η - $\dot{\gamma}$ 數據，因此我們可以外插得到 zero-shear rate viscosity，如下所示：

$$\eta(\dot{\gamma}; \eta_0; \eta_\infty; \lambda, n) = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^{n_s}} \quad (5-6)$$

Cross model 有四個參數，其中 η_0 為 zero-shear rate viscosity， η_∞ 為 very high shear rate viscosity， λ 是一個具有時間尺度(dimensions of time)的參數， n_s 是一個無因次的指數(dimensionless exponent)用來控制 shear thinning region 的斜率(slope)。在圖 5-6 所示，實線表示為 Cross model 的 fitting curve。Model A 的 fitting 參數為 $\eta_0 = 5.39 \text{ mPa s}$ ， $\eta_\infty = 0.18 \text{ mPa s}$ ， $n_s = 0.79$ 與 $\lambda = 87.89 \text{ ps}$ ；Model B 的 fitting 參數為 $\eta_0 = 3.55 \text{ mPa s}$ ， $\eta_\infty = 0.16 \text{ mPa s}$ ， $n_s = 0.75$ 與 $\lambda = 61.64 \text{ ps}$ 。

在相同的狀態條件，溫度與密度，以及使用相同勢能模式 A 之下，我們的研究與 Chynoweth *et al.* 的結果[78]是很一致的。整體而言，比較不同勢能模式 Model A 與 Model B 對流變性質的預測之最大的差異在於，zero-shear rate viscosity 上 Model A 會比 Model B 高出許多，在 shear thinning region 的斜率 n_s 與 very high shear rate viscosity η_∞ 上，兩個勢能模式都是很接近的。最後，在實驗上[78,120]，狀態溫

度 477.6 K 與密度 0.896 g/cm³ 下，*n*-hexadecane 的 zero-shear rate viscosity 為 8.34 mPa s。因此使用勢能模式 Model A 得到的 zero-shear rate viscosity 5.39 mPa s 會比較接近實驗值，然而 Model B 則會偏離實驗值。對於 *n*-hexadecane 的流變性質性質，我們可以瞭解在兩個不同的勢能 Model A 與 Model B 上，定性的預測是很好的，相對地，zero-shear rate viscosity 之定量的預測，Model A 是比 Model B 較佳的。

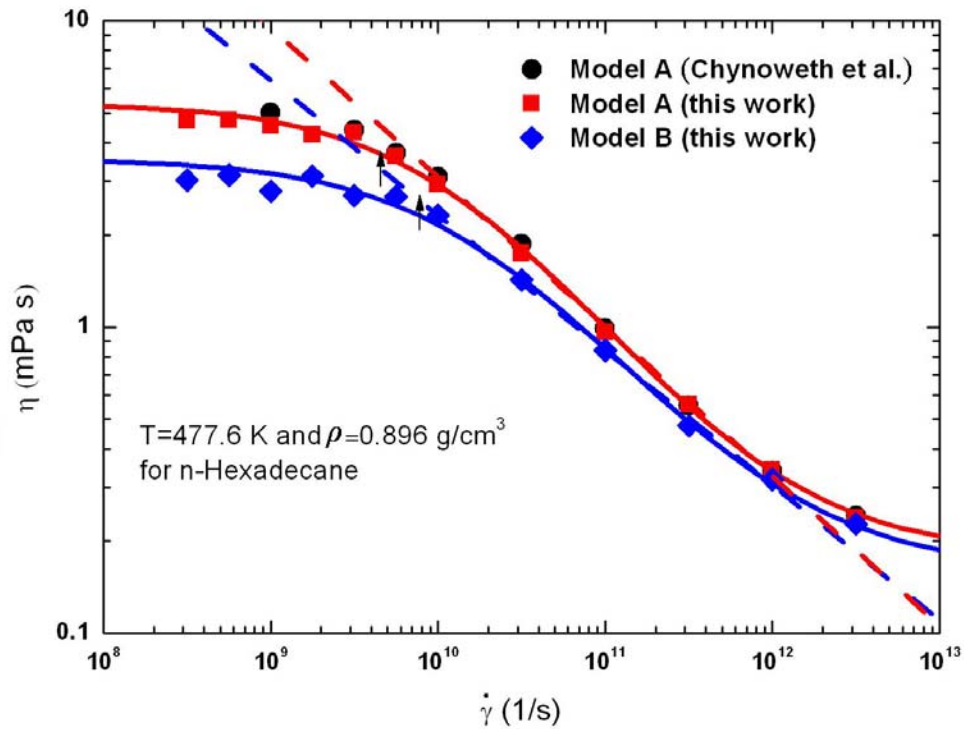


圖 5-6 勢能 Models A 與 B 對 η - $\dot{\gamma}$ 流動曲線在狀態點為 477.6 K 與 0.896 g/cm³ 下；上面的箭頭標示為 critical shear rate

Rotational relaxation time τ_R 為分子鏈本身的一種特徵時間。由高分子角度來看，*n*-hexadecane 分子為短的分鏈，因此可以藉由 Rouse model 評估 *n*-hexadecane 分子的 relaxation time [3,81,92,118,127]，

$$\tau_R = \frac{6\eta_0 M}{\pi^2 \rho RT} \quad (5-7)$$

其中 M 是 molecular weight， R 為氣體常數 (gas constant)， ρ 為平衡態下的密度。

Critical shear rate $\dot{\gamma}_c$ ，其表示為 shear thinning 的起始 shear rate，或是說由牛頓高原區域到非牛頓區域的轉折點。Berker *et al.*[3]發現 τ_R 的倒數等於 $\dot{\gamma}_c$ ，如下所示：

$$\dot{\gamma}_c = \tau_R^{-1} \quad (5-8)$$

這一個關係式之評估與在 NEMD 的觀察 critical shear rate 的數值是很一致的。

在表 5-2 所示，我們可以藉由外插的 zero-shear rate viscosity 與方程式(5-7)以及方程式(5-8)，可以得到 rotational relaxation time 與 critical shear rate。Model A 與 Model B 的 critical shear rate 為 $4.8 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 與 $7.3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ ，分別在圖 5-6 上用箭頭標示。可以很清楚看到，的確使用 rotational relaxation time 評估的 critical shear rate，很接近為牛頓高原區域到非牛頓區域的轉折點。不論 Model A 是或 Model B，Rouse model 的 critical shear rate 與在 NEMD 的觀察數值大致上是很接近的。

表 5-2 勢能 Models A 與 B 在狀態點為 477.6 K 與 0.896 g/cm^3 下之流變性質

	Model A	Model B
k	-0.472	-0.438
η_0 (mPa s)	5.392	3.551
τ (ps)	208.2	137.1
$\dot{\gamma}_c$ (s^{-1})	4.8×10^9	7.3×10^9
實驗值的 zero-shear rate viscosity[78,120] 為 8.34 mPa s		

經過上面的分析，這裡我們做個簡單的結論：勢能 Model A 對於流變性質上有比較佳的能力，相對地，勢能 Model B 對熱力學性質預測上有比較好的能力。另一方面，雖然使用不同勢能模式，在定性上對於物理現象大致上都會相似，差別在於與實驗值定量地比較之間的差距大小。因此，在本研究下面的討論，我們將選擇使用勢能 Model A 來計算一些流變性質的變化。

5.2.2 NPT-NEMD 模擬系統

在上面我們已經確認了 NVT-NEMD 模擬的可靠性，接下來將擴展到 NPT-NEMD 系統。我們將做兩個簡單的測試：第一，因為本研究的模擬箱子為矩形，為了改變系統的密度，我們討論調整系統的尺寸對其統計性值的影響；第二，在相同的溫度與 shear rate 之條件下，證明 NPT-NEMD 與 NVT-NEMD 模擬系統具有一致性。

首先，我們討論在相同密度下不同體積的尺寸對熱力學狀態與流變性質的影響，並且將說明是如何調整系統密度。如圖 5-1 所示，密度 0.896 g/cm^3 的模擬箱子的尺寸為 $3.0 \text{ nm} \times 4.5 \text{ nm} \times 4.5 \text{ nm}$ ，不是一個正立方體(Cubic)，因此，我們將分別調整系統體積的三個方向的尺度，流動方向，梯度方向與週期性方向，如表 5-3 所示，為密度由 0.896 g/cm^3 降到 0.842 g/cm^3 ，進而跑 NPT-NEMD 模擬，在 $\dot{\gamma} = 1 \times 10^{12.0} \text{ s}^{-1}$ 與溫度 477.6 K 下，總共跑 1000 ps 。選擇 $\dot{\gamma} = 1 \times 10^{12.0} \text{ s}^{-1}$ 來測試的原因，high shear rate 之下，流動系統的統計性質的收斂速度會比較快。

圖 5-7 與圖 5-8 所示，分別為壓力與黏度的變化，可以很清楚看到，在密度相同為 0.842 g/cm^3 ，但是有三種不同尺寸的模擬箱子之下，剛開始壓力與黏度的變化都會有些不一致，隨模擬時間達到足夠久之後，可以很清楚看到最後三個方向的壓力與黏度都會分別收斂到 848.4 MPa 與 0.282 mPa s ，對於這個狀態，在 $\dot{\gamma} = 1 \times 10^{12.0} \text{ s}^{-1}$ ，溫度 477.6 K ，密度 0.842 g/cm^3 之下，在 Chynoweth 與 Michopoulos[78]的研究，*n*-hexadecane 的黏度為 $0.285 \pm 0.004 \text{ mPa s}$ ，本研究的結果的與他們比較是很相近的。因此，模擬系統的密度要調整，藉由改變系統的任何個方向的尺度，是不會影響到統計性質的收斂結果。

表 5-3 密度從 0.896 g/cm^3 降到 0.842 g/cm^3 下，不同模擬系統的尺度

	L_x (nm)	L_y (nm)	L_z (nm)
Flow-direction	2.8	4.5	4.5
Gradient-direction	3.0	4.2	4.5
Periodic-direction	3.0	4.5	4.2

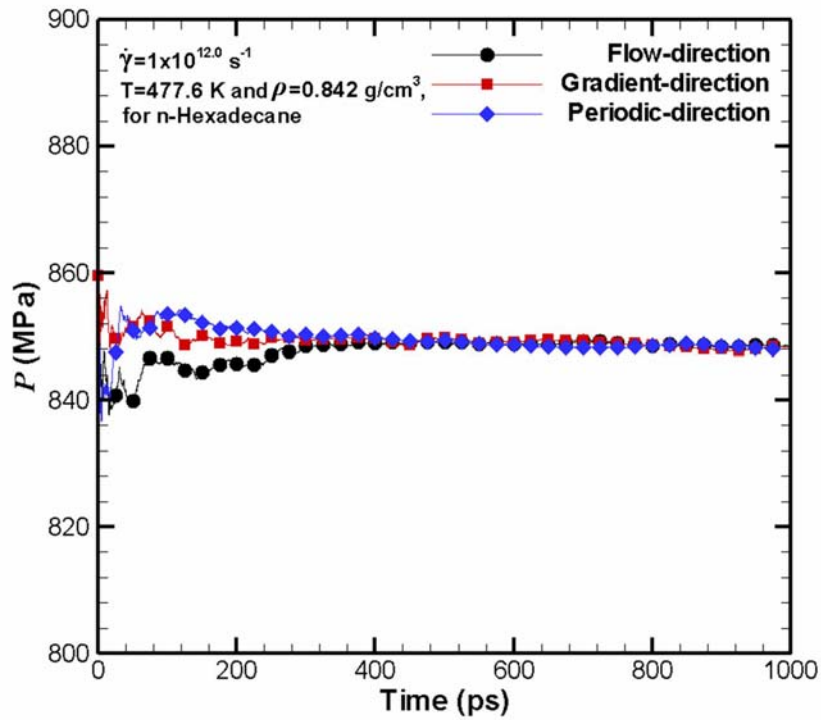


圖 5-7 在固定條件，477.6 K 與 $\dot{\gamma} = 1 \times 10^{12.0} \text{ s}^{-1}$ 下，密度從 0.896 g/cm^3 降到 0.842 g/cm^3 下，不同系統的尺度之壓力隨時間之變化

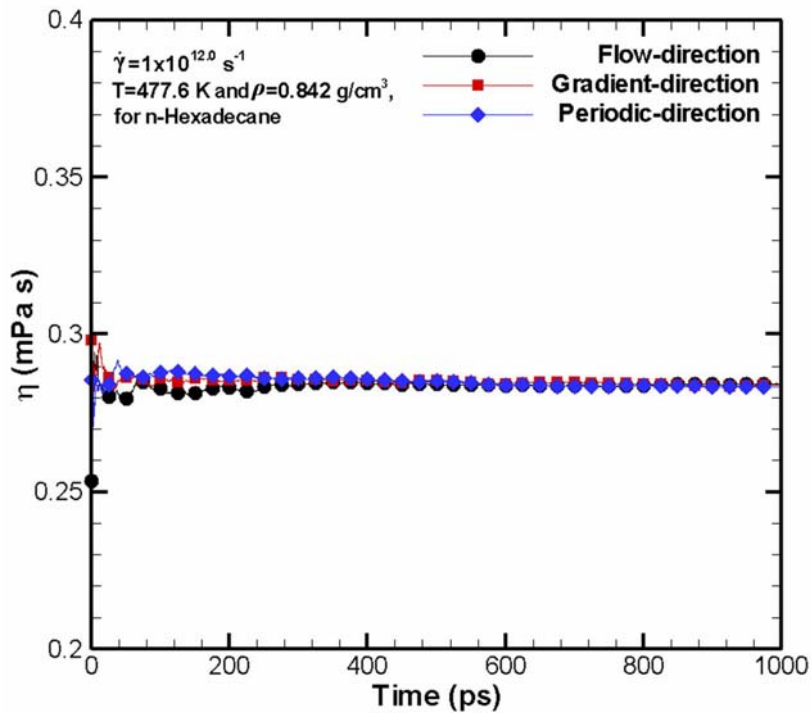


圖 5-8 在固定條件，477.6 K 與 $\dot{\gamma} = 1 \times 10^{12.0} \text{ s}^{-1}$ 下，密度從 0.896 g/cm^3 降到 0.842 g/cm^3 下，不同系統的尺度之黏度隨時間之變化

在 NPT-NEMD 模擬有一條系統體積變化的方程式，詳見方程式 (4-7) 所示，表示三個維度之尺寸變化，當我們固定模擬箱子的流動方向與梯度方向之尺寸，體積變化將反映在週期方向上的尺寸。選擇週期性方向的原因，在於不會影響到程式本身的演算過程，並由上面的結果瞭解，在相同密度下，不同的系統尺寸是不會影響統計性質的收斂性。

接下來，在 $\dot{\gamma}=1\times 10^{12.0} \text{ s}^{-1}$ 與溫度 400 K 下，我們要證明 NPT-NEMD 與 NVT-NEMD 模擬是具有一致性的。在 NPT-NEMD 模擬中，溫度設定 400 K，壓力為 50 至 1000 MPa 的範圍，在 NVT-NEMD 模擬中，溫度設定 400 K，密度為 0.566 至 0.886 g/cm^3 的範圍。如圖 5-9 所示，分別為壓力與密度，壓力與黏度的關係。從圖上可以很清楚看到，兩個 NPT-NEMD 與 NVT-NEMD 模擬的曲線，幾乎都重疊一起。因此，在相同狀態下，NPT-NEMD 與 NVT-NEMD 模擬是有一致性，同時驗證我們的 NPT-NEMD 模擬是具有可靠性的。

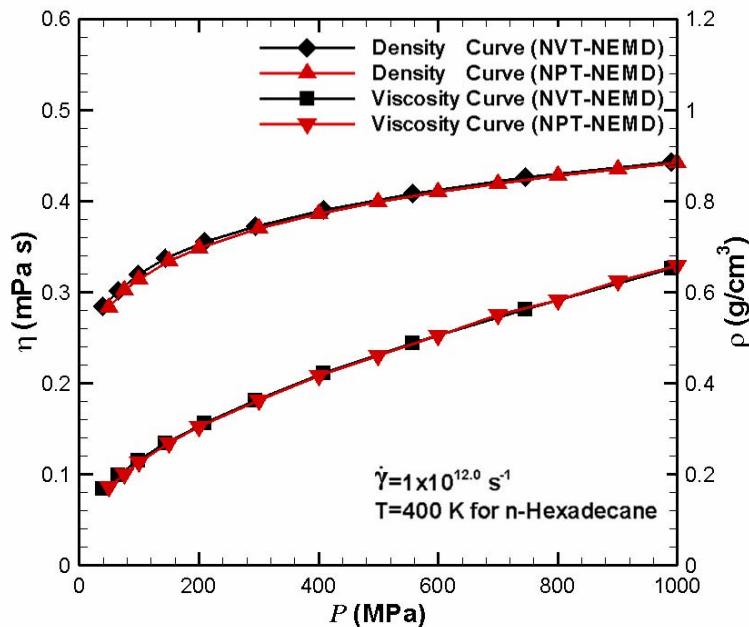


圖 5-9 在固定條件下，400 K 與 $1\times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ 下，比較 NVT-NEMD and NPT-NEMD 系統的黏度與密度對壓力之關係

第6章 穩態剪切流動

穩態的簡單剪切流動是一個流變學領域上很基本的流場。本研究的焦點是完全放在討論液態 *n*-hexadecane 的熱力學狀態與流變性質。剪切流動系統相當於是一個非平衡態熱力學系統，因此在恆溫條件下，觀察流體的壓力或密度是如何隨剪切率(shear rate)所影響。對於流變性質方面，包含黏度，第一與第二正向應力係數，以及正向應力係數比為 shear rate 之函數，討論 shear thinning 受到溫度，壓力與密度效應的影響。並且可以得到 Arrhenious 方程式的流動活化能以及 Barus 方程式的黏度-壓力係數。特別地，利用 Doolittle 的 Free volume 的觀念配合我們的熱力學狀態的數據，進一步來解釋溫度，壓力與密度效應對黏度之變化。最後，我們會去將黏度對剪切率曲線以及熱力學狀態對剪切率曲線被正交化而得到其特徵曲線(master curves)。

6.1 熱力學狀態對剪切率之變化

我們所探討的問題為非平衡態的熱力學問題，將非平衡態熱力學擴展為四個變數，溫度，壓力，密度與剪切率，以決定系統的狀態。因此，我們比較大的興趣在於，瞭解剪切率對熱力學變數溫度，壓力與密度的影響為何。此外，藉由非平衡態熱力學狀態變化有助於在下一節我們對流變學性質變化的瞭解。

這裡，對於簡單剪切流動系統之幾何與尺度，如圖 5-5 所示，模擬箱子為矩形，固定流動與梯度方向尺度分別為 $L_x = 3.0 \text{ nm}$ 與 $L_y = 4.5 \text{ nm}$ ，其包含有 144 個 *n*-hexadecane 分子。在系統的 *z* 方向具有周期性方向邊界。並且固定剪切率範圍為 $1 \times 10^{9.0} \sim 1 \times 10^{12.5} \text{ s}^{-1}$ 之下，觀察非平衡態熱力學的狀態變化。因此，下面我們將使用 NPT-NEMD 模擬分別地討論溫度與壓力效應對剪切膨脹(shear dilatancy)的影響，另外在 NVT-NEMD 模擬上，分析不同的密度對剪切膨脹的變化。

6.1.1 溫度效應

對於 *n*-hexadecane 使用 NPT-NEMD 模擬，在固定壓力為 250 MPa 下，我們要瞭解在不同的 shear rate 下對密度與溫度的關係之影響，如圖 6-1 所示，包含有平衡態與非平衡態曲線，其中平衡態曲線在 NPT-NEMD 模擬中由 $\dot{\gamma}=0$ 可以得到。由 high shear rate 到 low shear rate，總共為三個 order 之範圍，可以很清楚看到隨溫度增加，密度是下降的。此外，當 shear rate 降到 $1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 時，非平衡態的曲線會很逼近於平衡態曲線。接著 shear rate 降到 $1 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ 與 $1 \times 10^{9.5} \text{ s}^{-1}$ 時，非平衡態曲線會靠近且稍微高於平衡態曲線。因此，固定壓力為 250 MPa 下，*n*-hexadecane 分子在非平衡態之 simple shear flow 中，當 shear rate 小於 $1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ，其密度與溫度之關係曲線會與平衡狀態很接近；相對地，大於 $1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ，密度會隨 shear rate 增加而降低。

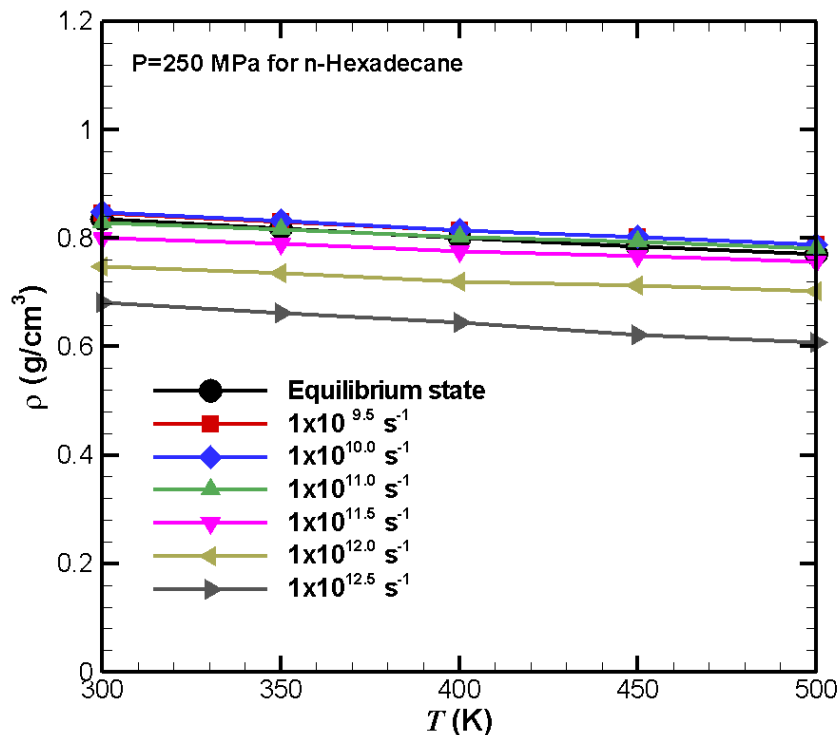


圖 6-1 NPT-NEMD 系統在固定壓力(250 MPa)條件下，密度對溫度之關係在 shear rate 介於 $1 \times 10^{9.5} - 1 \times 10^{12.5} \text{ s}^{-1}$ 之間

在不同溫度之下，對於密度與 shear rate 的關係，如圖 6-2 所示。當 shear rate 小於 $1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 時，密度幾乎保持不變，會趨近於平衡狀態值，相對地，shear rate 大於 $1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 時，密度會隨 shear rate 增加而快速地降低，這個就是 shear dilatancy 行為。並且與圖 6-1 的結果是一致的。Xu *et al.*[83]認為在 high shear rate 下的剪切膨脹為一個 power law behavior，

$$\rho = A_m \dot{\gamma}^m, \quad \dot{\gamma} > 1 \times 10^{11.0} \text{ s}^{-1} \quad (6-1)$$

在 Hood *et al.*[79]對於 Ar 在三相點之 NPT-NEMD 模擬中，他們指出 power law 之指數為 $3/2$ ，即 $\rho \propto \dot{\gamma}^{3/2}$ 。Daivis *et al.*[81]，Mundy *et al.*[82]與 Delhommelle *et al.*[84]也在烷類的 decane 分子之 NPT-NEMD 模擬中，也發現有剪切膨脹行為。尤其，對於長鏈具有 30 beads 的 FENE 分子，Xu *et al.*[83]的結果顯示密度會隨 shear rate 增加而快速地增加。因此，我們在圖 6-2 中對於 shear rate 大於 $1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ， $\rho - \dot{\gamma}$ 數據用 power law 來擬合，可以得到一個指數 m 。在圖 6-3 所示， $|m|$ 對溫度的關係， m 為負值代表密度會隨 shear rate 增加而降低， m 的絕對值 $|m|$ 代表 degree of shear dilatancy，由圖中可以很清楚看到 $|m|$ 隨溫度而線性增加，所以溫度會強烈地影響 degree of shear dilatancy。

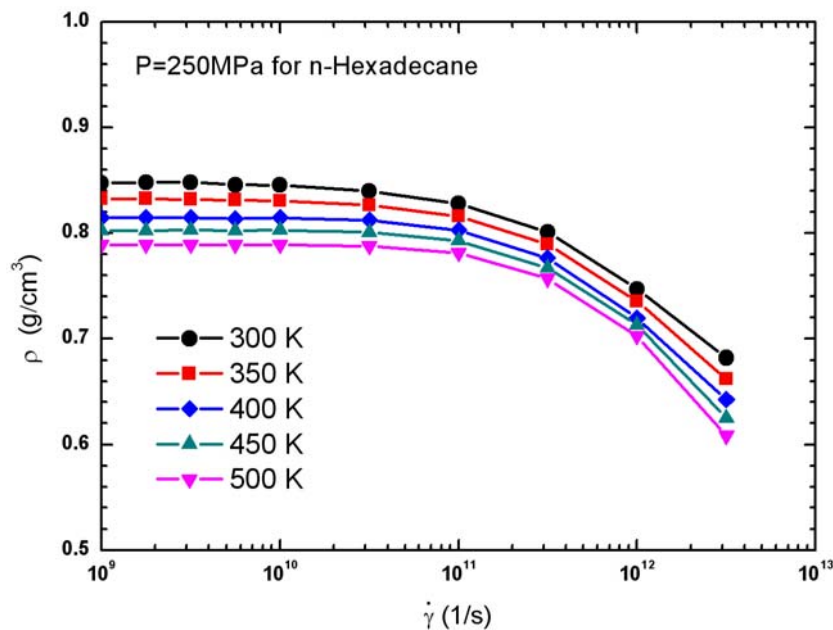


圖 6-2 NPT-NEMD 系統在固定壓力(250 MPa)且不同溫度下，密度對 shear rate 之關係

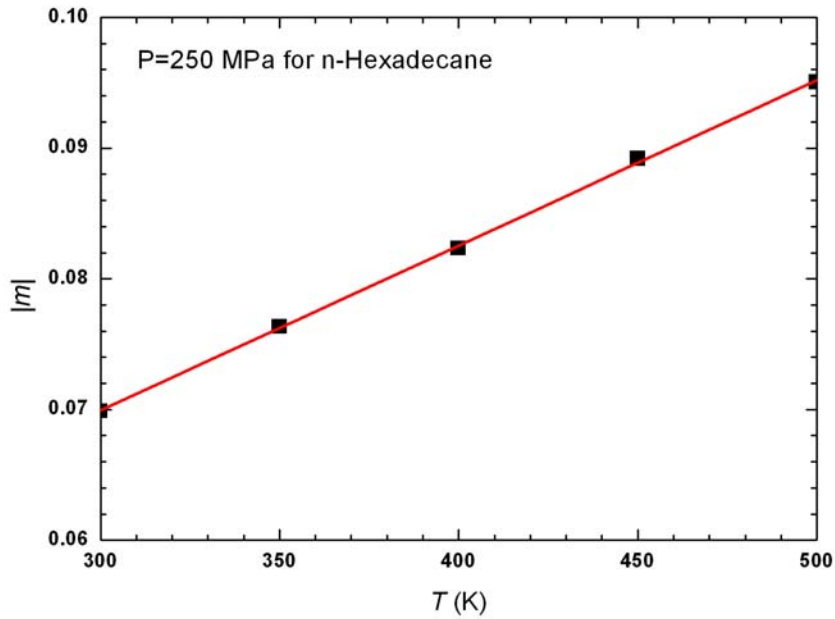


圖 6-3 NPT-NEMD 系統在固定壓力(250 MPa)下，degree of shear dilatancy $|m|$ 對溫度之關係

6.1.2 壓力效應

使用 NPT-NEMD 模擬在固定溫度為 400 K 下，討論不同的 shear rate 對密度與壓力關係之影響，如圖 6-4 所示包含有平衡態與非平衡態曲線，其中平衡態曲線在 NPT-NEMD 模擬中由 $\dot{\gamma}=0$ 可以得到。很明顯看到密度會隨壓力增加而增加。當 shear rate 降到 $1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 時，*n*-hexadecane 分子在非平衡態的密度與溫度的曲線會很逼近於平衡態曲線。接著 shear rate 降到 $1 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ 與 $1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 時，非平衡態曲線會靠近且稍微高於平衡態曲線。因此，圖 6-4 與圖 6-2 很一致性的。

圖 6-5 為在不同壓力之下，50、100、500、750 與 1000 MPa，密度與 shear rate 的關係，可以很清楚看到隨壓力增加，密度是上升的。當 shear rate 小於 $1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 時，密度幾乎保持不變，會趨近於平衡狀態值，但是 shear rate 大於 $1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 時，密度會隨 shear rate 增加而快速地降低，即為剪切膨脹行為。在低壓區範圍之下，50 與 100 MPa，密度會隨著 shear rate 增加而急劇地下降，而在高壓區範圍之下，500，750 與 1000 MPa，相對於低壓密度會比較緩慢地減少。

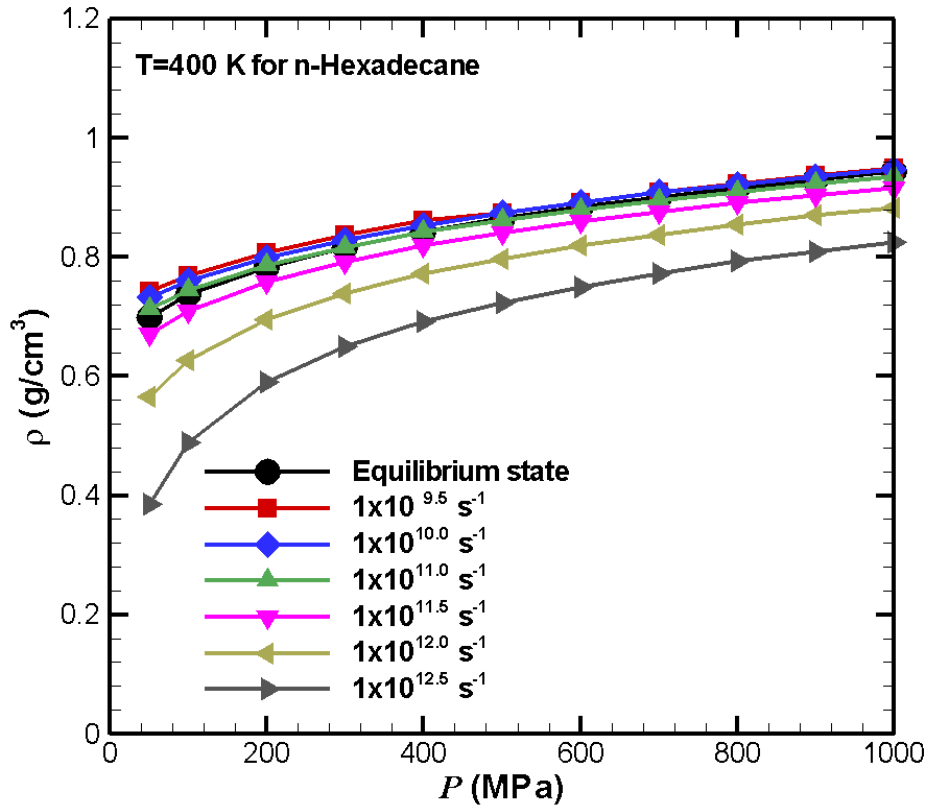


圖 6-4 NPT-NEMD 系統在固定溫度(400 MPa)條件下，密度對壓力之關係在 shear rate 介於 $1 \times 10^{9.5} - 1 \times 10^{12.5} \text{ s}^{-1}$ 之間

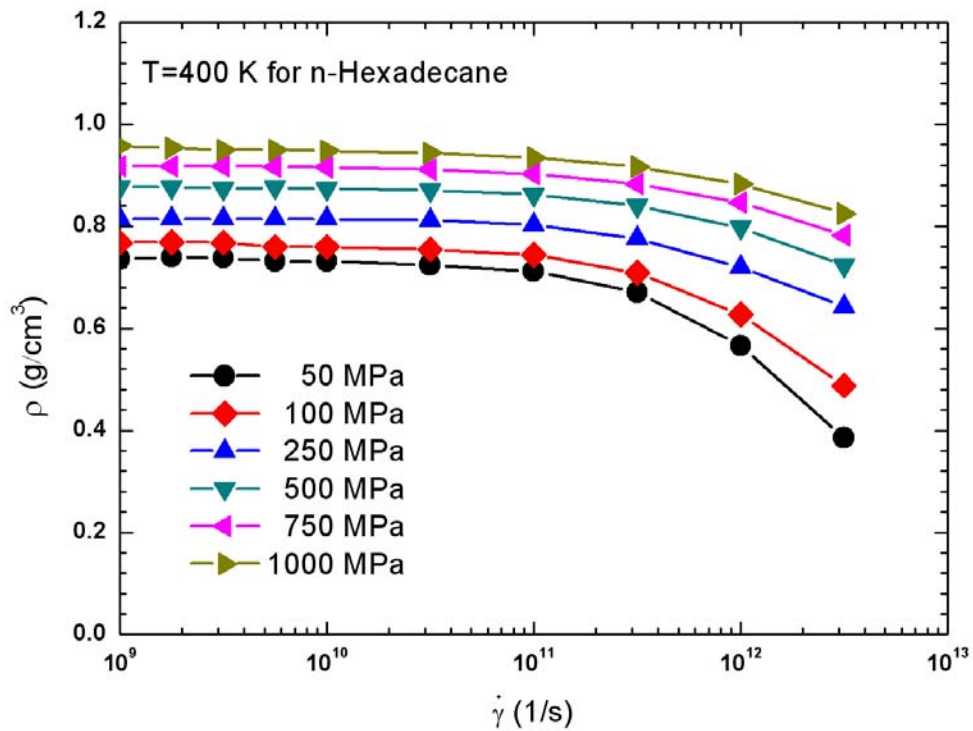


圖 6-5 NPT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)且不同壓力下，密度對 shear rate 之關係

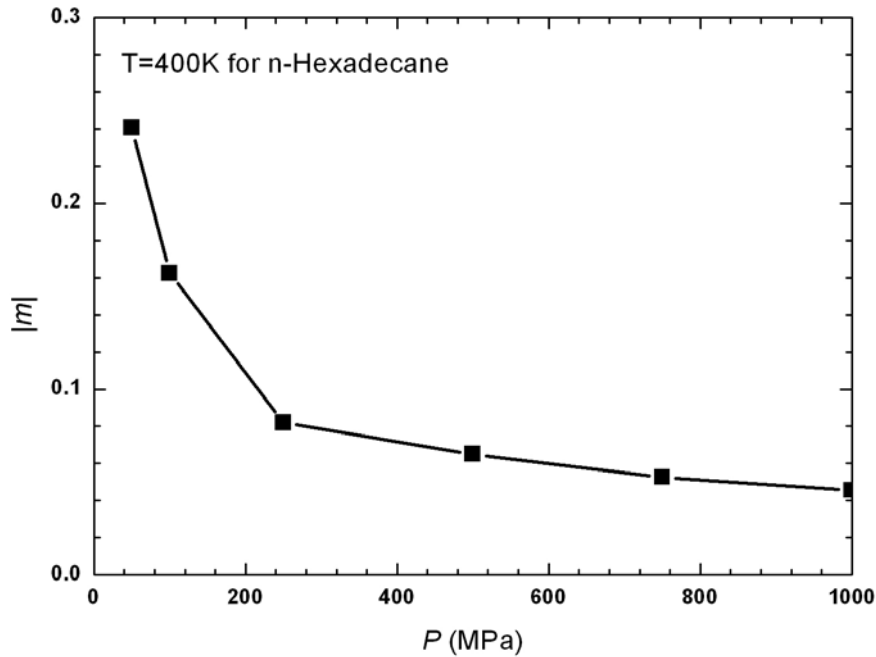


圖 6-6 NPT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)下，degree of shear dilatancy $|m|$ 對壓力之關係

因此，在上圖 6-5 中 shear rate 大於 $1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 時，將 $\rho - \dot{\gamma}$ 數據用 power law 來擬合，可以得到一個指數 m 。在圖 6-6 所示， m 的絕對值 $|m|$ 代表 degree of shear dilatancy，我們可以很清楚地發現壓力 100 MPa 與 250 MPa 之間有個轉折點產生，在低壓區域， $|m|$ 隨壓力變化比較大；在高壓區， $|m|$ 隨壓力變化比較緩和。換言之，在低壓之下 shear dilatancy 行為變化較敏感，相對於在高壓之下 shear dilatancy 行為比較不顯著。最後，在圖 6-3 與圖 6-6，我們可以很清楚地看出溫度效應與壓力效應對 shear dilatancy 的影響，有很明顯的差異。

6.1.3 密度效應

對於 *n*-hexadecane 使用 NVT-NEMD 模擬，在固定溫度為 400 K 下，不同密度之下，0.70、0.75、0.80、0.85 與 0.90 g/cm^3 ，對壓力與 shear rate 的關係之影響，在圖 6-7 所示，可以很清楚看到壓力隨著密度而增加。當 shear rate 小於 $1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 時，壓力幾乎保持不變，會趨近於平衡狀態值，但是 shear rate 大於 $1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 時，壓力會隨 shear rate 增加而快速地增加，這正是在固定體積之下的 shear dilatancy 行為 [4,6,18,79,80]。

另外，很多 NVT-NEMD 研究上顯示，shear rate 在 $1 \times 10^{10.5} \text{ s}^{-1}$ 與 $1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 之間，會有一個壓力降 (pressure drop) 產生。在本研究的 *n*-hexadecane 分子屬於短的線性烷類分子鏈，與 Daivis 與 Evans[4] 在烷類 *n*-C₁₃H₂₈ 的 NEMD 研究一樣，並沒有觀察到壓力降的現象，而 Moore *et al.*[18] 模擬 C₁₀₀H₂₀₂ 的線性 PE 鏈有觀察到壓力降發生。Khare *et al.*[6] 與 Jabbarzadeh *et al.*[20] 分別以線性與支鏈的分子結構，詳細分析壓力降，他們指出支鏈分子不會有壓力降產生，而長鏈線性分子會產生明顯的壓力降，短鏈線性分子則比較不明顯。並且也說明這個壓力降是由於流體的分子間 LJ 勢能達到最低的能量狀態所導致。特別是具有 30~100 beads 的 FENE 長鏈分子，Kröger *et al.*[80] 的結果顯示壓力會隨 shear rate 增加而快速地下降。

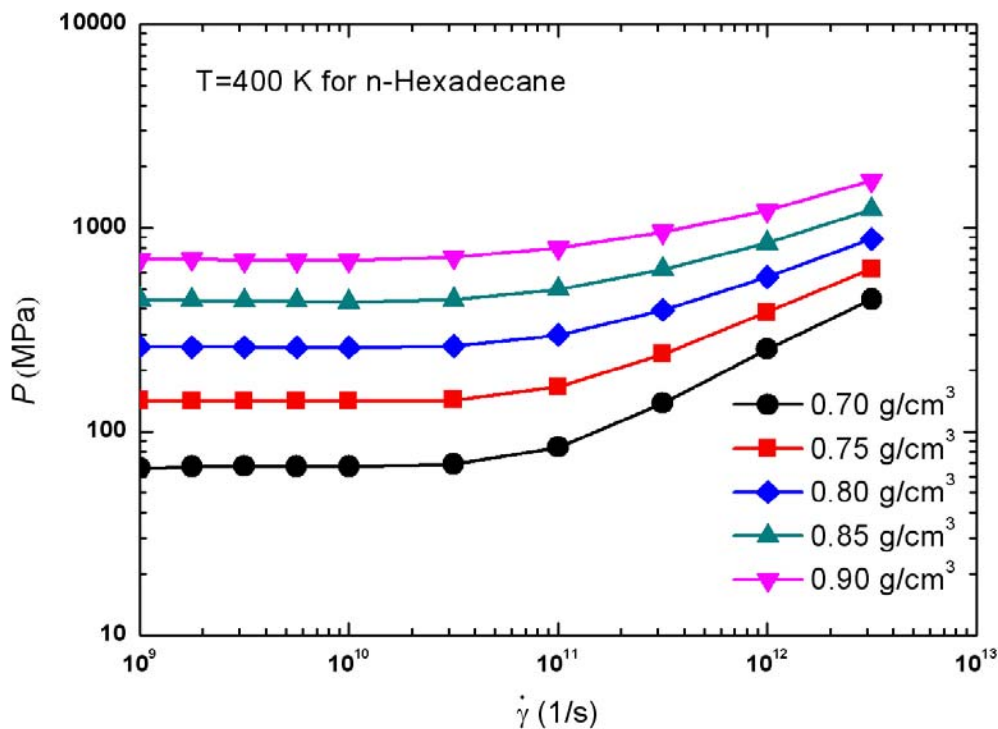


圖 6-7 NVT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)且不同密度下，壓力對 shear rate 之關係

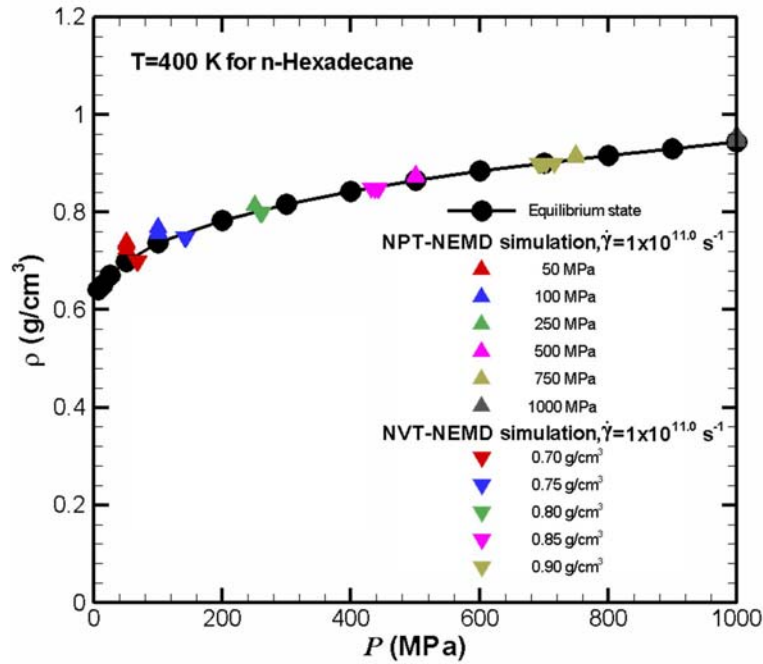


圖 6-8 非平衡態系統在固定溫度(400 K)且 shear rate 小於 $1 \times 10^{11.0} \text{ s}^{-1}$ 下，密度對壓力之關係，相對於平衡態曲線

在上圖 6-8 所示，在溫度 400 K 下的密度-壓力之平衡態系曲線，其餘的點為非平衡態的狀態點，這些點為由圖 6-5 與圖 6-7 中將 shear rate 小於 $1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 的狀態點(密度，壓力與 shear rate)分別標示在圖 6-8 上。可以看到在壓力在 500 MPa 以上，非平衡態狀態點幾乎都在平衡態線上，但是當壓力低於 500 MPa 以下，我們發現 NVT-NEMD 模擬的密度高於平衡狀態線，相對地 NPT-NEMD 的密度會低於平衡狀態。

在圖 6-7，對於 $\dot{\gamma} > 1 \times 10^{11.0} \text{ s}^{-1}$ ，壓力隨 shear rate 增加而增加，為 shear dilatancy 之 power law behavior，

$$P = A_n \dot{\gamma}^n, \quad \dot{\gamma} > 1 \times 10^{11.0} \text{ s}^{-1} \quad (6-2)$$

將 $P-\dot{\gamma}$ 數據用 power law 可以得到一個指數 n ， n 為正值代表壓力隨 shear rate 增加而增加，且為 degree of shear dilatancy。圖 6-9 所示 n 對密度的關係，可以很清楚看到 n 隨密度增加而減少。此外，在密度為 0.80 g/cm^3 時會有一個轉折點，說明了低密度之下，shear dilatancy 行為比較敏感地變化，相較於高密度下，剪切膨脹行為的影響比較不顯著。

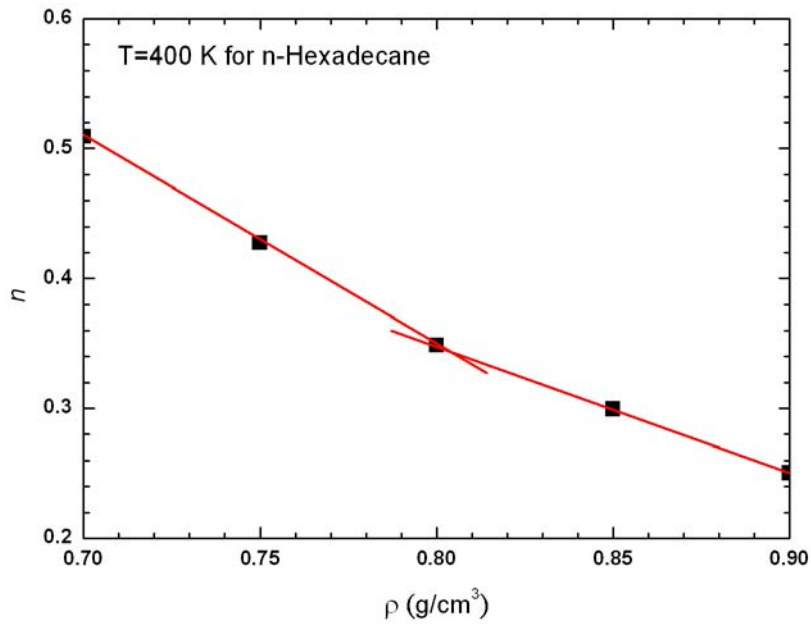


圖 6-9 NVT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)下，rate of shear dilatancy n 對密度之關係

6.2 黏度對剪切率之變化

流體的黏度會受到系統的熱力學狀態，溫度，壓力與密度，影響很大，因此我們在簡單剪切流動場中，深入探討溫度，壓力與密度效應對於黏度與 shear rate 關係之影響，以其牛頓高原區域與 shear thinning 區域的變化為討論重點，並且利用 Doolittle 的 Free volume 的觀念[96]來解釋黏度的變化原因。並且根據許多高分子流變學著作所知，對於黏度與 shear rate 流動曲線在不同溫度下，藉由 time-temperature superposition 的 shift factor (a_T)，可以變成一條特徵曲線(master curve)，這在巨觀上流變學實驗上是很常見的處理方式。在本研究的 NEMD 模擬在奈米尺度下，將以 zero-shear rate viscosity 以及 critical shear rate 分別為黏度與 shear rate 的特徵值(characteristic values)，其中 critical shear rate 為 Rouse relaxation time 的倒數。我們將對流動曲線在不同溫度、壓力與密度之下，分別作正交化處理為與溫度、壓力以及密度無關的 master curves，並且以流變本質方程式之 Cross model 去公式化；這是目前在 NEMD 研究領域應該還未呈現過的。

6.2.1 溫度效應

對於烷類分子，溫度效應對其黏度影響為，可以藉由 Arrhenius 方程式[71]瞭解，溫度增加黏度會減少，如下所示：

$$\eta_0(T) = \eta_r \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6-3)$$

其中 η_r 為參考黏度(reference viscosity)， E_a 為流動活化能(activation energy of flow)， T 為絕對溫度。動活化能相當為驅動流體流動的能障 (energy barrier)，大於此能障將可驅動流體流動。

使用 NPT-NEMD 模擬在固定壓力 250MPa，討論 *n*-hexadecane 分子在不同溫度 300~500 K 的範圍下，對黏度隨 shear rate 變化之影響。如圖 6-10 所示：

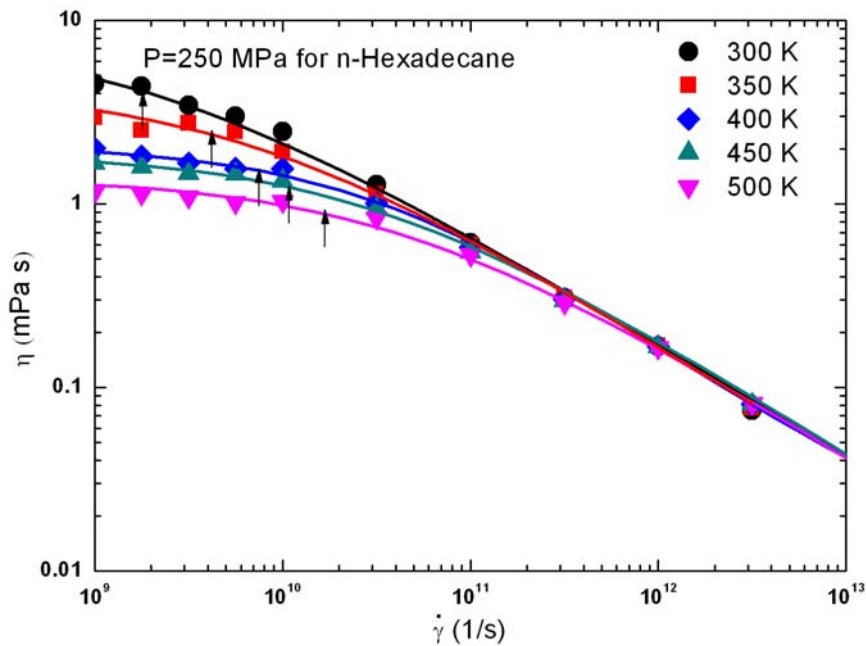


圖 6-10 NPT-NEMD 系統在固定壓力(250 MPa)且不同溫度下，黏度對 shear rate 之關係

驚人地發現當 shear rate 大於 $1 \times 10^{12.0} \text{ s}^{-1}$ 以上，所有不同溫度下的 $\eta-\dot{\gamma}$ 曲線幾乎重疊在一起，即黏度會與溫度無關，當 shear rate 小於 $1 \times 10^{12.0} \text{ s}^{-1}$ ，才逐漸地分開，黏度隨溫度增加而減少。Yang *et al.*[11]

模擬 2,2,4,4,6,8,8-heptamethylnonane (HMN) 分子在固定壓力 0.1 MPa 下，對於三個不同溫度，298、333、363 K， $\eta-\dot{\gamma}$ 曲線在通過 critical shear rate 之後，三條曲線會隨 shear rate 增加而越來越靠近，其中 shear rate 約為小的範圍 $3.0 \times 10^{8.0} - 2.4 \times 10^{9.0} \text{ s}^{-1}$ 之間。並且，在 Guo *et al.* [128] 的 NEMD 研究上，也發現相同結果。相對地，本研究中 shear rate 範圍較廣 ($1 \times 10^{9.0} - 1 \times 10^{12.5} \text{ s}^{-1}$)，我們觀察到 *n*-hexadecane 分子在極高的 shear rate 大於 $1 \times 10^{12.0} \text{ s}^{-1}$ 時，其黏度與溫度沒有關連性。

Doolittle 的 Free volume 的觀念 [96]，常用來解釋黏度隨熱力學狀態而變化：流體分子的黏度會隨分子的自由體積增加而降低，其方程式如下所示：

$$\eta = A \exp(CV_m / V_f), \quad V_f = V - V_m \quad (6-4)$$

其中 A 與 C 為常數， V 為 specific volume， V_m 為 specific volume of molecule， V_f 為 free volume of molecule。回到圖 6-1 可見，溫度增加，密度減少，因為密度與體積成反比 ($V_f = 1/\rho$)，所以分子的自由體積會增加，即活動力 (mobility) 增加而流體活動阻力減少，所以黏度就會下降。

接著，在溫度 300~500 K 區間內， $\eta-\dot{\gamma}$ 曲線都包含有牛頓區域與非牛頓行為的 shear thinning 區域，因此我們使用 Cross model [12,78,93] 得到外插的 zero-shear rate viscosity，利用方程式 (5-7) 的 Rouse model，可以得到鬆弛時間。接著，鬆弛時間的倒數，進而得到 critical shear rate，整理於表 6-1 所示，分子的鬆弛時間很合理地隨溫度增加而減少。

此外，critical shear rate 標示箭頭在圖 6-10 所示，當溫度增加，很清楚看到 zero-shear rate viscosity 降低，並且牛頓區域範圍也增加。對於非牛頓區域在 $1 \times 10^{10.0} \text{ s}^{-1}$ 與 $1 \times 10^{12.0} \text{ s}^{-1}$ 範圍內的 shear thinning 的斜率變化，我們也用 power law [5,93] 來擬合，其指數的大小代表 shear thinning 行為之程度 (degree)。對於 zero-shear rate viscosity、relaxation time、critical shear rate 以及 Power law 指數對溫度的關係，一起整理

於表 6-1。這裡的 k 值為負值，代表 shear rate 增加，黏度會減少。 k 的絕對值 $|k|$ ，代表 shear thinning 的斜率。如圖 6-11 所示，當溫度增加， $|k|$ 會線性地下降，因此，溫度增加，牛頓區域範圍的增加，而非牛頓區域的 shear thinning 行為會減少。

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

T (K)	300	350	400	450	500
k	-0.585	-0.541	-0.499	-0.457	-0.412
η_0 (mPa s)	8.251	4.253	2.627	1.895	1.392
ρ (g/cm ³)	0.836	0.818	0.801	0.785	0.770
τ (ps)	543.6	245.4	135.2	88.6	59.8
$\dot{\gamma}_c$ (s ⁻¹)	1.8×10^9	4.1×10^9	7.4×10^9	1.1×10^{10}	1.7×10^{10}

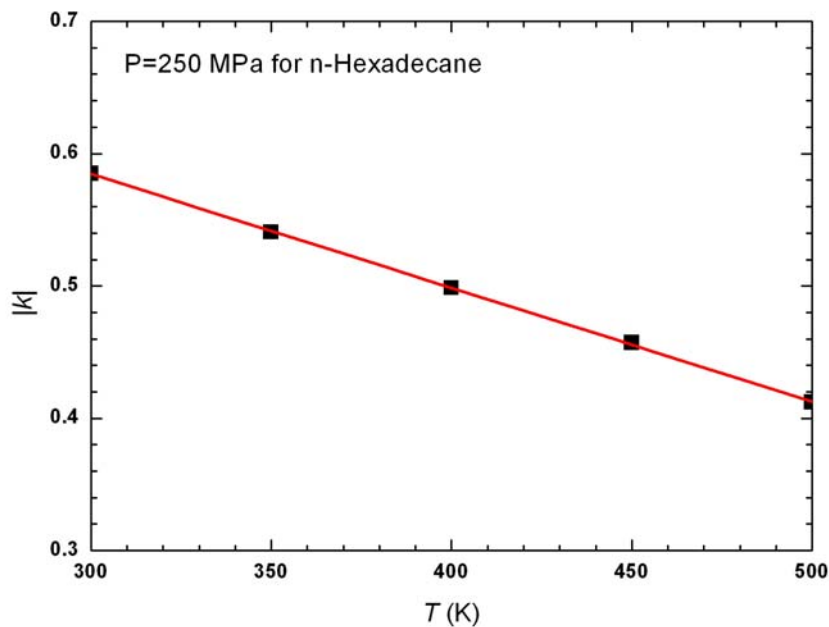


圖 6-11 NPT-NEMD 系統在固定壓力(250 MPa)下，rate of shear thinning $|k|$ 對溫度之關係

在表 6-1，已知溫度與 zero-shear rate viscosity 的數據，因此可以利用 $\log \eta_0$ vs. $1000/T$ 作圖之斜率可以找到流動活化能。如圖 6-12 所示，斜率為 0.574，所以流動活化能為 $E_a = \text{slope} \times 1000R = 10.99$ kJ/mole。在 Lee 與 Chang[129]對烷類的黏度與擴散係數的 EMD 模擬研究上， $C_{12}H_{26}$ (Dodecane)與 $C_{20}H_{42}$ (Icosane)的烷類的流動活化能分別為 9.74 與 13.75 kJ/mol，藉由他們的數據，我們粗略地內插 *n*-hexadecane 的活化能為 11.73 kJ/mol；而 Dorrance *et al.*[130]利用

fluorescence depolarisation 實驗數據，量測出 *n*-hexadecane 的流動活化能為 16.0 kJ/mol。因此我們利用 NEMD 模擬得到的 *n*-hexadecane 之流動活化能大致上是合理的。在第 5.1 節的 model A 中，*n*-hexadecane 在沸點下的汽化熱為 52.72 kJ/mole，汽化熱為將一個 *n*-hexadecane 分子完全從液態中完全推開的活化能，因此我們可以瞭解 *n*-hexadecane 的流動活化能大約為其汽化熱的五分之一。

高分子流變實驗上[70,118]，常會將所有不同的溫度之流動曲線化為一條與溫度沒有關係的特徵曲線(Temperature-invariant master curve)。MaCabe *et al.*[10]針對 9-Octylheptadecane 在不同狀態點下的 η - $\dot{\gamma}$ 曲線，利用一個比例因子(scaling factor) $Z = \eta / \eta_{ref}$ ，其中 η_{ref} 為一個參考狀態的黏度，進而將 η - $\dot{\gamma}$ 曲線正交化，即 η / Z versus $\dot{\gamma} Z$ ，並且利用流變本質方程式的 Carreau-Yasuda model 去擬合這些正交化點，得到一條與狀態點沒有關係的特徵曲線。此外，在 Squalane 與 Octyldocosane 流體上，Moore *et al.*[8]採用 η_0 與 τ_R 去正交化 kinematic viscosity 對 shear rate 曲線。Kairn *et al.*[28]也採用 η_0 與 τ_R 去正交化，在不同的濃度之 Polypropylene 與 CaCO_3 溶液下， η - $\dot{\gamma}$ 曲線。特別地，Bair *et al.*[9]利用 Time-temperature superposition 的觀念，將實驗與 NEMD 數據處理為一條相同的特徵曲線。

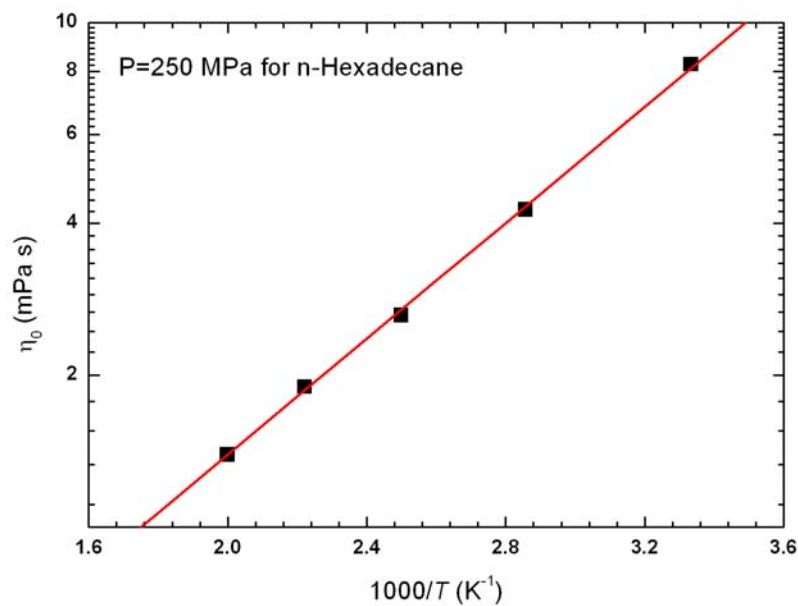


圖 6-12 Arrhenius 的半對數圖在固定壓力(250 MPa)下，zero-shear rate viscosity 對溫度之關係

因此，我們也利用 η_0 與 τ_R 作為正交化的特徵值，由表 6-1 可見；接著，把圖 6-10 的五條恆溫曲線分別作正交化，即 η/η_0 與 $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_c$ 。可以預期地，在圖 6-13 所示，所有正交化點呈現一帶狀，所以，再利用正交化的 Cross model 去擬合這些正交化點，其中 $\eta^* = \eta/\eta_0$ ， $\eta_0^* = \eta_0/\eta_0$ ， $\eta_\infty^* = \eta_\infty/\eta_0$ ， $\lambda^* = \lambda\dot{\gamma}_c$ 與 $\dot{\gamma}^* = \dot{\gamma}/\dot{\gamma}_c$ ，如下所示：

$$\eta^* = \eta_\infty^* + \frac{\eta_0^* - \eta_\infty^*}{1 + (\lambda^* \dot{\gamma}^*)^{n_s}} \quad (6-5)$$

這裡要注意把 η_0^* 與 η_∞^* 分別設為 1 與 0，因此我們得到正交化的 Cross model 之參數為 $\lambda^* = 2.13$ 與 $n_s = 0.66$ 。於是我們成功地利用公式得到一條與「溫度」無關的特徵曲線(Temperature-invariant master curve)。

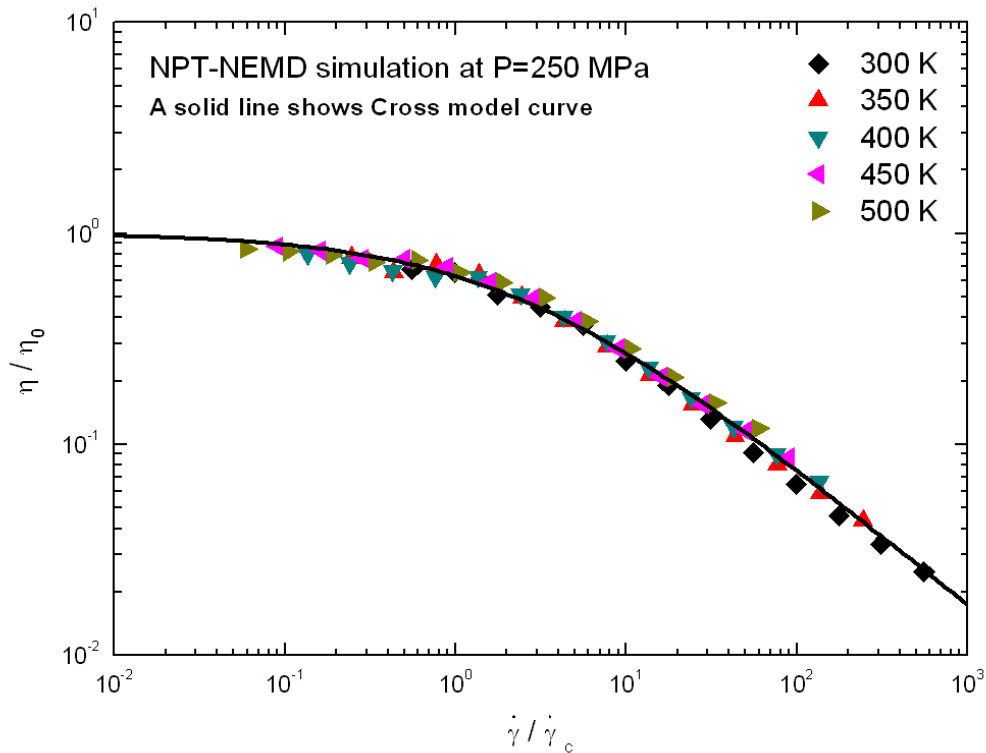


圖 6-13 NPT-NEMD 系統在固定壓力(250 MPa)下，溫度無關的黏度對 shear rate 之特徵曲線

6.2.2 壓力效應

對於烷類分子，壓力效應對其黏度影響為，可以藉由 Barus's relation of viscosity and pressure[88,97]瞭解，壓力增加黏度會增加，如下所示：

$$\eta_0(T, P) = \eta_{am} \exp(\alpha(T)P) \quad (6-6)$$

其中 η_{am} 為在大氣壓下的黏度(viscosity at atmospheric pressure)， $\alpha(T)$ 為 pressure-viscosity coefficient。

使用 NPT-NEMD 模擬在固定溫度 400 K，討論 *n*-hexadecane 分子在不同壓力 50~1000 MPa 的範圍下，對黏度隨 shear rate 變化之影響。如圖 6-14 所示，可以很清楚看到黏度隨壓力增加而增加，這與 Barus 關係式很一致的。此外，我們利用 Doolittle 的 Free volume 的觀念來解釋，回到圖 6-8 可見，壓力增加，密度增加，分子的自由體積會減少，因此分子鏈的活動能力減少，使得黏度會上升，即壓力增加，黏度會增加。

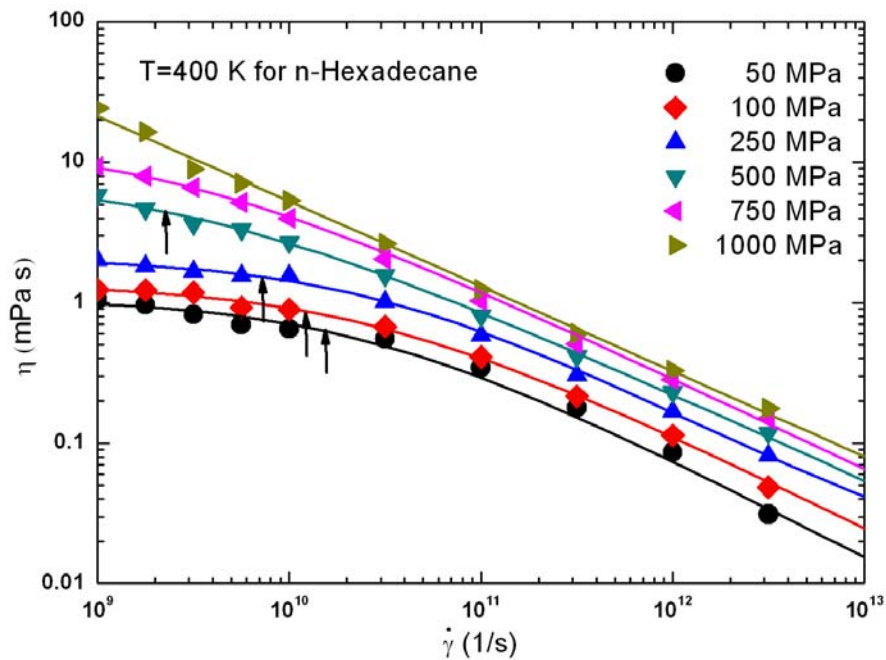


圖 6-14 NPT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)且不同壓力下，黏度對 shear rate 之關係

在壓力 50 至 500 MPa 之間， $\eta-\dot{\gamma}$ 曲線會由牛頓區域轉折至非牛頓 shear thinning 區域，隨壓力增加，牛頓區域範圍的減少。當壓力在 750 與 1000 MPa，很顯然，幾乎看不到牛頓區域。因此，在圖 6-14，壓力 50 至 500 MPa 之間，用 Cross model[12,78,93]去擬合 $\eta-\dot{\gamma}$ 曲線，可以外插得到 zero-shear rate viscosity，再利用方程式(5-7)的 Rouse model，可以得到 relaxation time。接著由 relaxation time 的倒數得到 critical shear rate，整理在表 6-2 所示，分子的 relaxation time 會很合理地隨壓力增加而增加。

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

P (MPa)	50	100	250	500	750	1000
k	-0.449	-0.459	-0.499	-0.542	-0.578	-0.612
η_0 (mPa s)	1.081	1.384	2.627	8.013	—	—
ρ (g/cm ³)	0.699	0.737	0.801	0.866	—	—
τ (ps)	63.8	77.3	135.2	381.8	—	—
$\dot{\gamma}_c$ (s ⁻¹)	1.6×10^{10}	1.3×10^{10}	7.4×10^9	2.2×10^9	—	—

如圖 6-14 的箭頭所示，在壓力 50~500 MPa 下，critical shear rate 相當於表示為從牛頓區域轉到非牛頓區域 shear rate thinning 之轉折點。因此可以很清楚看到壓力的增加，在固定 shear rate 範圍下，牛頓區域的減少，非牛頓 shear thinning 區域的增加。對於非牛頓區域在 $1 \times 10^{10.0} \text{ s}^{-1}$ 與 $1 \times 10^{12.0} \text{ s}^{-1}$ 範圍內的 shear thinning 的斜率變化，可以用 Power law 的指數來表示之。對於 Power law 指數與壓力之關係，整理在表 6-2。如圖 6-15 所示，當壓力增加， $|k|$ 會相對地增加，但在壓力為 325 MPa 有一個轉折點產生。因此，我們可以說明在低壓之下(轉折點之前)，shear thinning 行為會比較強，在高壓區域(轉折點之後)則會比較不顯著。由低壓 50 至高壓 1000 MPa 是很大的壓力範圍，以致在圖 6-14 才可以看出壓力的效應對 $\eta-\dot{\gamma}$ 曲線影響。

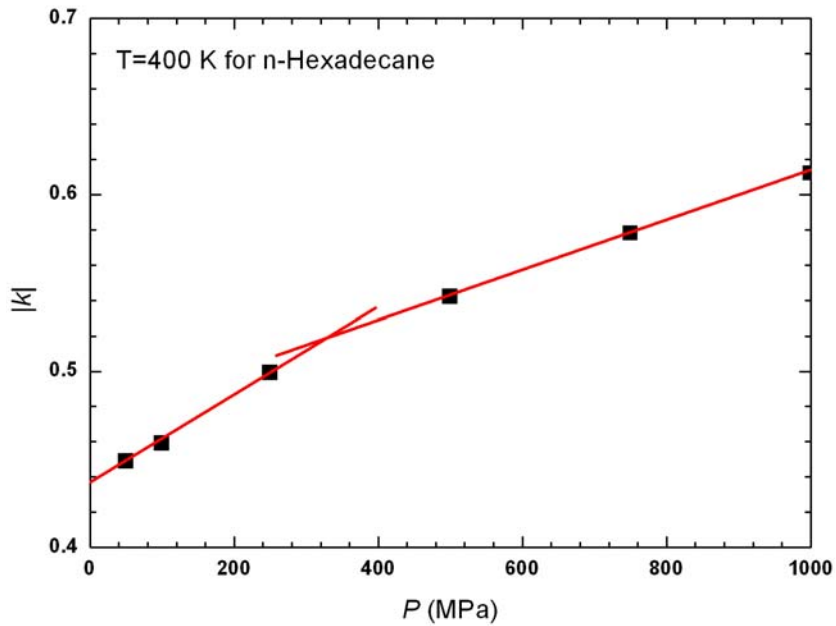


圖 6-15 NPT-NEMD 系統在固定壓力(400 K)下，rate of shear thinning $|k|$ 對壓力之關係

在表 6-2，已知壓力與 zero-shear rate viscosity 數據，因此我們可以利用 $\log \eta_0$ vs. P 作圖之斜率可以找到 pressure-viscosity coefficient。如圖 6-16 所示，斜率為 0.00192 MPa^{-1} ，即 $\alpha = \ln 10 \times \text{Slope} = 4.22 \text{ GPa}^{-1}$ 。

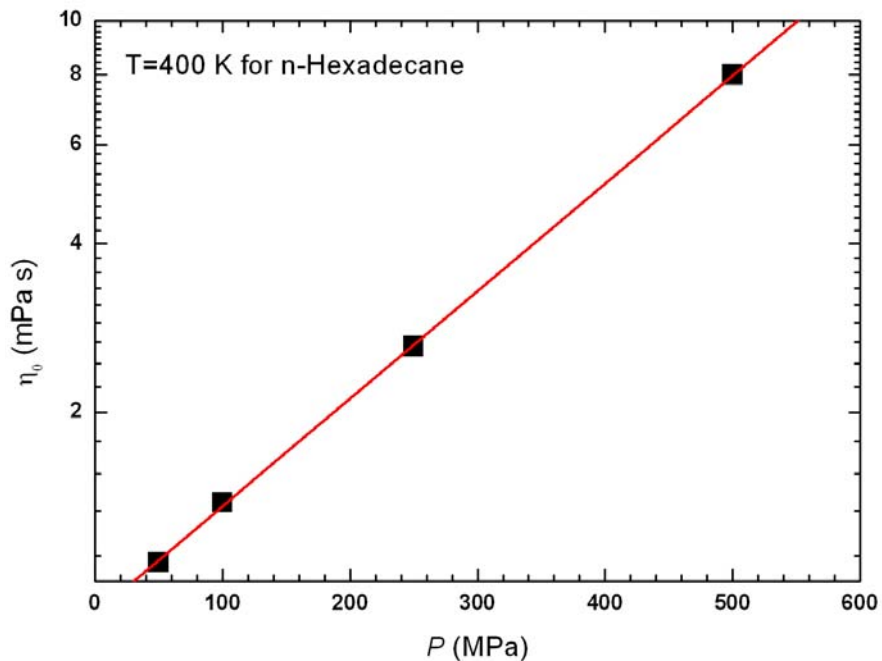


圖 6-16 Barus 半對數圖在固定壓力(250 MPa)下，zero-shear rate viscosity 對壓力之關係

然而，pressure-viscosity coefficient 由於在需要高壓之下才可以量測，所以一般實驗上不易進行，對於 lubricants process，pressure-viscosity coefficient 會在 $1\sim 30\text{ GPa}^{-1}$ 的範圍之內[78]。過去在 Maxwell and Jung[131]的研究量測 469 K 的 Polystyrene 與 422 K 的 Polyethylene 的黏度與壓力關係，兩者的 pressure-viscosity coefficient 分別約為 8.03 GPa^{-1} 與 6.36 GPa^{-1} 。

而 McCabe *et al.*[88]對於 starlike $\text{C}_{25}\text{H}_{52}$ 的 NEMD 模擬研究在溫度 372.04 K 下，pressure-viscosity coefficient 為 5.88 GPa^{-1} 。Kioupis 與 Maginn 的模擬結果[7]，也利用 Carreau-Yasuda model 去 curve fitting $\eta-\dot{\gamma}$ 曲線，可以外插得到 zero-shear rate viscosity，可以看 high branched, star 與 linear 之分子結構的 $\text{C}_{18}\text{H}_{34}$ 在高壓 200~400 MPa 以及溫度為 473 K 之下， α 分別為 6.82、3.98 與 3.51 GPa^{-1} ， α 會隨 degree of branching of molecular architecture 增加而增加；雖然分子結構與溫度都不相同，但是我們計算出來的 pressure-viscosity coefficient 大致上算是在一個合理範圍之內。

我們也利用 zero-shear rate viscosity 與 critical shear rate 作為正交化的特徵值，由表 6-2 可見；接著，由於固定 shear rate 範圍為 $1\times 10^{9.0}\sim 1\times 10^{12.0}\text{ s}^{-1}$ 之下，只有 50、100、250 與 500 MPa 等四個壓力存在 zero-shear rate viscosity；因此，在圖 6-14 中這四條恆溫曲線分別作正交化，即 η/η_0 與 $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_c$ 。可以預期地，在圖 6-17 所示，所有正交化點呈現一個近似帶狀，因此，再利用正交化的 Cross model 去擬合這些正交化點；結果地，我們得到正交化的 Cross model 之參數為 $\eta_0^* = 1$ ， $\eta_\infty^* = 0$ ， $\lambda^* = 1.59$ 與 $n_s = 0.61$ 。我們也成功地得到與「壓力」沒有關係的特徵曲線(Pressure-invariant master curve)。

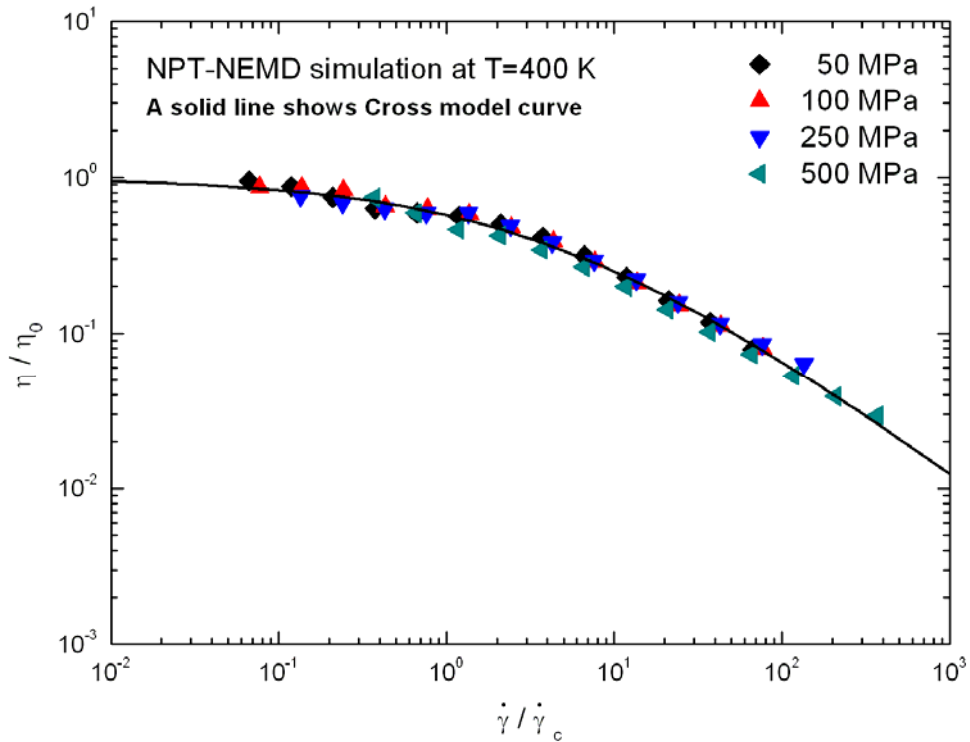


圖 6-17 NPT-NEMD 系統在固定壓力(400 K)下，壓力無關的黏度對 shear rate 之特徵曲線

6.2.3 密度效應

使用 NVT-NEMD 模擬在固定溫度 400K，討論 *n*-hexadecane 分子在不同密度 0.70~0.90 g/cm³ 的範圍下，對黏度隨 shear rate 變化之影響。如圖 6-18 所示，可以很清楚看到黏度隨密度增加而增加，因此，我們利用 Doolittle 的 Free volume 的觀念來解釋之，密度增加，使得分子的自由體積會減少，因此分子鏈的活動能力減少，使得黏度會上升，即密度增加，黏度會增加，這與壓力效應是很類似的。

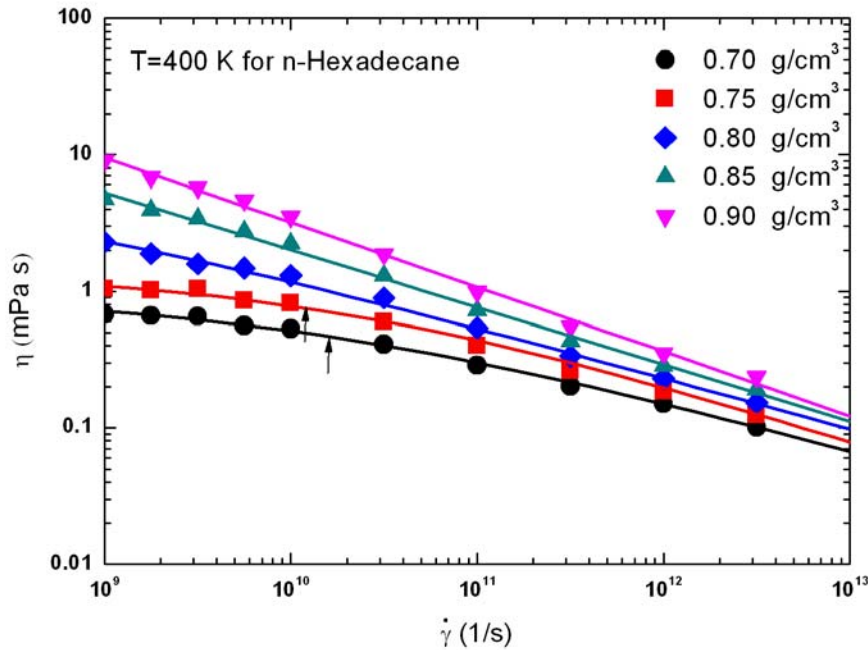


圖 6-18 NVT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)且不同密度下，黏度對 shear rate 之關係

在密度 0.70 與 0.75 g/cm³， $\eta-\dot{\gamma}$ 曲線會由牛頓區域轉折至非牛頓 shear thinning 區域，之後，密度增加到 0.80 g/cm³，牛頓區域範圍幾乎快消失。當密度達到 0.85 與 0.90 g/cm³，很顯然，都看不到牛頓區域。因此，可以說明密度的效應， $\eta-\dot{\gamma}$ 曲線的變化是很敏感的。在密度 0.70 與 0.75 g/cm³， $\eta-\dot{\gamma}$ 具有牛頓區域與非牛頓區域，因此也可以用 Cross model [12,78,93] 去 curve fitting $\eta-\dot{\gamma}$ 曲線，外插得到 zero-shear rate viscosity，利用方程式(5-7)的 Rouse model，可以得到 relaxation time。接著以 relaxation time 的倒數得到 critical shear rate，整理在表 6-3 所示，分子的 relaxation time 很合理地隨密度增加而增加。

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

ρ (g/cm ³)	0.70	0.75	0.80	0.85	0.90
k	-0.278	-0.332	-0.392	-0.449	-0.505
η_0 (mPa s)	0.992	1.423	—	—	—
τ (ps)	58.4	78.2	—	—	—
$\dot{\gamma}_c$ (s ⁻¹)	1.7×10^{10}	1.3×10^{10}	—	—	—

如圖 6-18 的箭頭所示，在密度 0.70 與 0.75 g/cm³，固定 shear rate 範圍下，可以清楚看到密度增加，牛頓區域減少，非牛頓 shear thinning

區域的增加。因此對於非牛頓區域在 $1 \times 10^{10.0} \text{ s}^{-1}$ 與 $1 \times 10^{12.0} \text{ s}^{-1}$ 範圍內的 shear thinning 的斜率變化，我們用 Power law 來擬合，其指數的大小代表 shear thinning 行為之程度，也整理在表 6-3。

如圖 6-19 所示， k 的絕對值 $|k|$ 代表 shear thinning 變化的斜率，當密度增加， $|k|$ 會隨之線性地增加，因此這個結果表示 shear thinning 變化之斜率的增加，使得非牛頓 shear thinning 區域的增加。並且我們可以看出密度在 $0.7 \sim 0.9 \text{ g/cm}^3$ 區間，黏度的 shear thinning 變化的斜率為 $0.28 \sim 0.506$ 之間。因此，密度效應與壓力效應比較之下，shear thinning 行為對密度變化幅度是很大的。

我們也利用 zero-shear rate viscosity 與 critical shear rate 作為正交化的特徵值，由表 6-3 可見。接著，由於固定一個剪切率範圍為 $1 \times 10^{9.0} \sim 1 \times 10^{12.0} \text{ s}^{-1}$ 之下，只有兩個密度 0.70 與 0.75 g/cm^3 具有 zero-shear rate viscosity；因此，在圖 6-18 中，這兩條曲線分別作正交化，即 η/η_0 與 $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_c$ 。如預期地，在圖 6-20 所示，所有正交化點呈現一近似帶狀，因此，再利用正交化的 Cross model 去擬合這些正交化點，其參數為 $\eta_0^* = 1$ 、 $\eta_\infty^* = 0$ 、 $\lambda^* = 1.69$ 與 $n_s = 0.50$ 。成功地，我們也得到一條與「密度」無關的特徵曲線(Density-invariant master curve)。

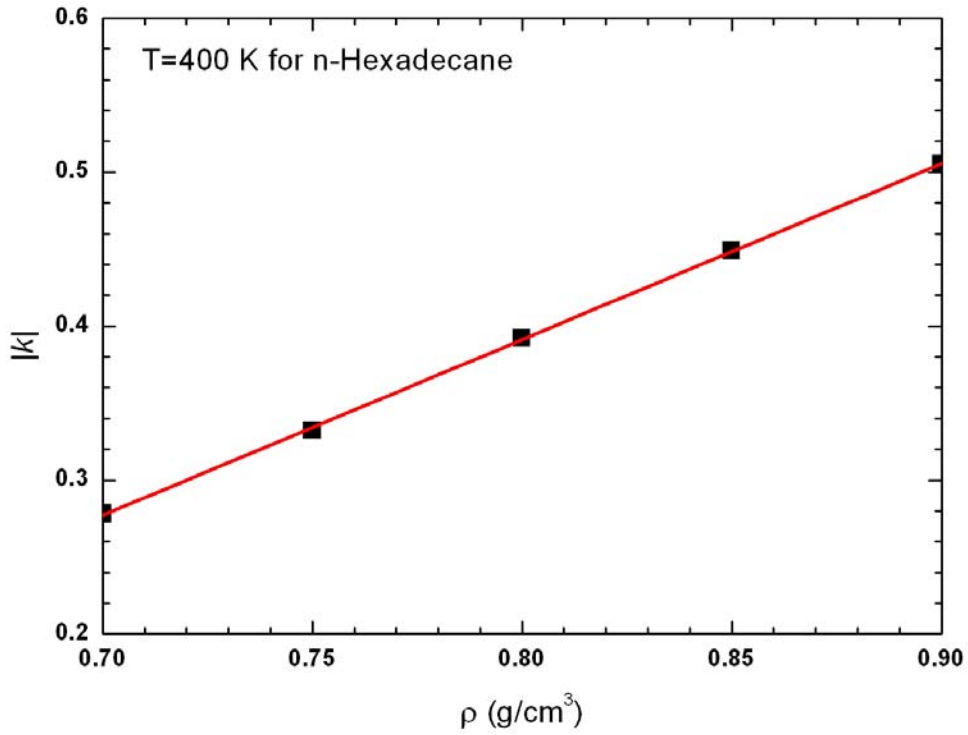


圖 6-19 NVT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)下，rate of shear thinning 對密度之關係

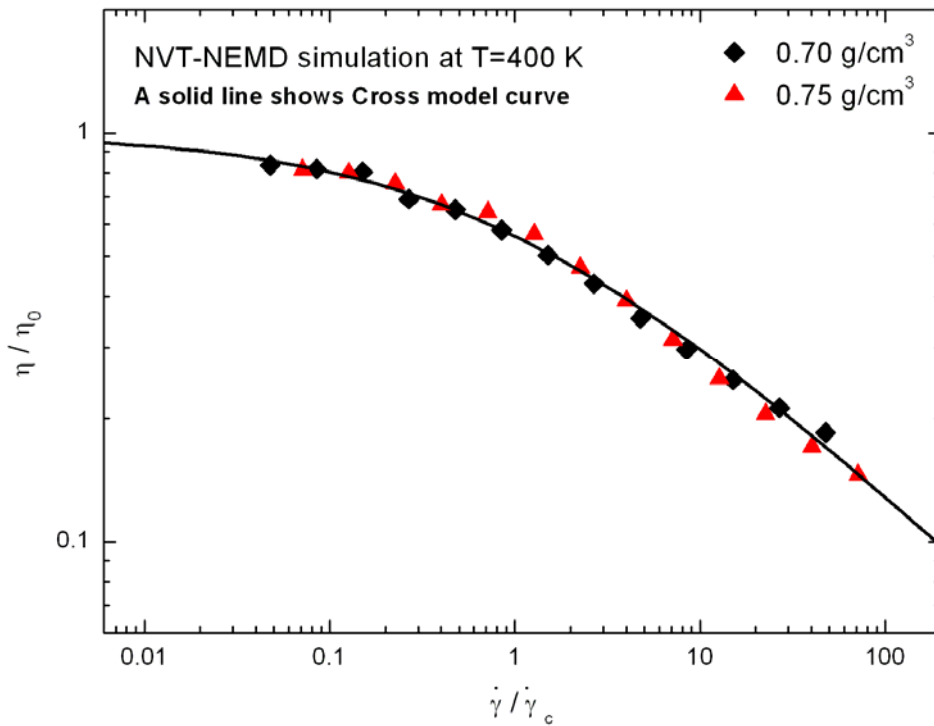


圖 6-20 NVT-NEMD 系統在固定壓力(400 K)下，密度無關的黏度對 shear rate 之特徵曲線

6.3 正向應力差與係數對剪切率之變化

Shear thinning 行為除了以黏度與 shear rate 關係呈現之外，也會發生在第一與第二正向應力係數與 shear rate $\dot{\gamma}$ 關係上，特別地在 $\dot{\gamma}$ 為 $1 \times 10^{10.0} - 1 \times 10^{12.0} \text{ s}^{-1}$ (in fxn) 範圍， $\psi_1 - \dot{\gamma}$ ， $-\psi_2 - \dot{\gamma}$ 曲線會呈現線性關係。早期 Davis *et al.*[81]，Baerker *et al.*[3]與 Chynoweth *et al.*[78]的 NEMD 研究有針對烷類分子的第一與第二正向應力係數作預測；Moore *et al.*[18]完成短鏈 PE 的正向應力係數的預測，與高分子動力學理論比較。最近，一些 NEMD 研究[16,17,21,27,80,83]研究不同鏈長對正向應力係數的影響；相對地，Jabbarzadeh *et al.*[20]與 Bosko *et al.*[21]研究不同支鏈的樹枝狀分子(dendrimers)對正向應力係數的影響；進一步 Bosko *et al.*[27]也討論有濃度的樹枝狀分子，樹枝狀分子摻合(blending)線性分子對正向應力係數影響。因此，目前對於第一與第二正向應力係數的討論，都侷限於分子結構對其之影響。但是我們都瞭解熱力學的狀態會直接地影響正向應力係數之變化，目前為止，還是沒有看到這方面的相關研究。

這裡，我們首先討論正向應力差與係數，以及其應力係數比對 shear rate 的關係上，包含， $N_1 - \dot{\gamma}$ ， $\psi_1 - \dot{\gamma}$ ， $-\psi_2 - \dot{\gamma}$ ， $-N_2 - \dot{\gamma}$ 與 $-\psi_2 / \psi_1 - \dot{\gamma}$ ，會受到溫度，壓力與密度效應之影響。接著，藉由 Power law 去擬合 $\psi_1 - \dot{\gamma}$ 與 $-\psi_2 - \dot{\gamma}$ 曲線，得到 shear thinning 的斜率，即 Power law 之指數。最後，瞭解其 Power-law 的指數是如何隨著溫度，壓力與密度效應的變化。

6.3.1 溫度效應

首先，使用 NPT-NEMD 模擬在固定壓力 250 MPa，在不同溫度溫度 300~500 K 的範圍下， ψ_1 與 N_1 隨 $\dot{\gamma}$ 的變化，如圖 6-21 所示，注意空心的符號為 ψ_1 是對應右軸，實心的符號為 N_1 是對應左軸。特別地，如同圖 6-10 的黏度與 shear rate 關係一樣，在極高的 shear rate 區域 $1 \times 10^{11.5} - 1 \times 10^{12.0} \text{ s}^{-1}$ ，所有不同溫度下的 $\psi_1 - \dot{\gamma}$ 曲線幾乎重疊在一

起，即 ψ_1 會與溫度無關；相對地，當 shear rate 小於 $1 \times 10^{11.5} \text{ s}^{-1}$ ，才逐漸地分開， ψ_1 隨溫度增加而減少。並且，對於 $\dot{\gamma}$ 在 $1 \times 10^{10.0} - 1 \times 10^{12.0} \text{ s}^{-1}$ ，我們可以用 power law model， $\psi_1 \propto \dot{\gamma}^{-\alpha}$ ，去擬合所有的 $\psi_1 - \dot{\gamma}$ 曲線，得到 power law model 的指數整理在表 6-4。

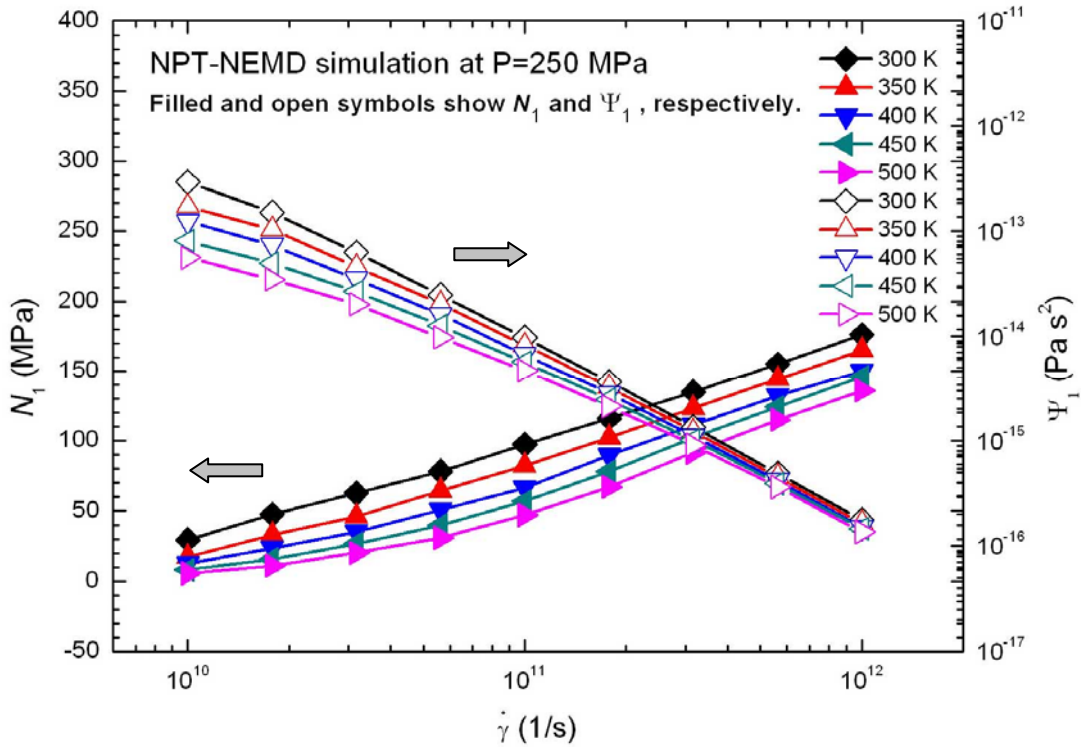


圖 6-21 NPT-NEMD 系統在固定壓力(250-MPa)且不同溫度下，第一正向應力差與係數對 shear rate 之關係

表 6-4 NPT-NEMD 系統在固定壓力(250 MPa)下，Power-Law model 的指數 k 、 α 與 β 對溫度之關係， $\eta \propto \dot{\gamma}^{-k}$ 、 $\psi_1 \propto \dot{\gamma}^{-\alpha}$ 與 $-\psi_2 \propto \dot{\gamma}^{-\beta}$

T (K)	300	350	400	450	500
k	0.585	0.541	0.499	0.457	0.412
α	1.609	1.546	1.489	1.420	1.368
β	1.578	1.503	1.462	1.376	1.331

接著，在 $N_1 - \dot{\gamma}$ 的關係上，我們可以很清楚看到隨 shea rate 減少， N_1 隨之減少，並且在低 shear rate 區域，有往 $N_1 = 0$ 收斂的趨勢；隨溫度的增加， N_1 也會相對地減少。如圖 6-22 所示，為 $-\psi_2$ 與 $-N_2$ 隨 shear rate 的變化，與圖 6-21 很相似，在高 shear rate 之下， $\dot{\gamma} > 1 \times 10^{11.0} \text{ s}^{-1}$ ， $-\psi_2$ 幾乎與 $\dot{\gamma}$ 為線性關係，並且所有不同溫度下的 $-\psi_2 - \dot{\gamma}$ 曲線幾乎重

疊在一起，即 $-\psi_2$ 會與溫度無關；比較不同的地方在於，當 $\dot{\gamma} < 1 \times 10^{11.0} \text{ s}^{-1}$ ， $-\psi_2$ 與 $\dot{\gamma}$ 關係會類似有牛頓高原出現，特別在溫度小於 400 K 較為明顯；這在實驗[70]觀察上也有發現，主要原因在於 $-N_2$ - $\dot{\gamma}$ 關係上，可以看出 $-N_2$ 在低的 shear rate 下， $\dot{\gamma} < 1 \times 10^{11.0} \text{ s}^{-1}$ 之後，會很快地隨 $\dot{\gamma}$ 減少而衰退到接近零附近震盪，特別是在高溫 450 與 500 K，由於 N_2 為正值，以及分子的熱擾動使統計誤差很大 (large statistical uncertainties)；相對地，在圖 6-22 的對數座標之 $-\psi_2$ - $\dot{\gamma}$ 曲線上，我們把這個條件下的 $-\psi_2$ 省略(omit)。因此，在我們的研究上， N_1 與 $-N_2$ 隨 $\dot{\gamma}$ 減少會收斂到零的趨勢，這個觀察在 Xu *et al.*[83] 與 Jabbarzadeh *et al.*[20] 的研究上也可以發現到，兩者的趨勢是一致的；換言之，在低 shear rate 之下， N_1 與 $-N_2$ 都會趨於零收斂，表示流體會傾向於牛頓流體[117]。注意 shear rate 在 $1 \times 10^{11.0} - \times 10^{12.0} \text{ s}^{-1}$ ， $-\psi_2$ - $\dot{\gamma}$ 曲線幾乎為線性，因此我們可以再用 power law model 去擬合所有的 $-\psi_2$ - $\dot{\gamma}$ 曲線，得到 power law model 的指數整理在表 6-4。順便一提，早期的研究對於 *n*-butane 與 *n*-decane 的流體，Edberg *et al.*[132] 的結果顯示出以下關係， $\psi_1 \propto \dot{\gamma}^{-1.5}$ 與 $-\psi_2 \propto \dot{\gamma}^{-1.5}$ 。

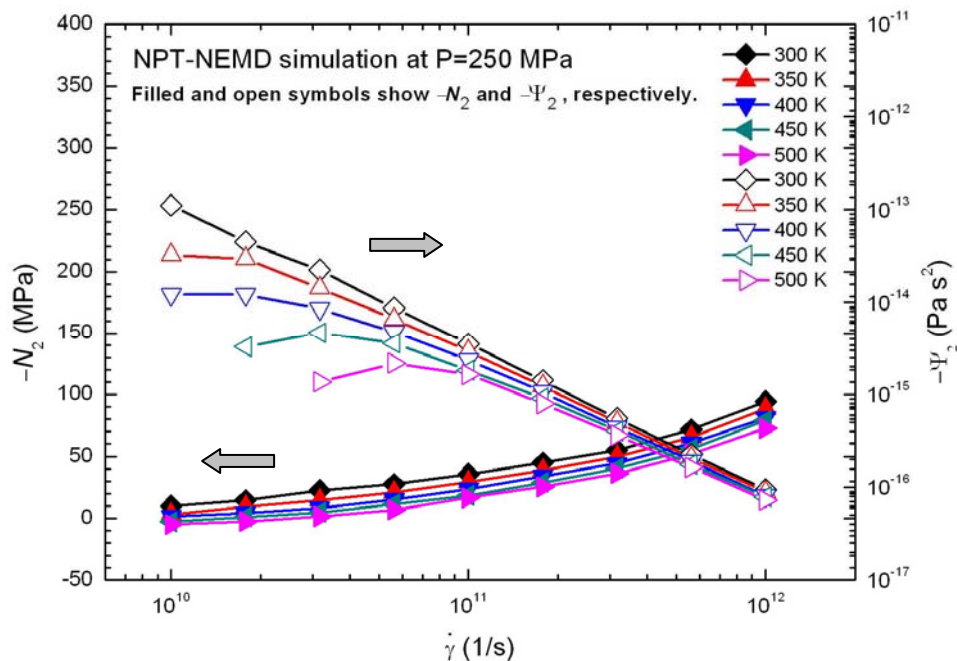


圖 6-22 NPT-NEMD 系統在固定壓力(250 MPa)且不同溫度下，第二正向應力差與係數對 shear rate 之關係

進一步，在圖 6-23 所示，為 $-\psi_2/\psi_1 - \dot{\gamma}$ 的關係，很驚訝地，在 $\dot{\gamma} > 1 \times 10^{11.0} \text{ s}^{-1}$ ，所有不同溫度下的 $-\psi_2/\psi_1 - \dot{\gamma}$ 曲線幾乎重疊在一起；於是我們可以說流變性質，包含 η ， ψ_1 ， $-\psi_2$ 與 $-\psi_2/\psi_1$ ，在高 shear rate 下， $\dot{\gamma} > 1 \times 10^{11.0} \text{ s}^{-1}$ ，幾乎會與溫度沒有關係，分別在圖 6-10、圖 6-21、圖 6-22 與圖 6-23 所示。

此外，整體上， $-\psi_2/\psi_1$ 會隨 $\dot{\gamma}$ 增加而增加。對於線性的烷類分子，在 Davis *et al.*[4] 的研究上也有提到 $-\psi_2/\psi_1$ 會隨 $\dot{\gamma}$ 增加而增加；相對地，在 $\dot{\gamma} < 1 \times 10^{11.0} \text{ s}^{-1}$ ，特別在低溫 300 K 之下， $-\psi_2/\psi_1$ 幾乎變化不大；當溫度上升， $-\psi_2/\psi_1$ 會下降。因此，這裡我們再次推測當 $\dot{\gamma} < 1 \times 10^{11.0} \text{ s}^{-1}$ ，流體的密度會接近於平衡態密度，應該是會間接地影響到 $-\psi_2$ 與 $-\psi_2/\psi_1$ 的表現，分別在圖 6-22 與圖 6-23 所示，特別以 $-\psi_2/\psi_1$ 受到影響較為顯著。

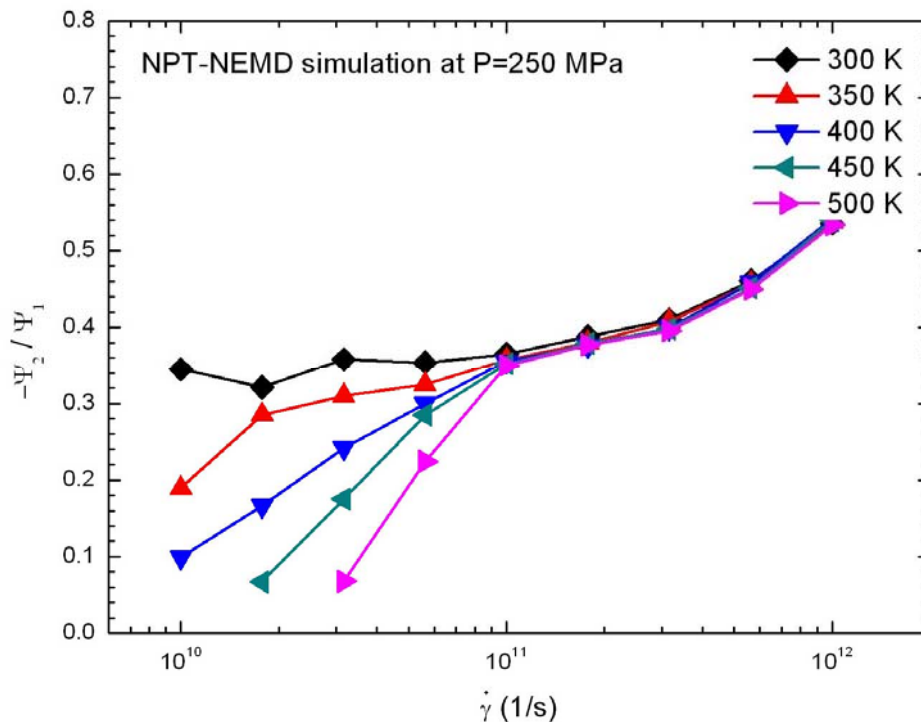


圖 6-23 NPT-NEMD 系統在固定壓力(250 MPa)且不同溫度下，正向應力係數比對 shear rate 之關係

最後，我們針對所有 power law model 的指數，即 $\eta \propto \dot{\gamma}^{-k}$ 、 $\psi_1 \propto \dot{\gamma}^{-\alpha}$ 與 $-\psi_2 \propto \dot{\gamma}^{-\beta}$ ，包含 η - $\dot{\gamma}$ 曲線的 k (從表 6-1 擷取)， ψ_1 - $\dot{\gamma}$ 曲線的 α 與 $-\psi_2$ - $\dot{\gamma}$ 曲線的 β ，去描述 shear thinning 的行為，如表 6-4 所示，其中黏度的指數會比兩個正向應力係數的指數小很多；我們進一步由圖 6-24，可以很清楚看到不同的指數與溫度的變化關係：左軸為黏度的指數，右軸為第一與第二正向應力係數的指數。特別地，我們發現三條曲線都呈現線性關係，指數隨溫度增加而減少。

總而言之，不論是哪一個 power law model 的指數，都描述 degree of shear thinning 會隨溫度增加而減少，並且指數與溫度的變化趨勢也都會一樣。順便一提，在一個非均勻的剪切流動系統中，固定溫度與密度之下，Jabbarzadeh *et al.*[53]發現隨薄膜的高度增加， η - $\dot{\gamma}$ 關係的 power law model 指數也會隨之降地。另外，對於線性分子，Kroger *et al.*[80]與 Bosko *et al.*[21]都觀察到當分子鏈的長度增加， ψ_1 - $\dot{\gamma}$ 的 α 與 $-\psi_2$ - $\dot{\gamma}$ 的 β 會隨之增加；進一步，Bosko *et al.*[27]研究對於分枝分子流體，當支鏈度增加時， ψ_1 - $\dot{\gamma}$ 的 α 與 $-\psi_2$ - $\dot{\gamma}$ 的 β 幾乎變化不大。

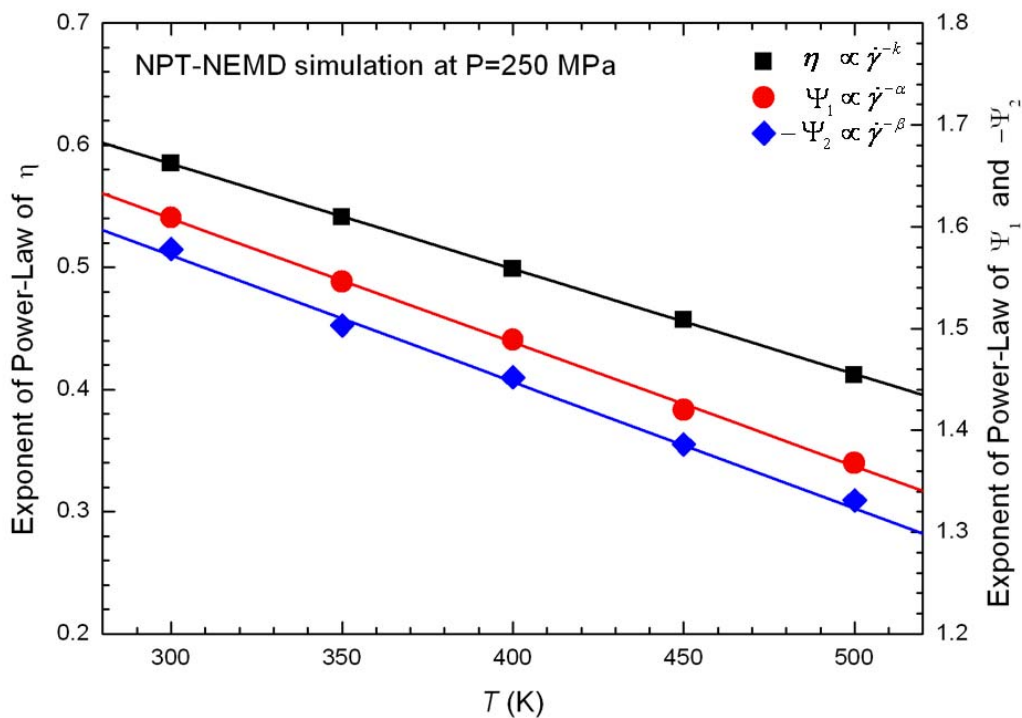


圖 6-24 NPT-NEMD 系統在固定壓力(250 MPa)下，對於 $\eta \propto \dot{\gamma}^{-k}$ 、 $\psi_1 \propto \dot{\gamma}^{-\alpha}$ 與 $-\psi_2 \propto \dot{\gamma}^{-\beta}$ ，rate of shear thinning 對溫度之關係

6.3.2 壓力效應

使用 NPT-NEMD 模擬在固定溫度 400 K，在一個較廣的壓力範圍之下，50~1000 MPa， ψ_1 與 $-\psi_2$ 隨 $\dot{\gamma}$ 的變化，分別如圖 6-25 與圖 6-26 的空心符號，且對應右軸所示。可以預期地， $\psi_1-\dot{\gamma}$ 與 $-\psi_2-\dot{\gamma}$ 都為一個線性關係，且隨 shear rate 增加而減少；並且當壓力增加， ψ_1 與 $-\psi_2$ 很明顯地會降低。進一步，我們可以用 power law model 去擬合所有的等壓之 $\psi_1-\dot{\gamma}$ 與 $-\psi_2-\dot{\gamma}$ 曲線，分別地得到其指數 α 與 β ，整理在表 6-5。此外，特別在壓力低於 250 MPa 時， $-\psi_2$ 與 $\dot{\gamma}$ 關係會明顯地有牛頓高原出現；相對地， N_1 與 $-N_2$ 隨 $\dot{\gamma}$ 的變化，分別如圖 6-25 與圖 6-26 的實心符號，且對應左軸所示；特別地，在低壓區域，50~250 MPa， N_1 與 $-N_2$ 隨 $\dot{\gamma}$ 減少而幾乎收斂於零；在高壓部分，大於 250 MPa，可以看出也有往零的趨勢收斂。因此，在這裡我們也再次觀察到流體在低 $\dot{\gamma}$ 之下，會很接近於牛頓流體。注意地， $-N_2-\dot{\gamma}$ 關係在低壓 50 與 100 MPa，且低 shear rate 之下， $\dot{\gamma} < 1 \times 10^{10.5} \text{ s}^{-1}$ ，由於 N_2 為正值，以及分子的熱擾動使統計誤差很大，因此在圖 6-26 的對數座標之 $-\psi_2-\dot{\gamma}$ 曲線上，我們把這個條件下的 $-\psi_2$ 省略。

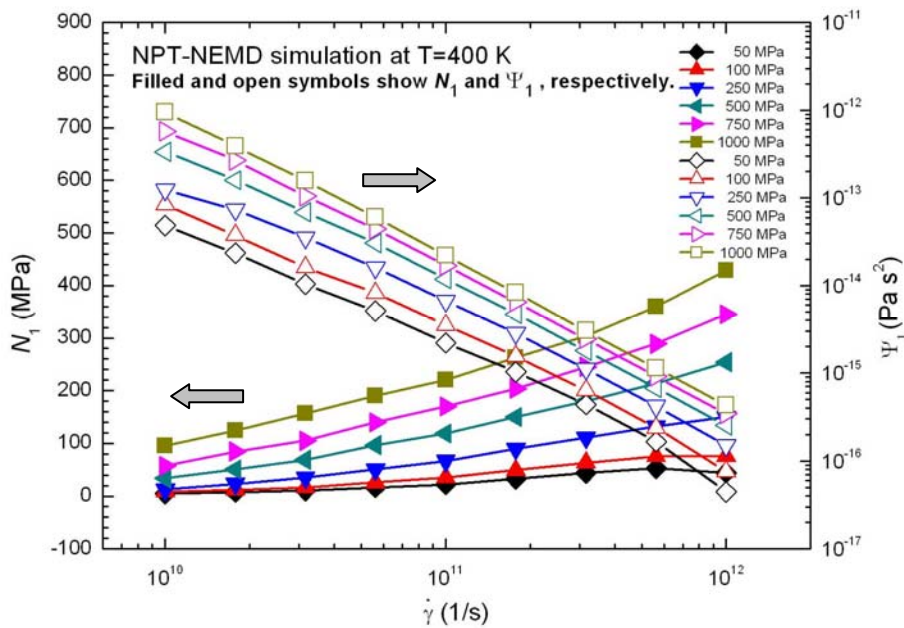


圖 6-25 NPT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)且不同壓力下，第一正向應力差與係數對 shear rate 之關係

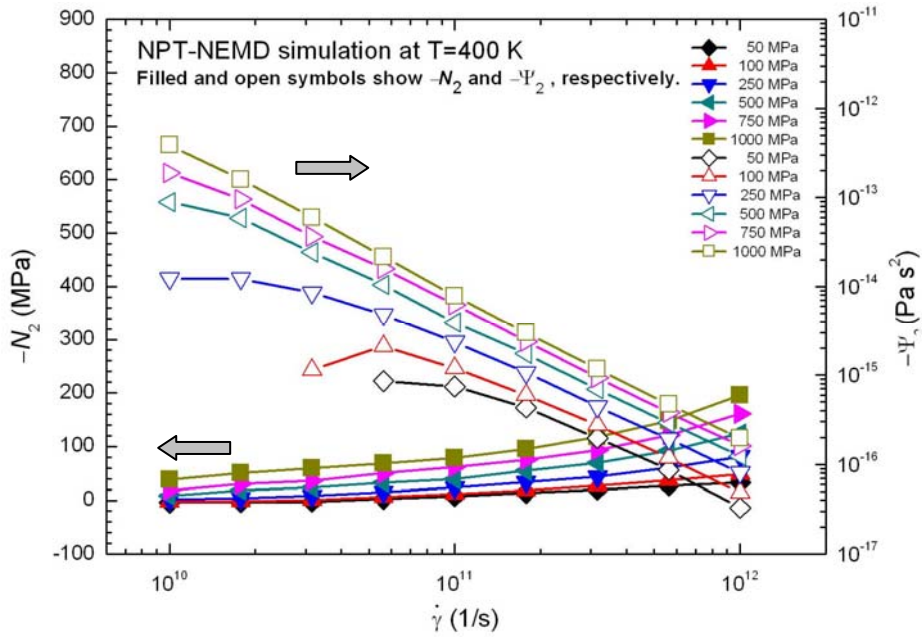


圖 6-26 NPT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)且不同壓力下，第二正向應力差與係數對 shear rate 之關係

表 6-5 NPT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)下，Power-Law model 的指數 k 、 α 與 β 對壓力之關係， $\eta \propto \dot{\gamma}^{-k}$ 、 $\psi_1 \propto \dot{\gamma}^{-\alpha}$ 與 $-\psi_2 \propto \dot{\gamma}^{-\beta}$

P (MPa)	50	100	250	500	750	1000
k	0.449	0.459	0.499	0.542	0.578	0.612
α	1.415	1.433	1.489	1.558	1.611	1.671
β	1.369	1.391	1.462	1.524	1.559	1.601

接著，在圖 6-27 所示，為 $-\psi_2/\psi_1 - \dot{\gamma}$ 的關係，很驚訝地，在 $\dot{\gamma} \approx 1 \times 10^{11.0} \text{ s}^{-1}$ 處也為一個分界點，在 $\dot{\gamma} > 1 \times 10^{11.0} \text{ s}^{-1}$ ，在低壓區域，50~250 MPa， $-\psi_2/\psi_1$ 會隨壓力增加而減少；當壓力大於 250 MPa，所有不同壓力下的 $-\psi_2/\psi_1 - \dot{\gamma}$ 曲線幾乎重疊在一起。相對地， $\dot{\gamma} < 1 \times 10^{11.0} \text{ s}^{-1}$ ，在低壓區域， $-\psi_2/\psi_1$ 會隨壓力增加而降低；在高壓部分，當 $\dot{\gamma}$ 增加， $-\psi_2/\psi_1$ 變化不大。結果分界點的前與後之 $-\psi_2/\psi_1$ 隨壓力變化的趨勢正好是相反的。整體而言，當 $\dot{\gamma}$ 增加， $-\psi_2/\psi_1$ 也會增加，這個趨勢與溫度效應也是相同的。

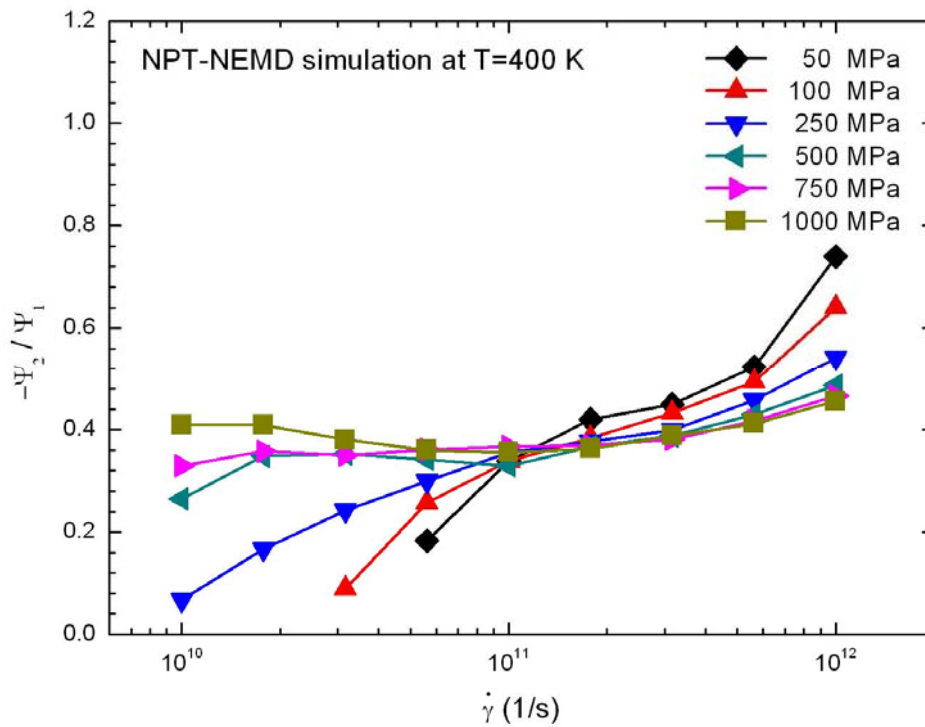


圖 6-27 NPT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)且不同壓力下，正向應力係數比 $-\psi_2/\psi_1$ 對 shear rate 之關係

最後，我們針對所有 power law model 的指數，即 $\eta \propto \dot{\gamma}^{-k}$ 、 $\psi_1 \propto \dot{\gamma}^{-\alpha}$ 與 $-\psi_2 \propto \dot{\gamma}^{-\beta}$ ，包含 $\eta-\dot{\gamma}$ 曲線的 k ， $\psi_1-\dot{\gamma}$ 曲線的 α 與 $-\psi_2-\dot{\gamma}$ 曲線的 β ，去描述 shear thinning 的行為受到壓力影響，如表 6-5 所示。進一步，在圖 6-28，可以很清楚看到不同的指數與壓力的變化關係是很相似的，並且在壓力大約 320 MPa 附近會有轉折點產生，特別地，三個不同指數隨壓力的變化的轉折點的位置，也幾乎是很接近。

順便一提，黏度與較廣範圍的分子量關係上，可以發現轉折點。對於線性分子，在 19 到 187 FENE beads 範圍下，Bosko *et al.*[21] 的 NEMD 研究中，也有發現到在 $\eta-\dot{\gamma}$ 曲線的 k 與分子鏈長關係上有一個轉折點；相對地，對於支鏈分子，在這個相同的分子量範圍之下卻沒有發現到。因此，對於這個轉折點的發生，我們認為在一個較廣的壓力範圍之下，壓力對流變性質的影響，會與範圍廣的分子鏈長的效應應該是類似的。總而言之，不論是哪一個 power law model 的指數，都描述 degree of shear thinning 會隨壓力增加而增加，並且指數與壓力之間的變化趨勢也都會一樣。

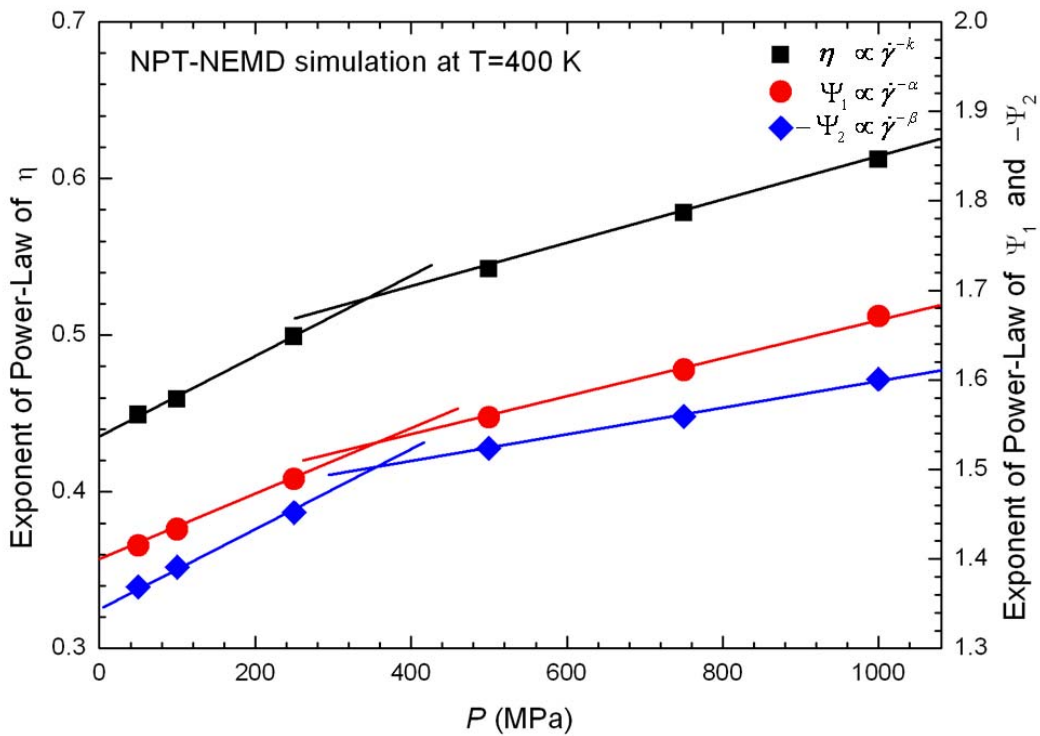


圖 6-28 NPT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)下，對於 $\eta \propto \dot{\gamma}^{-k}$ 、 $\psi_1 \propto \dot{\gamma}^{-\alpha}$ 與 $-\psi_2 \propto \dot{\gamma}^{-\beta}$ ，rate of shear thinning 對溫度之關係

6.3.3 密度效應

NVT-NEMD 模擬在固定溫度 400 K，不同密度之下，0.70~0.9 g/cm³， ψ_1 與 $-\psi_2$ 隨 $\dot{\gamma}$ 的變化，分別如圖 6-29 與圖 6-30 的空心符號，且對應右軸所示，可以預期地， $\psi_1 \sim \dot{\gamma}$ 與 $-\psi_2 \sim \dot{\gamma}$ 都為一個線性關係，且隨 $\dot{\gamma}$ 增加而減少；並且當密度增加， ψ_1 與 $-\psi_2$ 很明顯地會降低。進一步，我們可以用 power law model 去擬合所有的等壓 $\psi_1 \sim \dot{\gamma}$ 與 $-\psi_2 \sim \dot{\gamma}$ 曲線，得到 power law model 的指數 α 與 β ，整理於表 6-6。相對地， N_1 與 $-N_2$ 隨 $\dot{\gamma}$ 的變化，分別如圖 6-29 與圖 6-30 的實心符號，且對應左軸所示，可以很清楚看到 N_1 與 $-N_2$ 隨 $\dot{\gamma}$ 減少而幾乎往零的趨勢而收斂。因此，在這裡我們也再次觀察到流體在低 $\dot{\gamma}$ 之下，會很接近於牛頓流體。

接著，在圖 6-31 所示，為 $-\psi_2/\psi_1 \sim \dot{\gamma}$ 的關係，很驚訝地，所有等密度曲線會在 $\dot{\gamma} \approx 1 \times 10^{10.75} - 1 \times 10^{11.0} \text{ s}^{-1}$ 處匯集，然後又分開，整體而言， $-\psi_2/\psi_1$ 也會隨 $\dot{\gamma}$ 增加而增加，並且，當密度增加時， $-\psi_2/\psi_1$ 隨之增加；

比較意外地，在最低的密度 0.7 g/cm^3 且在 $\dot{\gamma} < 1 \times 10^{11.0} \text{ s}^{-1}$ ， $-\psi_2/\psi_1$ 會隨 $\dot{\gamma}$ 增加而減少，這個趨勢也在 Khara *et al.*[6] 的研究上，對於 *n*-hexadecane fluid 在 373 K 與 0.725 g/cm^3 的狀態下，是很相似的。由於密度 $0.75\sim 0.90 \text{ g/cm}^3$ 在溫度 400 K 之下，流體會以液相存在，我們認為流體在這個溫度與密度(400 K and 0.7 g/cm^3)下的相態，可能是很接近於氣液共存相所造成這不穩定的結果。雖然狀態與分子的鏈長有些不同，上面我們所觀察，與 Khara *et al.*[6] 的結果幾乎是一致的。

最後，我們針對所有 power law model 的指數，包含 η - $\dot{\gamma}$ 曲線的 k ， ψ_1 - $\dot{\gamma}$ 曲線的 α 與 $-\psi_2$ - $\dot{\gamma}$ 曲線的 β ，去描述 shear thinning 的行為受到密度影響，如表 6-6 所示。在圖 6-32，可以很清楚看到不同的指數與密度的變化關係是很相似的，並且都是線性關係，這個密度效應的結果與溫度效應是一樣的。總而言之，不論是哪一個 power law model 的指數，都會描述 degree of shear thinning 會隨密度增加而增加，並且不同的指數隨壓力或溫度的變化趨勢都會一樣。

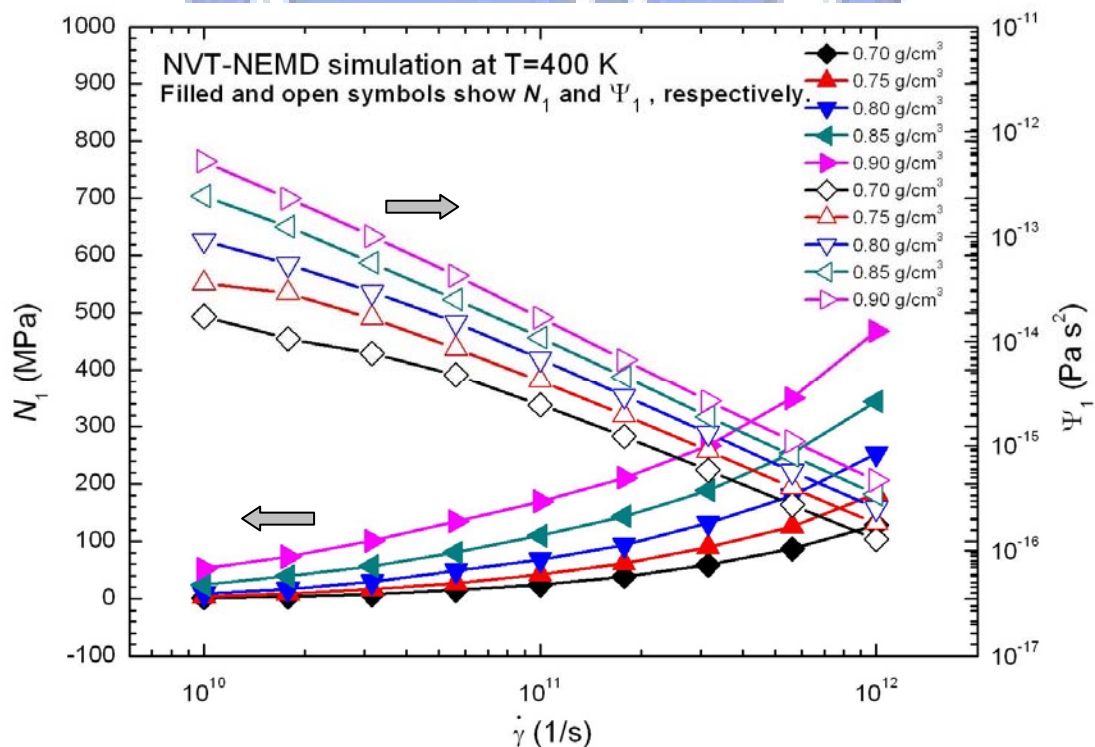


圖 6-29 NVT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)且不同密度下，第一正向應力差與係數對 shear rate 之關係

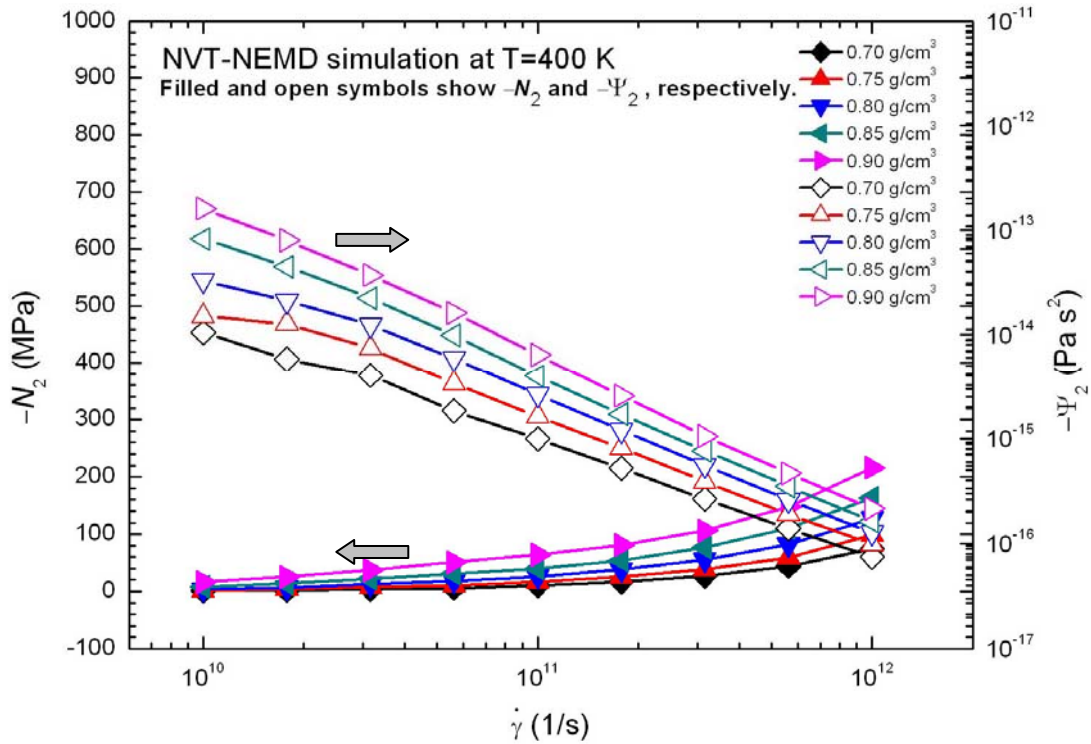


圖 6-30 NVT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)且不同密度下，第二正向應力差與係數對 shear rate 之關係

表 6-6 NVT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)下，Power-Law model 的指數 k 、 α 與 β 對密度之關係， $\eta \propto \dot{\gamma}^{-k}$ 、 $\psi_1 \propto \dot{\gamma}^{-\alpha}$ 與 $-\psi_2 \propto \dot{\gamma}^{-\beta}$

ρ (g/cm ³)	0.70	0.75	0.80	0.85	0.90
k	0.278	0.332	0.392	0.449	0.505
α	1.179	1.295	1.388	1.486	1.580
β	1.128	1.229	1.315	1.385	1.473

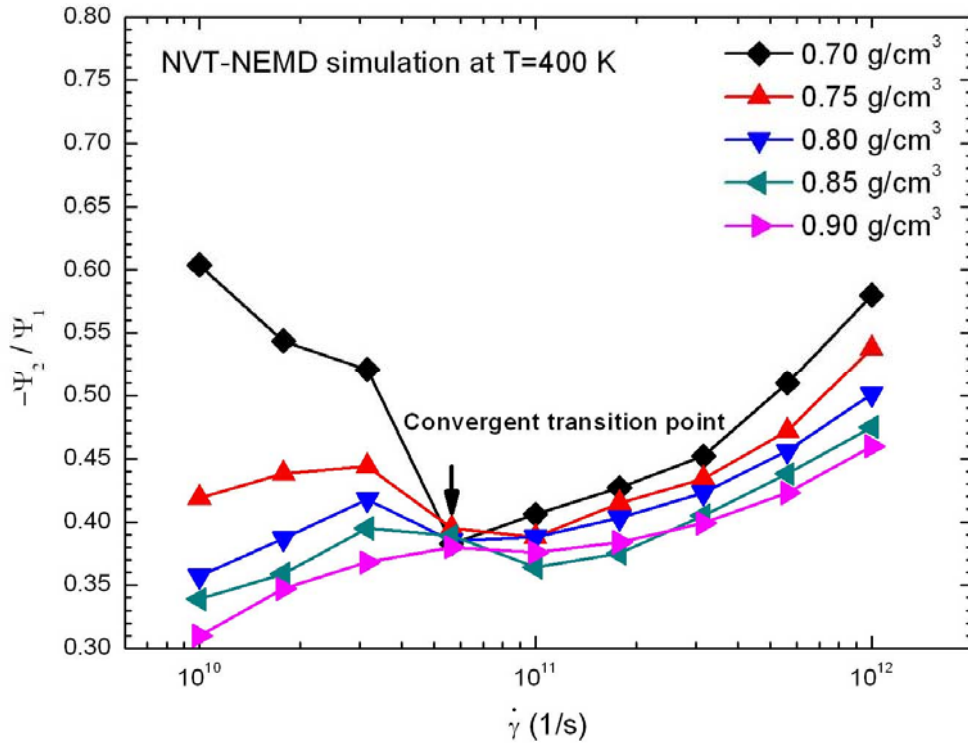


圖 6-31 NVT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)且不同密度下，正向應力係數比對 shear rate 之關係

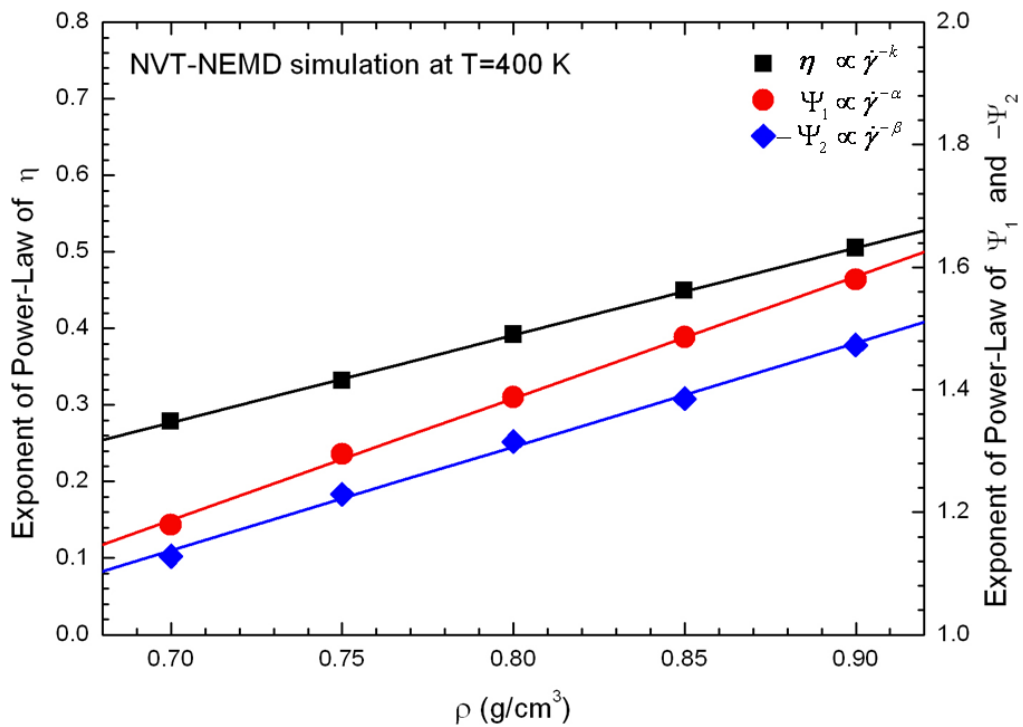


圖 6-32 NVT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)下，對於 $\eta \propto \dot{\gamma}^{-k}$ 、 $\psi_1 \propto \dot{\gamma}^{-\alpha}$ 與 $-\psi_2 \propto \dot{\gamma}^{-\beta}$ ，rate of shear thinning 對密度之關係

6.4 非平衡熱力學狀態曲線之特徵化

NEMD 模擬已經可以廣泛地揭示非線性流體行為一流變性質與非平衡態熱力學之性質，特別地對於 lubrication 的應用。如此的模擬，為瞭解微觀的分子作用與巨觀的輸送性質之間的關係，已經是扮演一個重要角色；大部分的 NEMD 研究都侷限於流變性質的方面，包含 shear thinning behavior, normal stress effect, and viscoelastic。關於非平衡態熱力學現象的討論就顯然比較少。

Shear dilatancy，在 NEMD simulations 的非平衡態熱力學範疇上，為最常見的非線性流體行為。早期的 NEMD 研究，Evans[133] 與 Hood *et al.*[79] 就發現到 shear dilatancy；其顯示在固定壓力 (NPT-NEMD) 系統下，密度會與 shear rate 有關，當在固定體積系 (NVT-NEMD) 系統下，壓力會與 shear rate 有關。一般而言，對於比較 rigid 的 LJ particles[79,133,134] 與使用 realistic molecular potential model 的 alkane molecules[3,4,6,8,81,82,84,86,87,132,135-137] or short polymer chains[80,83,138]，其 shear dilatancy 現象會呈現，密度會隨 shear rate 增加而減少，而壓力會隨 shear rate 而增加；這一個 dilatancy 稱之為 positive shear dilatancy[132,135]。相對地，另一個 shear dilatancy 稱之為 negative shear dilatancy 或 shear compression[83]，即為，對於長鏈分子鏈，在 Kröger *et al.*[80] 與 Xu *et al.*[83] 的 NEMD 結果，其反應出相反的結果，密度隨 shear rate 增加而增加，壓力隨 shear rate 而減少，原因在於他們使用 FENE bead model 粗粒化分子鏈 (coarse-grained molecular chains)，可能使其柔軟性增加。

「Dilatancy 一詞」，源自於 Osborne Reynolds[139] 在 1885 年所發現到的，當緊密的粒狀材料 (compacted granular material) 受到剪切變形時，其會發生體積擴張 (expanded volume) 之膨脹現象 (dilatancy phenomenon)。而在 Reine 與 Scott Blair[140] 整理出實驗上流變學之名詞 (rheological terminology)，他們特別地指出，對於 shear dilatancy 在固定溫度與壓力下，系統的體積會膨脹，千萬不要與黏度隨 shear rate 而上升的「shear thickening」搞混[81,141]。

Thompson 與 Grest[142]使用 MD 方法，去仿真粒狀材料(*granular material*)相當於 *rigid particles*，在 *shear* 流動系統的梯度方向上給一個固定 *Loading normal stress*，其流動方向上給一個 *shear deformation* 的速度；他們的結果顯示，當速度增加時，厚度會隨之增加，相當於體積的擴張，由於系統的截面積是固定的，即(*viz*)為驗證了 *shear dilatancy* 之存在。*Dilatancy phenomena* 並非只有在 *shear flow* 才會發生；值得注意地，在 *elongation flow* 上，Baig *et al.*[143]與 Kim *et al.*[22]對於 *linear-chain PE liquid* 之 NEMD 研究，也觀察到如此 *dilatancy* 的現象。

在早期的非線性流體行為之理論發展，Kawasaki[144]的 *mode-coupling theory* 對於簡單流體的 *shear dilatancy* 行為，推演出壓力會與 *shear rate* 的 $3/2$ 次方有關。相對地，在 NEMD simulations 上，對於 LJ 流體[79,133,134]在三相點狀態，也會得到相同的 $3/2$ 次方的行為。最近，Ge *et al.*[134]擴大關於 *shear dilatancy* 理論，提出 $3/2$ 次方行為只會存在 Ar 流體的三相點，對於比較高的與中的狀態點(*the high point and mid point*)，則為 2.0 次方關係。關於這個結果，他們也已經以 NEMD simulations 進一步證實。順便一提，在 Morriss *et al.*[136]的 NEMD 研究，發現到對於液態的 *n-decane* ($C_{10}H_{22}$) and *n-eicosane* ($C_{20}H_{42}$) molecules 會有 2.0 次方的 *shear dilatancy* 行為。

很多的 NVT-NEMD 的研究都會特別地說明發現到，壓力隨 *shear rate* 而增加之 *shear dilatancy* 現象。進一步，一些 NEMD 研究[20-22,27,80,83]擴展到分析高分子鏈的結構上對 *shear dilatancy* 現象的影響。比較特別地，Kröger *al.*[80]，Xu *et al.*[83]與 Kim *et al.*[22]的 NVT-NEMD 研究，關於不同鏈長的線性高分子鏈，以及 Jabbarzadeh *et al.*[20]關於在相同分子量下不同結構的分子，包含 H, star, comb 與 branched 分子，他們的結果顯示，*shear dilatancy* 的壓力變化幾乎不會受到結構影響。一般而言，在低 *shear rate* 或轉折點之前，壓力是不隨 *shear rate* 改變；而在高 *shear rate* 或轉折點之後，對於支鏈分子

鏈，壓力會逐漸上升，當對於線性長分子鏈，壓力會在轉折點附近先達到最低值之後再上升。此外，Bosko *et al.*[21]，對於樹枝狀分子 (dendrimers) 與線性分子，在他們研究當中提到，shear dilatancy 的 degree of shear dilatancy 也會受到樹枝狀分子之支鏈率增加以及線性分子鏈的長度增加而明顯降低。注意地，有些學者[22,135,138]分析 shear dilatancy 與分子間與分子內勢能之關聯性，他們的結論是 LJ 勢能與 torsion 勢能隨 shear rate 的變化與 shear dilatancy 有相同的趨勢。

根據如上關於 shear dilatancy 的文獻回顧，很多 NEMD 研究關於 shear dilatancy 現象，大部分是侷限於固定體積系統，但其在實務上的應用卻不方便，因為實際上的實驗之進行是在固定壓力條件之下。到目前為止，少數的研究[27,81-84]是在固定壓力的 NEMD 系統。對於 NEMD 的討論內容只是提及發現到如此的 shear dilatancy 現象，或進一步分析其與分子間及分子內勢能之關聯，最多是測試分子結構對其變化。最近，對於 liquid *n*-hexadecane，在 Tseng *et al.*[137]的 NEMD 結果顯示 shear dilatancy 的變化率，受到壓力與密度效應影響為最強烈，而溫度則最弱。並且發現不論是藉由溫度，壓力與密度效應，shear dilatancy 的變化趨勢會與 shear thinning 的變化正好相反。然而，提出以分子的觀點之解釋，對於如此的非平衡態熱力學之非線性行為—shear dilatancy，為何會存在，以及分析 shear dilatancy 行為與分子間的狀態變化之關連性，這些討論似乎還沒有看到。

因此，在下面的討論，延續上面的第 6 章之穩態剪切流動系統，本研究目的在於，提出 shear dilatancy 在固定壓力與固定體積 NEMD 系統，比較可能會發生的分子運動之解釋—施加的 shear rate 與分子的 peculiar velocity 之間的關係；此外，我們企圖去完成關於 shear dilatancy 的 master curves。很重要地，利用分子間的 RDF (Radial distribution functions) 去分析分子間的距離受到 shear rate，溫度，壓力與密度之影響，瞭解與 shear dilatancy 之間的關聯性。

6.4.1 非平衡熱力學狀態之特徵值

在了解 shear dilatancy 現象之分子運動之前，必須先提出兩個問題：第一，在低 shear rate 時，為何收斂的非平衡熱力學狀態會趨於平衡狀態；相對地，在高 shear rate 時，為何會發生 shear dilatancy。第二，非平衡熱力學狀態開始偏離收斂值時，有個偏離點存在且它的代表意義又為何；另外，這個偏離點又會如何受到溫度，壓力與密度效應的影響。因此，我們在下面將回應這兩個問題。

根據簡單的熱物理觀念可知，分子在溫度 T 之下會以一個均方根之速度[145](root mean square (rms) molecular velocity) \bar{v}_{rms} 在運動，如下所示：

$$\bar{v}_{rms} = \sqrt{3k_B T / M} \quad (6-7)$$

其中 k_B is Boltzmann's constant (1.381×10^{-23} J/K)， M is molecular weight， n -hexadecane 分子量為 226.44 g/mol。

當施加一個 shear rate $\dot{\gamma}$ 到流體的 n -hexadecane 分子上，如果 $\dot{\gamma}$ 的速度 v ($v = \dot{\gamma} h$) 大小，很明顯小於 \bar{v}_{rms} ，於是我們猜想分子間的距離有可能是不會改變，呈現在熱力學上的狀態也將不會受到 shear deformation 影響。相對地，如果 $v > \bar{v}_m$ ，這表示分子間的距離有可能會改變，呈現在熱力學上的狀態會受到 shear 而影響，這個變化即是 shear dilatancy 現象。由第 6.1 節的討論所知，在固定壓力之下，密度會隨 shear rate 增加而降低，如此，這意義將隱含地說明分子間的距離很有可能增加；對於分子間的距離會隨 shear rate 增加的推論，將藉由 radial distribution functions 來明確地證實。所以，shear dilatancy 現象發生與否與 \bar{v}_{rms} 以及施加的 $\dot{\gamma}$ 之間的關係，其中 \bar{v}_{rms} 與溫度有關係；經以上簡單的推論，我們解釋了第一個問題。

根據之前在第 6.1 節的非平衡態熱力學曲線，從低 shear rate 之下收斂的非平衡態密度曲線之高原，隨 shear rate 增加，會經過一個偏

離點，而之後再轉到 shear dilatancy 區域，這非平衡態熱力學狀態曲線可以稱之為 shear dilatancy 曲線。我們發現到這一個偏離點對應的 shear rate 會隨溫度增加而增加，與壓力與密度幾乎不會改變，因此，表示偏離點與溫度有關係。我們聯想到 shear dilatancy 的偏離點與 \bar{v}_{rms} 都與溫度有關，於是假設偏離點的 shear rate 為 \bar{v}_{rms} 的函數；已知 shear flow 系統的高度為 $h=4.5$ nm，因此，可以把 \bar{v}_{rms} 為 shear rate 的大小來表示，即，

$$\dot{\gamma}_m = \bar{v}_{rms} / h \quad (6-8)$$

所以，假設偏離點的位置為 $\dot{\gamma}_m$ 。經過以上很簡單的推論，回應了第二個問題。

在第 6.2 節，已經藉由 zero-shear rate viscosity 與 critical shear rate，成功地將黏度與 shear rate 之 flow curve 正交化為 master curve。shear dilatancy 的曲線形狀很相似黏度與 shear rate 之 flow curve；於是我們打算把 shear dilatancy curve 也正交化為 master curve。

但是，要進行正交化的前提，就是必須要找出熱力學狀態與 shear rate 的特徵值：對於熱力學狀態的特徵值取為平衡熱力學狀態，當固定壓力系統，密度變數的特徵值為平衡態密度 ρ_e ；相對地，當固定體積系統，壓力變數為平衡態壓 P_e 。對於 shear rate 的特徵值設定嘗試地去設定為 $\dot{\gamma}_m$ 。在第 6.1 節的 shear dilatancy curves 對於不同溫度，壓力與密度之下，分別地要被正交化為 master curves。

6.4.2 溫度不變性之特徵曲線

固定壓力 250 MPa 的 NPT-NEMD 系統，在不同溫度之下，300~400 K，而 *n*-hexadecane 的沸點與熔點分別為 291.3 K[146]與 558 K[5]。因此這個範圍的溫度流體應該是液態。對於在不同溫度之下密度與 shear rate 關係的 shear dilatancy curves 已經呈現在第 6.1 節的研究[137]；所以，關於 ρ_e 與 $\dot{\gamma}_m$ 之數值被整理在表 6-7 所示。

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

T (K)	300	350	400	450	500
ρ_e (g/cm ³)	0.836	0.818	0.801	0.785	0.770
\bar{v}_{rms} (m/s)	181.8	196.4	209.9	222.6	234.7
$\dot{\gamma}_m$ (s ⁻¹)	$4.0 \times 10^{10.0}$	$4.4 \times 10^{10.0}$	$4.7 \times 10^{10.0}$	$5.0 \times 10^{10.0}$	$5.2 \times 10^{10.0}$

於是，我們可以將之前的 shear dilatancy curves 在不同溫度之下，被 ρ_e 與 $\dot{\gamma}_m$ 正交化，如圖 6-33 所示。

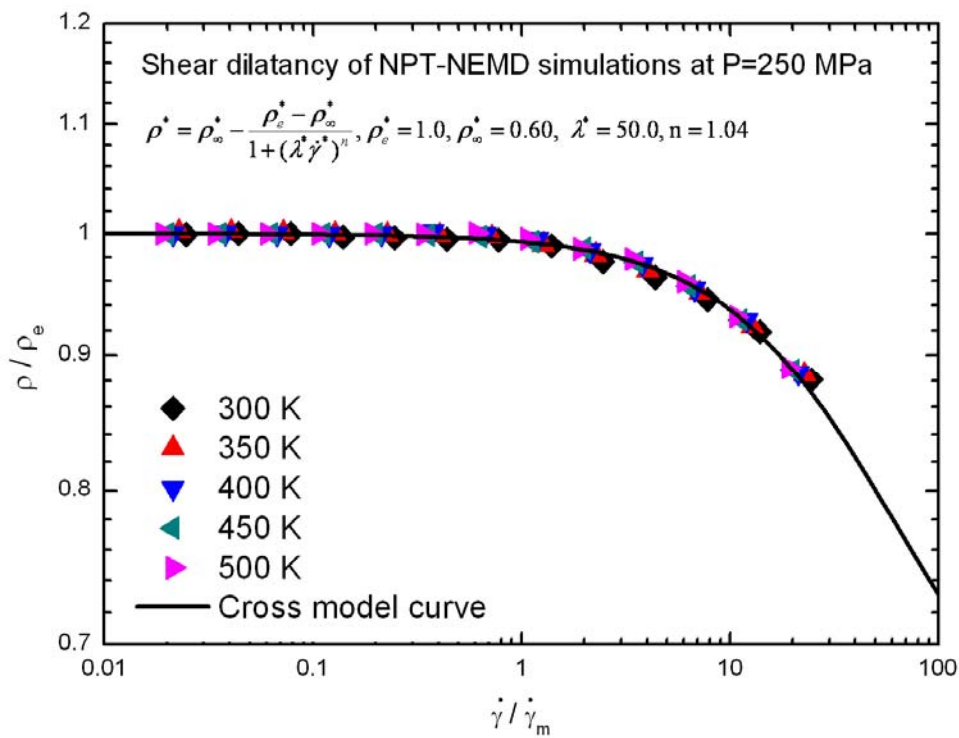


圖 6-33 NPT-NEMD 系統在固定壓力(250 MPa)下， ρ/ρ_m 對 $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_m$ 之特徵曲線

一如預期，我們成功地得到一條與溫度無關的 shear dilatancy 之 master curve。由於曲線的形狀很類似於黏度與 shear rate 之 flow curve[137]，因此我們可以将 temperature-invariant master curve 藉由 Cross model[70]去公式化，如下所示：

$$\rho^* = \rho_\infty^* + \frac{\rho_e^* - \rho_\infty^*}{1 + (\lambda^* \dot{\gamma}^*)^n} \quad (6-9)$$

其中 $\rho^* = \rho / \rho_e$, $\rho_e^* = \rho_e / \rho_e$, $\rho_\infty^* = \rho_\infty / \rho_e$, $\lambda^* = \lambda \dot{\gamma}_m$, and $\dot{\gamma}^* = \dot{\gamma} / \dot{\gamma}_m$ 。因此，我們可以得到參數為： $\rho_e^* = 1.0$, $\rho_\infty^* = 0.60$, $\lambda^* = 50.0$ and $n = 1.04$ 。圖 6-33 所示，實線為 fitting curve of Cross model，且清楚地發現幾乎都穿越所有 reduced data，很好地描述出溫度不變性之特徵曲線 (temperature-invariant master curve)。

6.4.3 壓力不變性之特徵曲線

固定溫度在 400 K 的 NPT-NEMD 系統，在不同壓力之下，50~1000 MPa，密度與 shear rate 關係的 shear dilatancy curves 已經呈現在第 6.1 節的結果[137]；其 ρ_e 與 $\dot{\gamma}_m$ 的數值被整理在表 6-8 所示；因為被固定在 400 K 系統，所以只有一個 $\dot{\gamma}_m$ 為 $4.7 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ 。於是我們將之前的 shear dilatancy curves 在不同壓力之下，被 ρ_e 與 $\dot{\gamma}_m$ 正交化。

如圖 6-34 所示，在 reduce shear rate $\dot{\gamma}^* = 1$ 之前的高原區域的部份可以正交化一起；很訝異地，在 $\dot{\gamma}^* = 1$ 之後，shear dilatancy 區域的曲線，無法正交化一起，原因在於，與溫度效應比較下，shear dilatancy curve 會受到壓力強烈影響[137]。但是仔細觀察 shear dilatancy 曲線，發現曲線的形狀很像似，於是我們有一個想法，透過 Time-temperature superposition 的觀念[96]，假如以壓力 250 MPa 為參考壓力，似乎藉由一個 shift factor 把其他曲線都移動到 250 MPa 的曲線上，而得到一條參考壓力為 250 MPa 的 master curve。因此，假設有一個 shift factor a_p 在一個參考壓力 P_0 下，修正圖 6-34 所有的曲線的 shear rate，即 shear rate 的特徵值 $\dot{\gamma}_m$ 必須重新被調整為新的與壓力有關的 shear rate 的特徵值， $\dot{\gamma}_p$ ，如下所示：

$$\dot{\gamma}_p = a_p \dot{\gamma}_m \quad (6-10)$$

緊接著，現在的問題是 a_p 是為何；然而，我們只知道 shear rate 會與壓力有某些關聯。這裡我們參考 Ge *et al.*[134] 的研究關於 shear dilatancy 行為，他們說明對於簡單的 LJ Fluids，如果在三相點，壓力與 shear rate 的 3/2 次方為正比；相對地，在其他狀態，其關係為 2.0

次方。此外，在 Morriss *et al.*[136]的 NEMD 研究，發現到對於液態的 *n*-decane (C₁₀H₂₂)與 *n*-eicosane (C₂₀H₄₂)有 2.0 次方的行為。因此，藉由他們的結果，我們可以假設進一步推論出， $\dot{\gamma} \propto \sqrt{P}$ 。以致設定 a_p 在參考壓力 P_0 下為，

$$a_p = \sqrt{P/P_0} \quad (6-11)$$

於是我們重新嘗試一個新的 shear rate 特徵值， $\dot{\gamma}_p$ ，reduced shear rate 則為 $\dot{\gamma}^* = \dot{\gamma}/\dot{\gamma}_p$ 。在參考壓力為 250 MPa 下去正交化 shear dilatancy curves， a_p 與 $\dot{\gamma}_p$ 的數值也被列表於表 6-8。如圖 6-35 所示，很驚訝地，我們得到了一條建立在溫度 400 K，壓力為 250 MPa 下的 master curve。

因此我們可以將如此 master curve 再透過 Cross model 去公式化描述，其中它的參數為， $\rho_e^* = 1.0$ ， $\rho_\infty^* = 0.60$ ， $\lambda^* = 50.0$ 與 $n = 1.04$ 。圖 6-35 所示，實線為 fitting curve of Cross model；並且，空心方塊是在壓力 250 MPa 下的與溫度無關的 shear dilatancy master curve，這很清楚看到在相同壓力下，以不同的密度與 shear rate 數據去正交化，會有相同的曲線，比較這兩個 master curve 的 Cross model 之參數，是非常一致的。

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

P (MPa)	50	100	250	500	750	1000
ρ_e (g/cm ³) ^a	0.699	0.737	0.801	0.866	0.911	0.950
$\dot{\gamma}_m$ (s ⁻¹)	$4.7 \times 10^{10.0}$	$4.7 \times 10^{10.0}$	$4.7 \times 10^{10.0}$	$4.7 \times 10^{10.0}$	$4.7 \times 10^{10.0}$	$4.7 \times 10^{10.0}$
a_p	2.236	1.581	1.000	0.707	0.577	0.500
$\dot{\gamma}_p$ (s ⁻¹)	$1.1 \times 10^{10.1}$	$7.4 \times 10^{10.0}$	$4.7 \times 10^{10.0}$	$3.3 \times 10^{10.0}$	$2.7 \times 10^{10.0}$	$2.4 \times 10^{10.0}$

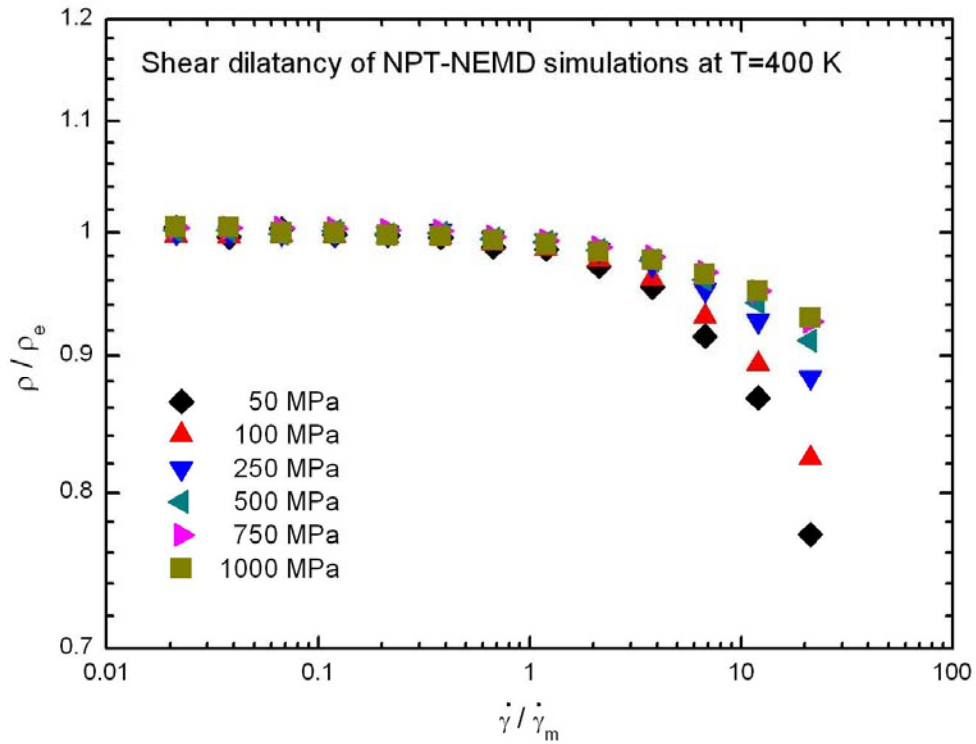


圖 6-34 NPT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)下， ρ/ρ_m 對 $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_m$ 之特徵曲線

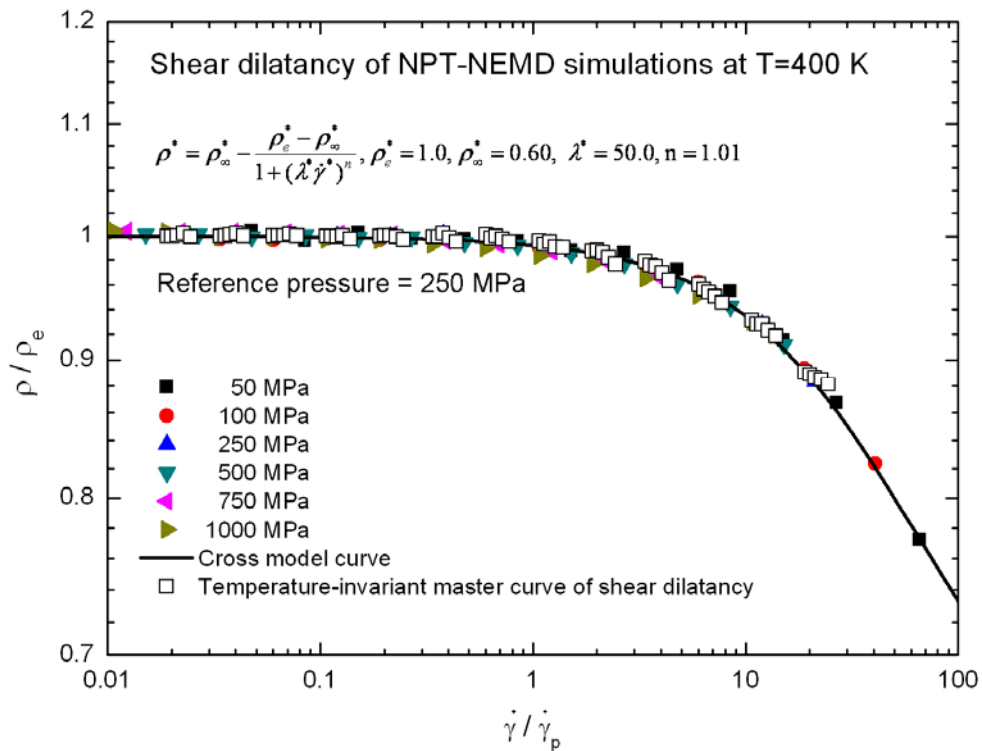


圖 6-35 NPT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)且參考壓力(250 MPa)下， ρ/ρ_m 對 $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_p$ 之特徵曲線

6.4.4 密度不變性之特徵曲線

在 400 K 的 *n*-hexadecane 氣液相圖所示，密度高於 0.65 g/cm^3 為氣液共存區域。這個結果可以參考第 5.1 節。因此，固定溫度在 400 K 的 NVT-NEMD 系統，在不同密度之下， $0.70\sim 0.90 \text{ g/cm}^3$ ，流體應該為液態。對於壓力與 shear rate 關係的 shear dilatancy curves 已經呈現在第 6.1 節的研究；其平衡狀態下的壓力 P_e 與 $\dot{\gamma}_m$ 的數值被整理在表 6-9 所示。

在不同密度之下，把第 6.1 節的圖 6-7，被 P_e 與 $\dot{\gamma}_m$ 所正交化，如圖 6-36 所示，可以預期地，在 reduce shear rate $\dot{\gamma}^* = 1$ 之前的高原區域的部份可以正交化一起；相對地，在 $\dot{\gamma}^* = 1$ 之後，shear dilatancy 區域的曲線，無法正交化一起，shear dilatancy curve 會受到密度強烈影響，這一個結果與 shear dilatancy curve 會受到壓力強烈影響的圖 6-34，是很相同的。然而，我們再仔細觀察 shear dilatancy 曲線在不同密度之下，發現曲線的形狀很相似。

因此，如同在壓力效應的處理方式一樣，假設有一個 shift factor a_p 在一個參考密度 ρ_0 下，其可以對應一個壓力 $P(\rho_0)$ ，因此， $a_p = \sqrt{P(\rho)/P_0(\rho_0)}$ 。所以，新的 shear rate 的特徵值 $\dot{\gamma}_p = a_p \dot{\gamma}_m$ ，而 reduced shear rate 為 $\dot{\gamma}^* = \dot{\gamma}/\dot{\gamma}_p$ 。在參考密度為 $\rho_0 = 0.80 \text{ g/cm}^3$ 下去正交化 shear dilatancy curves， a_p 與 $\dot{\gamma}_p$ 的數值也被整理到表 6-9 所示。如圖 6-37 所示，預期地，我們成功地得到了一條在溫度 400 K，密度為 $\rho_0 = 0.80 \text{ g/cm}^3$ 下的 master curve。因此，我們可以將此與密度無關的 master curve 藉由 Cross model[70]去公式化，如下所示：

$$P^* = P_\infty^* + \frac{P_e^* - P_\infty^*}{1 + (\lambda^* \dot{\gamma}^*)^n} \quad (6-12)$$

其中 $P^* = P/P_e$ ， $P_e^* = P_e/P_e$ ， $P_\infty^* = P_\infty/P_e$ ， $\lambda^* = \lambda \dot{\gamma}_m$ ，and $\dot{\gamma}^* = \dot{\gamma}/\dot{\gamma}_m$ 。可以得到參數為， $P_e^* = 1.0$ ， $P_\infty^* = 30.0$ ， $\lambda^* = 409.8$ and $n = 1.0$ 。圖 6-37 所示，實線為 fitting curve of Cross model，其幾乎都穿越所有數據，且很好地描述出溫度不變性之特徵曲線(density-invariant master curve)。

很重要的一點，固定體積 NEMD 系統在高 shear rate 下，壓力會隨 shear rate 會上升原因是：在微觀下，當固定體積時，原子的壓力 [67,109] P 與 (Kinetic energy – Virial energy) 的差有關。當動能因為溫度固定而被決定了，所以現在壓力受到 Virial energy 直接掌控。因此，假如 Virial energy 減少，壓力就會增加。根據 Moore *et al.* [8,18] 的研究提出，當 shear rate 增加到很高時，施加一個強烈的 shear deformation 給流體，使其分子間為高頻率會且強烈的碰撞 (collision) [8,22]，i.e., Brownian-type collision effect。在這狀態之下，我們假想分子間距離擴大，以致於分子間為比較不易互相內聚之狀態，也代表 Virial 能量會降低，如此，壓力顯然地會增加。

最後，有趣的是，把熱力學變數擴展為四個變數的非平衡態熱力學空間，即溫度 T ，壓力 P ，密度 ρ 與 shear rate $\dot{\gamma}$ ；當固定溫度之下，壓力為密度與 shear rate 函數 $P = P(\rho, \dot{\gamma})$ ，因此將其全微分之後 [79]，可得：

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \dot{\gamma}}\right)_{T,P} = -\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{T,\dot{\gamma}} \left(\frac{\partial \rho}{\partial \dot{\gamma}}\right)_{T,P} \quad (6-13)$$

在固定溫度與壓力之下的 shear dilatancy，如圖 6-33 與圖 6-35 所示，可以看出 shear dilatancy 的斜率 $\left(\frac{\partial \rho}{\partial \dot{\gamma}}\right)_{T,P} < 0$ ；另外在圖 6-8 所示，固定溫度在 400K 與 shear rate 在 $1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ 下，可以發現到 $\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{T,\dot{\gamma}} > 0$ ，結果， $\left(\frac{\partial P}{\partial \dot{\gamma}}\right)_{T,P} > 0$ ，這結果與觀察圖 6-37 所示的固定密度的 shear dilatancy 的斜率變化趨勢是相當一致的。

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

ρ (g/cm ³)	0.70	0.75	0.80	0.85	0.90
P_e (MPa)	66.3	140.6	258.9	440.9	698.6
$\dot{\gamma}_m$ (s ⁻¹)	$4.7 \times 10^{10.0}$	$4.7 \times 10^{10.0}$	$4.7 \times 10^{10.0}$	$4.7 \times 10^{10.0}$	$4.7 \times 10^{10.0}$
a_p	0.506	0.737	1.000	1.305	1.643
$\dot{\gamma}_p$ (s ⁻¹)	$2.4 \times 10^{10.0}$	$3.4 \times 10^{10.0}$	$4.7 \times 10^{10.0}$	$6.1 \times 10^{10.0}$	$7.7 \times 10^{10.0}$

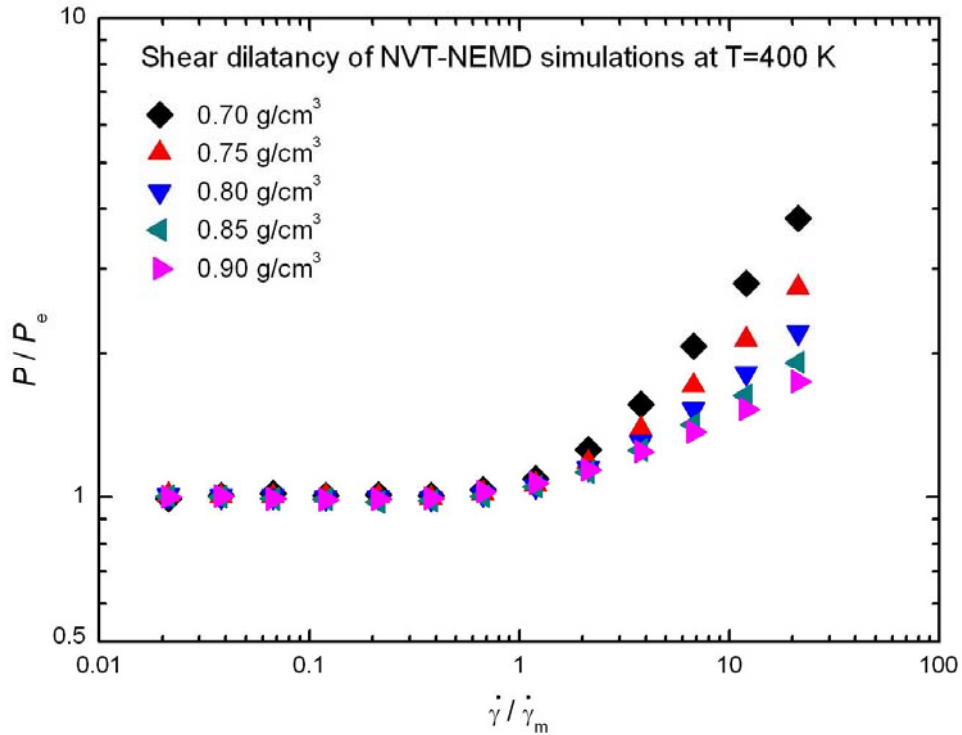


圖 6-36 NVT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)下， P/P_m 對 $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_m$ 之特徵曲線

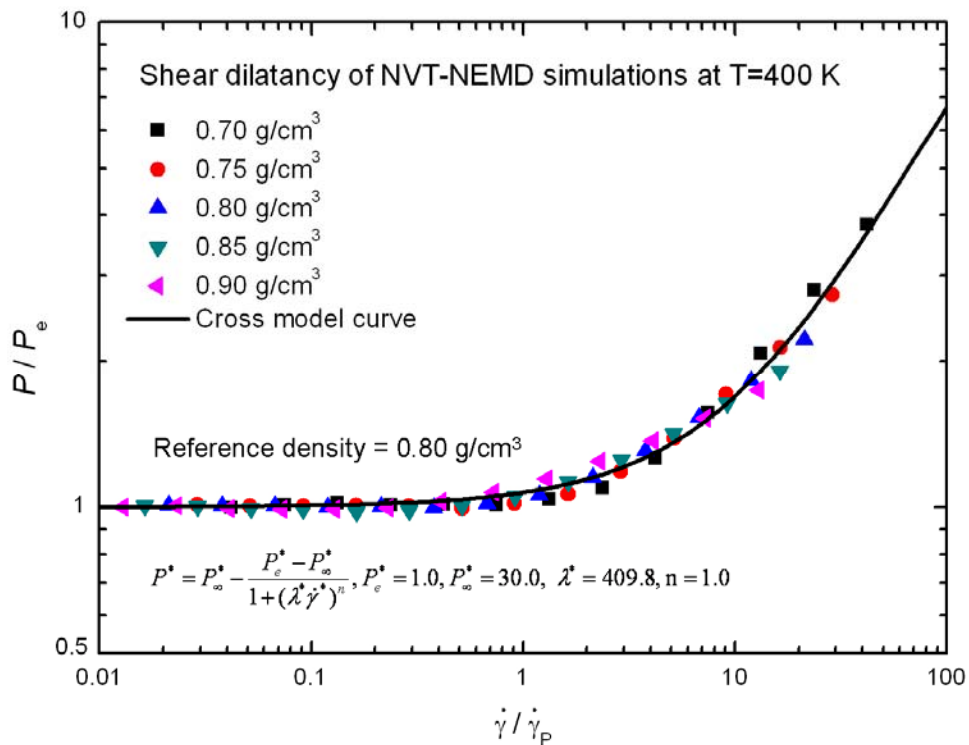


圖 6-37 NVT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)且參考密度(0.8 g/cm³)下， P/P_m 對 $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_p$ 之特徵曲線

6.5 分子間徑向分佈函數

經過上面的討論，幸運地得到與溫度，壓力以及密度無關的 shear dilatancy 之 master curves，這也間接地證實，我們所假設的 shear dilatancy 現象之分子運動，很有可能是其發生主要原因之一。當 shear dilatancy 現象發生時，表示施加的 shear rate $\dot{\gamma}$ 會大於 $\dot{\gamma}_m$ ，這將會破壞或改變了分子間狀態的平衡，即分子間的距離會增加；因此，這裡我們將利用 Radial distribution functions (RDF) 來明確地證實，當 shear rate 達到發生 shear dilatancy 的程度時，即 $\dot{\gamma} > 1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ，分子間距離增加的機率開始提高，其中 RDF 的意義為分子間的距離機率函數。關於 RDF 的定義，如下所示：

$$g(r) = \frac{\left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \delta(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}|) \right\rangle}{4\pi r^2 N \rho} \quad (6-14)$$

其中 \mathbf{r}_{ij} 為分子 i 與 j 之間的質心距離， N 為總分子數， ρ 系統密度與 δ 為 delta symbol。

6.5.1 剪切率效應

根據方程式(6-14)，我們可以計算出分子間的 RDF。如圖 6-38 所示，在 400 K 與 250 MPa 之 NPT-NEMD 系統下，RDF 在一個 shear rate 範圍， $1 \times 10^{9.0} - 1 \times 10^{12.0} \text{ s}^{-1}$ 之變化。首先，可以很清楚看到在 $r = 3.08 \text{ \AA}$ 之前，機率為 0，表示這一個分子間的距離內是不會有粒子出現的，這是因為有較強的排斥力。接著，RDF 的第一個且是最大的波峰(peak)發生在 $r \approx 5.21 \text{ \AA}$ ，這表示是在這個距離內是出現鄰近粒子之機率最高的，也是代表分子間 LJ 位能最低的地方[147]；然後，RDF 的機率會下降通過一個最低點大約在 $r \approx 7.43 \text{ \AA}$ ，表是在這個距離內是出現鄰近粒子之機會是較少的。

最後，在長距離下，RDF 會逐漸地震盪收斂趨近於 1，表示在這

個距離內是出現鄰近粒子之機率是均勻分佈的或是密度是均勻的，原因是沒有 long rang order[109,147,148]。另一方面，根據 McQuarrie[148]的統計力學著作，整體來看，從 RDF 的 curve characteristics 可知，流體的狀態是為液態，並且與 Tsuchiya *et al.*[146]的研究關於液態 Tetradecane ($C_{14}H_{30}$)的 RDF 之結果是很相近的。順便一提，Matteoli 與 Mansoori[149]提出一個簡單的公式表示式，可以用來描述純流體以及混合流體的 RDF。

當 RDF 分佈受到 shear rate 影響時，如圖 6-38 所示，可以很清楚看到，當 shear rate 小於 $1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ，RDF 分佈幾乎是不會改變；而 shear rate 大於 $1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ，RDF 的最大波峰會隨 shear rate 增加而下降。相對地，Bosko *et al.*[21]的 NEMD 研究結果可以看到對於不同支鏈度的 dendrimers，其 RDF 的最大機率波峰會隨 shear rate 增加而下降。並且，在 Marcelli *et al.*[150]的結果對於二體勢能的剪切原子流體(a shearing atomic fluid interacting via accurate two-body potentials)，顯示極高 shear rate (1.95 in reduced unit)之下的 RDF 之最大波峰會很明顯比平衡態下低很多。

另一方面，RDF 的最低處的機率會隨 shear rate 增加而上升，而遠距離會越快速地收斂到 1.0；整體而言，分佈是沒有往左或右位移。因此，由以上 RDF 變化的觀察，這個結果可以暗示：當 shear rate 小於 $1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ，分子間距離是不會受到 shear rate 增加而改變；相對地，當 shear rate 大於 $1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ，分子間距離是隨 shear rate 增加而增加；這也是說明在 shear dilatancy 下，分子間被分開的距離會增加。同時在 400 K 與 0.80 g/cm^3 之 NVT-NEMD 系統下，也會有相同的結果，如圖 6-39 所示。因此，透過以上的 RDF 分佈分析，shear rate 大於 $1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 時，產生 shear dilatancy，shear rate 對於分子間的分佈機率是有直接的影響，這個結果也證實了我們的在上一節提出 shear dilatancy 的分子運動行為的合理性。並且，藉由 RDF 的 curve characteristics 也都證實流體呈現為液體狀態。

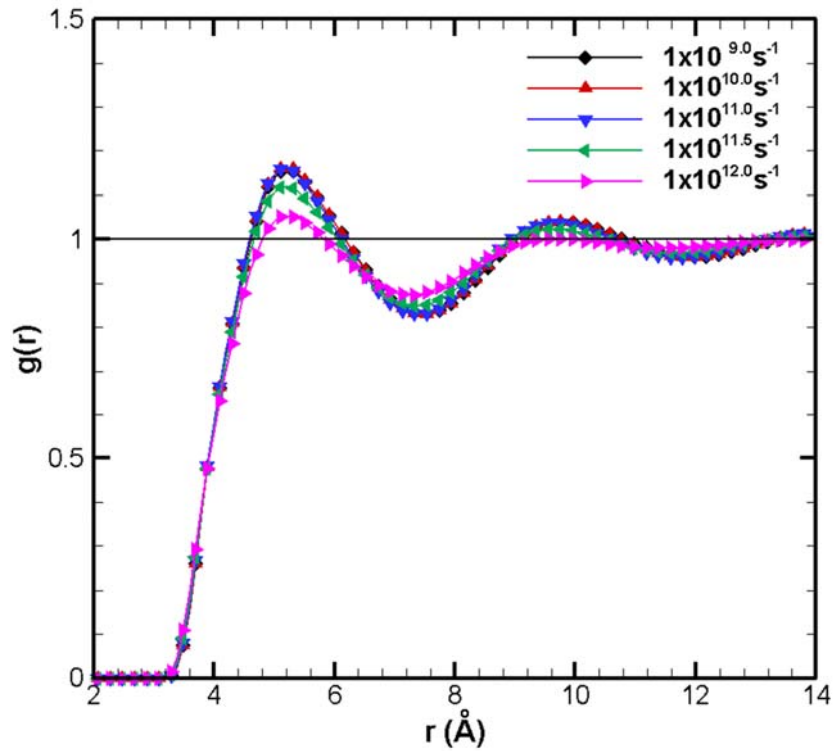


圖 6-38 NPT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)與壓力(250 MPa)下，RDF 曲線介於 $1 \times 10^{9.0} - 1 \times 10^{12.0} \text{ s}^{-1}$ 之間

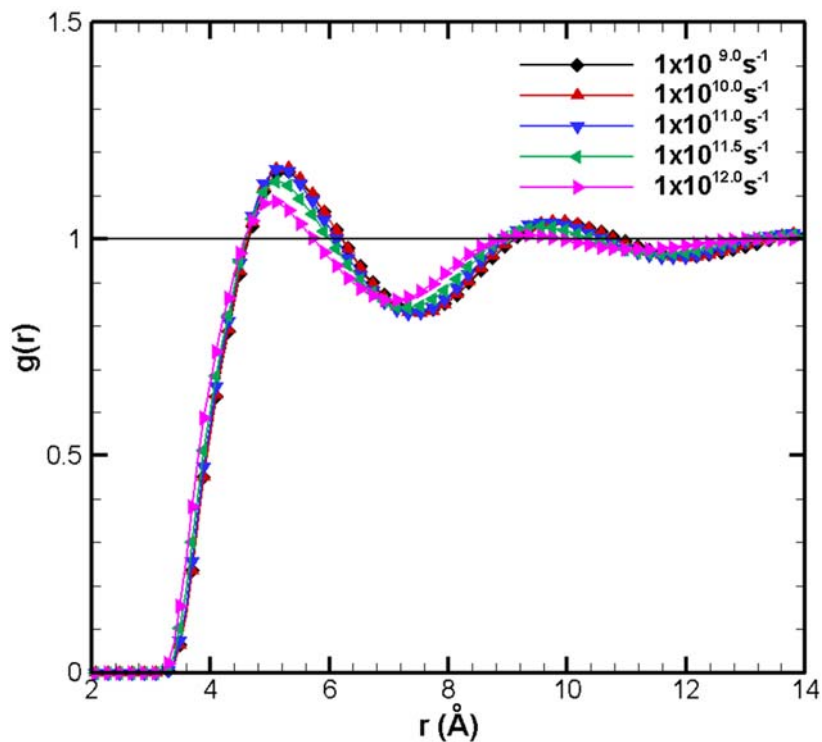


圖 6-39 NVT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)與密度(0.8 g/cm^3)下，RDF 曲線介於 $1 \times 10^{9.0} - 1 \times 10^{12.0} \text{ s}^{-1}$ 之間

6.5.2 溫度、壓力與密度效應

我們已經分析了 shear rate 對 RDF 分佈的影響，這裡更進一步要討論在不同溫度，壓力與密度效應之下 RDF 分佈的變化。首先，在圖 6-40 所示，在 250 MPa 與 $1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 之 NPT-NEMD 系統下，不同溫度 300、400 與 500 K 的 RDF 分佈；可以很清楚看到，隨溫度增加，除了最高峰的機率會下降之外，整體的分佈會往右位移，這個結果說明了，溫度增加，分子間的距離會增加。這裡也特別指出此結果與 Verlet[151] 的液態 Argon 流體之 RDF 分佈隨溫度增加而變化的趨勢，是一致的。

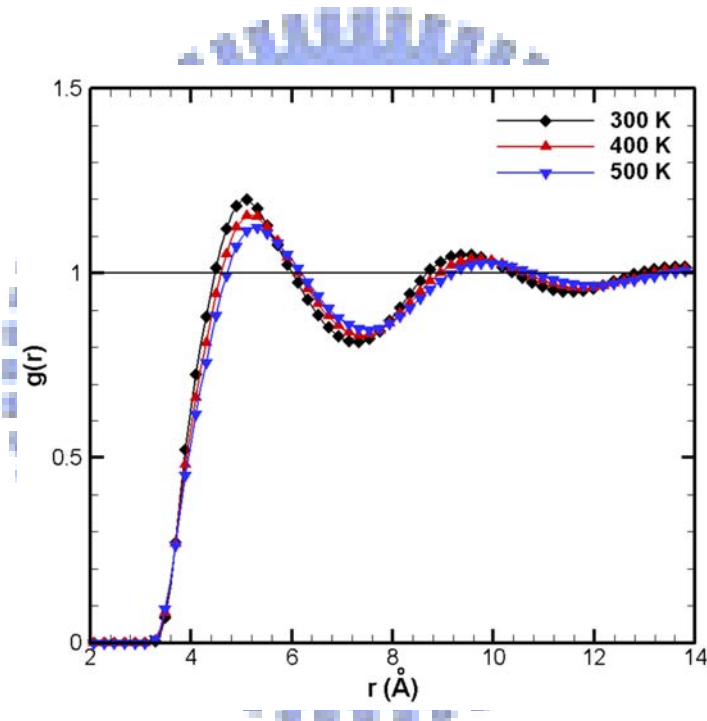


圖 6-40 NPT-NEMD 系統在固定壓力(250 MPa)且剪切率($1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$)下，RDF 曲線在溫度範圍，300~500 K

對於壓力效應，如圖 6-41 所示，在 400 K 與 $1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 之 NPT-NEMD 系統下，在一個較廣的壓力範圍 50、500 與 1000 MPa；可以很清楚看到，隨壓力增加，除了最高峰的機率會上升之外，整體的分佈會往左位移，這個結果說明了，壓力增加，分子間的距離會縮短。並且，壓力效應對 RDF 分佈的變化與溫度效應正好是相反的。相對地，對於密度效應，如圖 6-42 所示，在 400 K 與 $1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 之 NVT-NEMD 系統下，在不同的密度之下，0.70、0.80 與 0.90 g/cm^3 ，

沒有意外地，觀察 RDF 分佈的變化與壓力效應是相同的，這個結果說明了，密度的增加使得分子間的距離會縮短。最後，如上的分析，RDF 曲線之特徵受到溫度，壓力與密度效應之變化，是很符合我們一般物理上的瞭解。

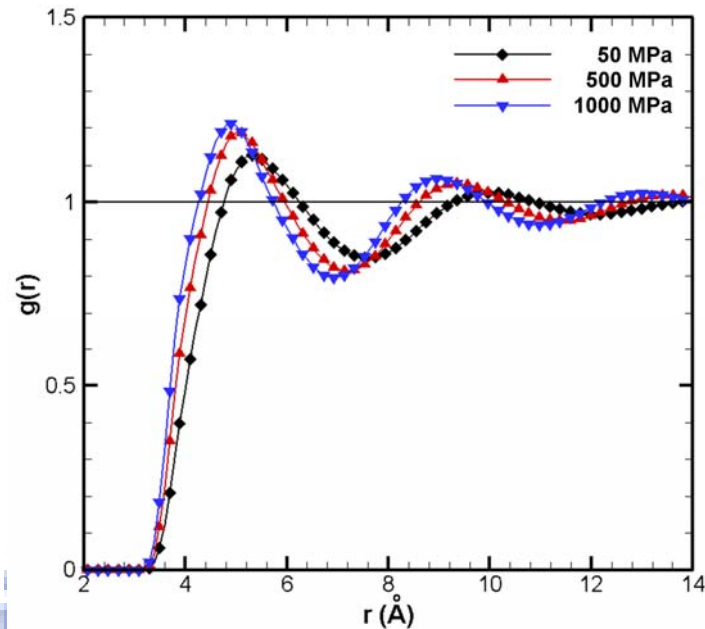


圖 6-41 NPT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)與剪切率($1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$)下，RDF 曲線在壓力範圍，50~1000 MPa

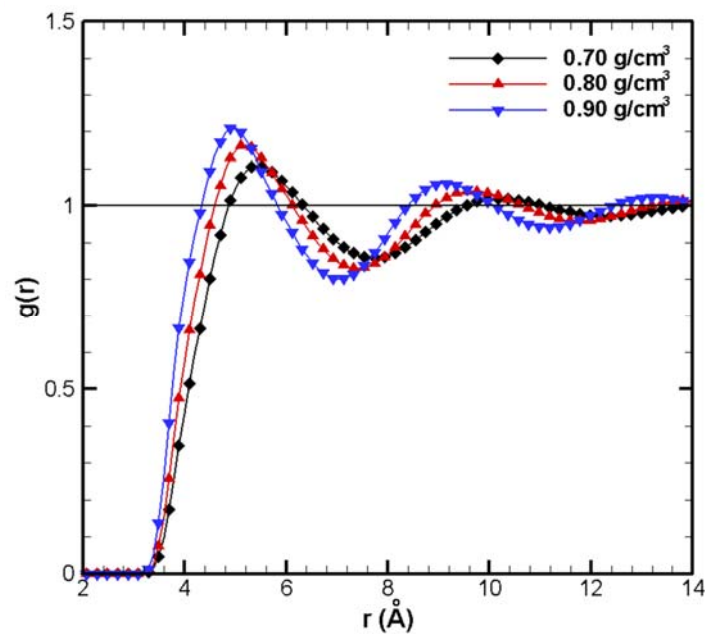


圖 6-42 NVT-NEMD 系統在固定溫度(400 K)與剪切率($1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$)下，RDF 曲線在密度範圍，0.7~0.9 g/cm³

第7章 簡諧震盪流動

流體的線性黏彈性值，鬆弛模數(relaxation modulus, G) 與動力性質(儲存與損失模數 G' 與 G'')，一直以來在巨觀的 Small amplitude oscillatory shear 流動上是很重要的研究課題，特別對於高分子流變學 [70,117,118,152,153]。當 shear stress 對 shear rate curve 的 Lissajous loop 為橢圓，證實流體在一個適當的 strain amplitude γ_0 的範圍內具有 Linear viscoelasticity，同時動力性質與 γ_0 沒有關係[117]。另一方面，也發現在高的 γ_0 下，會有一個非線性黏彈行為 strain thinning[154]。溫度效應強烈地影響黏彈性值隨時間或頻率變化，Time-temperature superposition[96]是一個瞭解其之很方便的原理。當流體遵守如此的原理時，則稱之為 Thermorheological simplicity[155-157]。

在微觀的分子作用與巨觀的流變性質之間的關係，NEMD 模擬已經是扮演一個重要角色。對於簡單的流體，包含氫，烷類與水在巨觀上都認為是牛頓流體；然而，NEMD 研究已經顯示，在分子尺度上，這些流體[5,14,79,87,133,137]會出現 shear thinning behavior, normal stress effect, and viscoelastic 等非牛頓流體行為。到目前為止，對於 NEMD simulations 的流場，大多數的研究都是侷限於 steady state shear[5,14,79,87,133,137]與 elongation[19,22,158]流動系統上，相對地，oscillatory flow 是比較少。

早期的NEMD模擬在oscillatory shear flow上，甲烷在一個小的 shear strain amplitude($\gamma_0 = 0.1$)之下，Evans[159]計算出複數黏度與頻率的關係透過Kubo-Green equation與Fourier-Laplace transforms，得到 zero-frequency shear viscosity 與鬆弛時間對於黏彈性的 maxwell model。進一步，Komatsugawa 與 Nosé[160]透過Evans的方法[159]，對於WCA流體在oscillatory shear上，發現其 nonequilibrium phase diagram of a polydisperse system與Ackerson與Pusey實驗結果有很好的關聯性。順便一提，我們介紹對於WCA流體在oscillatory流場分析上

比較特別的MD研究：一些研究人員[161,162]採用一個sinusoidal的簡諧力去仿真一個Poiseuille流場，並且與其解析解比較。Goff *et al.*[163]透過NEMD模擬去評估WCA流體在oscillating force fields上的thermal conductivity。Todd 與 Daivis[164]預測 WCA 流體在 oscillatory elongational flow下的Elongational viscosities。

關於 MD simulations 在 G' 與 G'' 的計算上，Klingenberg[165]利用它們瞭解 dynamic oscillatory response of electrorheological suspension fluid 的 relaxation mechanism。一些研究[77,166-168]透過 dynamics spectra – G' 與 G'' 對頻率之關係，判別流體在不同溫度下的 solid-like 與 liquid-like。特別地，Yoshimoto *et al.*[167]利用 G' 與 G'' 對溫度關係上評估 free-standing polymer thin films 的 glass transition temperature[96]。與理論的預測比較上，Cifre *et al.*[77]，Vladkov 與 Barrat[169]，對於 FENE chains 在 oscillatory shear 是定性地接近 Rouse model chain；同時 Cifre *et al.*[77]Guo 與 Jhon[168]也驗證了 Cox-Merz rule[70]，oscillatory shear 的複數黏度大小會等於 steady shear 的剪切黏度在相對的頻率與剪切率。

最近，Raos *et al.*[170]利用dissipative particle dynamics (DPD) simulation呈現網狀高分子含有20%的 spherical colloidal particles去討論其黏彈性。Tao *et al.*[171]提出一個新的multiparticle collision (MPC) dynamics model研究黏彈性流體在mesoscopic scale下的流變性質。特別地，Borzsák 與 Cummings[172]呈現the extended simple point charge (SPC/E) model之水分子在oscillatory shear上；Chen *et al.*[173]利用Brownian dynamics simulations 討論 DNA molecules 在 microfluidic oscillatory flow。

透過上面的文獻回顧，NEMD simulations應用在oscillatory flow的研究內容是很多樣化的。然而，對於流變學上比較感趣的話題，流體的線性黏彈性與Thermorheological simplicity，在NEMD研究領域似乎還沒有看到完整的討論。

關於liquid *n*-hexadecane在steady state shear flows上，利用NEMD simulations，我們已經在上面討論過其流變的shear thinning與熱力學的shear dilatancy之非線性行為。因此，這裡目的在於，在NEMD simulations上，從steady state shear flows擴展到oscillatory shear flow，證實塊狀流體 *n*-hexadecane在微觀之下具有線性黏彈性與Thermorheological simplicity；並且，呈現oscillatory shear flow的重要流體特徵，shear stress 與shear strain 週期波之間的相位差[70,117,118,152,153]是否存在，以及我們的速度流場分佈與解析解[174]比較是否一致。

值得注意地，利用動力頻譜變化—儲存與損失模數相依於頻率， $G'(\omega)$ 與 $G''(\omega)$ ，判斷流體在不同溫度下的相態[117,152]，即 $G' > G''$ ，這表示流體為純Solid-like state； $G' < G''$ ，為純liquid-like state； $G' \approx G''$ 時，表示流體為gel-like；並且在某個條件之下，流體的行為會很接近於Rouse chain[118,152,155]。更重要地，在不同溫度之下，流體的relaxation modulus $G(t)$ 曲線透過time-temperature superposition的shift factor可以得到在參考溫度下的master curve[96]。同時，可以在shift factor與溫度數據上，評估*n*-hexadecane的Arrhenius equation的流動活化能[175,176]，與實驗值比較。最後，我們要瞭解密度隨頻率的變化。

在Oscillatory shear流動系統中，藉由動力性質—包含儲存與損失模數，為了探討*n*-hexadecane流體的Linear viscoelasticity與thermorheological simplicity特性，分為以下四個重點。首先，確切地提出Oscillatory shear流場的速度分佈以及shear stress 與shear strain 週期波之間的相位差；並且說明如何求得儲存與損失模數。其次，我們要證實流體具有Linear viscoelastic行為—即shear stress對shear rate關係上會呈現一個橢圓，同時儲存與損失模數會與shear strain無關。接著，測試溫度效應對Linear viscoelastic行為之影響，同時觀察黏彈性頻譜(viscoelastic spectra)之變化，包含儲存與損失模數對頻率，進一步以瞭解流體的狀態，包含solid-like, liquid-like, and gel-like states。最後，證實流體具有Thermorheological simplicity，即其會遵守

time-temperature superposition，可以得到一條在參考溫度下的鬆弛模數之 master curve，同時以 shift factor 對溫度關係找到流動活化能。

7.1 速度分佈與相位角

使用 NVT-NEMD 模擬完成 Oscillatory shear flows，系統之幾何與尺度，如圖 7-1 所示：模擬箱子為矩形，對於箱子的 x ， y 與 z 方向的尺寸分別為 $L_x=3.0$ nm， $L_y=4.5$ nm， $L_z=4.5$ nm，包含有 144 個 n -hexadecane 分子在溫度 477.6 K 與密度 0.896 g/cm³ 下；此外，系統的 x ， y 與 z 方向分別表示流動，梯度與周期性方向。注意地，上板是會簡諧震盪移動，下板則是靜止的。

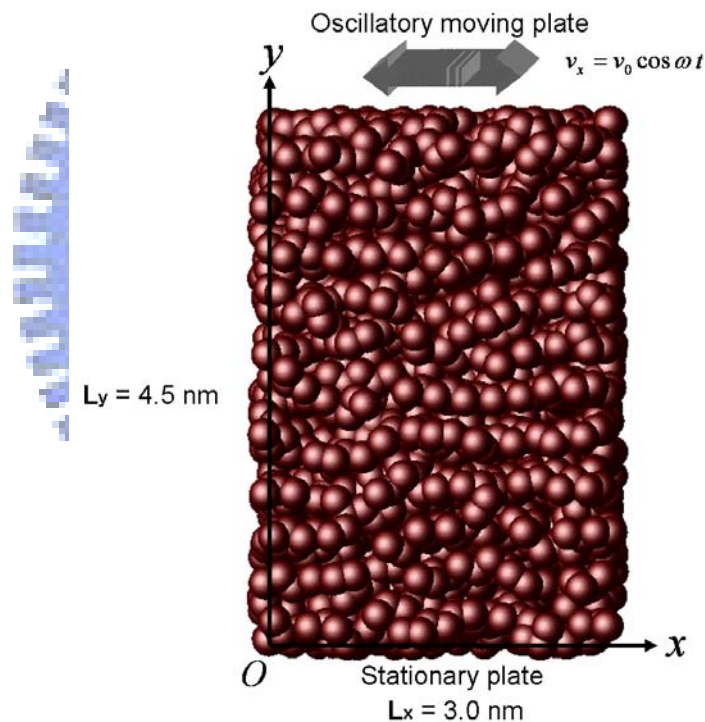


圖 7-1 簡諧震盪剪切流動系統之幾何與尺度

這裡，我們要提出兩個 Oscillatory shear flows 的重要事證，即速度場與 shear stress 和 shear strain 之間的相位角。重要的是，利用 shear stress 隨時間變化的數據，我們可以找到兩個動力性質，storage and loss moduli (G' 與 G'')。為了很快地得到這些結果，Oscillatory shear 系統被設定在短週期 $p=1$ ps 或高頻率 $\omega = 6.28 \times 10^{12}$ rad/sec，以及 shear strain

$\gamma_0 = 0.05$ ，時間步階的大小 dt 為 0.1 fs，所以一個週期相當於 $10,000$ timesteps，一個時間平均值在每 50 個 timesteps 被計算一次，所以一個週期會有 200 個平均點。整個計算跑了 200 個時間周期結束。

當我們施加一個正弦函數的剪切應變(shear strain)為，

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin \omega t, \quad (7-1)$$

其中 γ_0 為應變震幅(strain amplitude)， ω 為頻率(frequency)。根據 Oscillatory shear flows 研究[174]，其速度場分佈之解析解為一個 cosinusoidal 時間函式，如下所示：

$$\frac{V_x}{V_0} = \frac{y}{h} \cos \omega t \quad (7-2)$$

其中 $V_0 = \omega \gamma_0 h$ 是最大的邊界速度， h 為系統的高度($h=4.5$ nm)。

在本研究中，我們在系統的梯度方向分為五個不同無因次高度 y/h (0.05 、 0.25 、 0.45 、 0.65 與 0.85)，去觀察流體的速度隨時間的變化。圖 7-2 所示：在一個很短的時間之下， 5 ps，可以很清楚地看到有五個完整的餘弦(cosinusoidal) 週期波；同時，隨高度增加，速度也相對地提高。參考方程式(7-2)，速度分佈與餘弦函式的 ωt 以及無因次高度 y/h 有關聯。一方面，在 200 個時間周期下，我們將圖 7-2 的時間變數(以 ps 為單位)轉為一個餘弦函式的週期變數 θ_p ($0 \leq \theta_p \leq 2\pi$) 如圖 7-3 所示，在不同高度下，模擬的速度之符號點，都落在解析解的實線曲線上；這表示我們的 NEMD 模擬是具有 Oscillatory shear 的流動特徵。

另一方面，圖 7-4 所示，把一個半個時間週期(π)內分為六個時間位置(0 、 $\pi/5$ 、 $2\pi/5$ 、 $3\pi/5$ 、 $4\pi/5$ 與 π)，速度分佈都呈現線性，且會隨著時間週期而變化，如此結果也與解析解是很好地一致性。

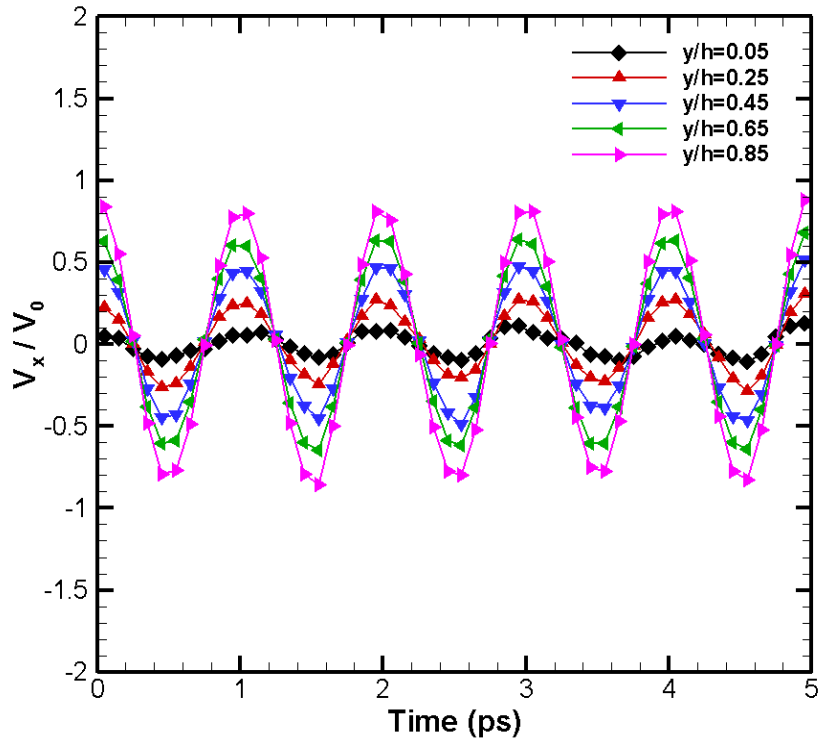


圖 7-2 在不同高度下，在時間 5 ps 內簡諧震盪剪切流動之速度分佈變化

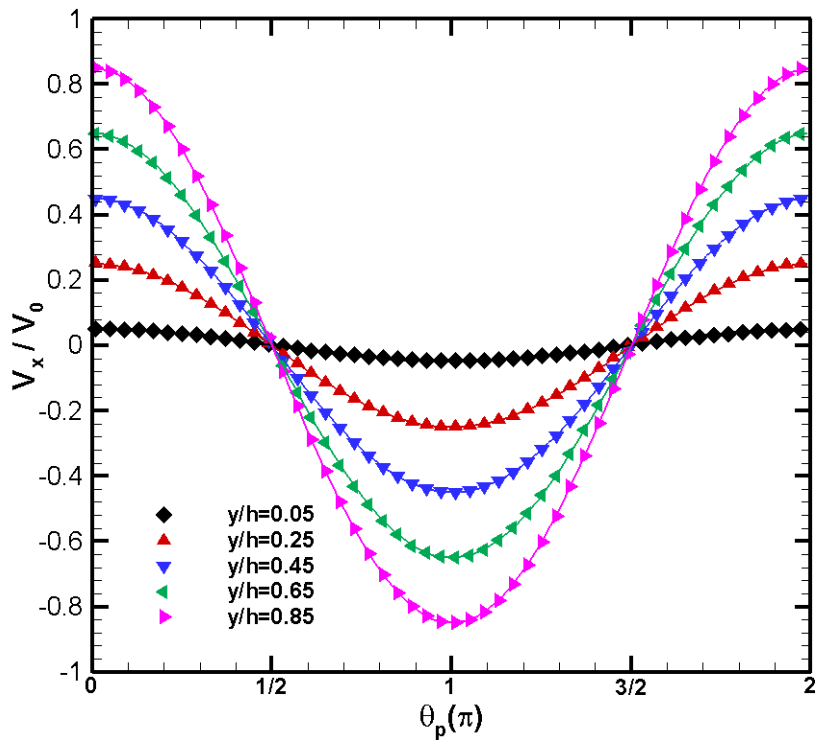


圖 7-3 在不同高度下，在一個週期 2π 內簡諧震盪剪切流動之速度分佈變化

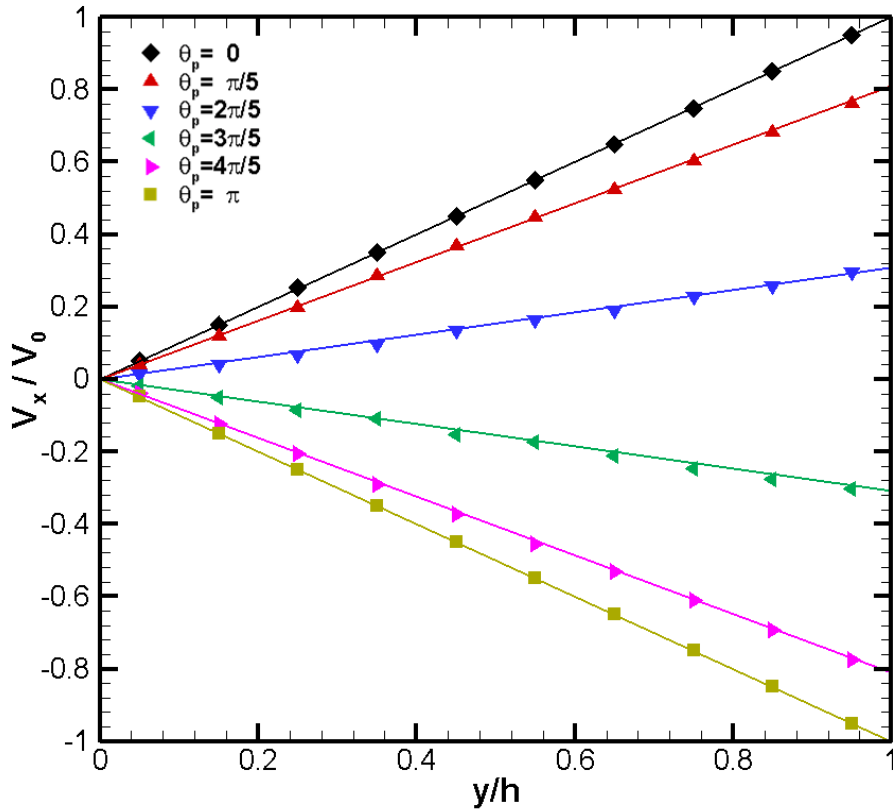


圖 7-4 在不同週期下，簡諧震盪剪切流動之速度分佈

在高分子黏彈性著作上[70,117,118]，普遍地知道在 Oscillatory shear 系統下，施加一個正弦(sinusoidal)週期波，shear stress 的回應也是一個正弦(sinusoidal)週期波，但是會有一個相位角(phase angle) δ 存在，如下方程式所示：

$$\tau_{yx} = \tau_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (7-3)$$

其中 τ_0 為應力震幅(stress amplitude)。因此，在本研究當中，shear stress 與 shear strain 的週期波，如圖 7-5 所示，可以很清楚看到相位移動(phase shift)的角度大約為 54.9° (or 0.958 rad)。簡言之，初步地，Oscillatory shear 流場必須有的基本流體特徵，一個 cosinusoidal 時間函式的速度分佈與相位角，都出現在我們的研究上。

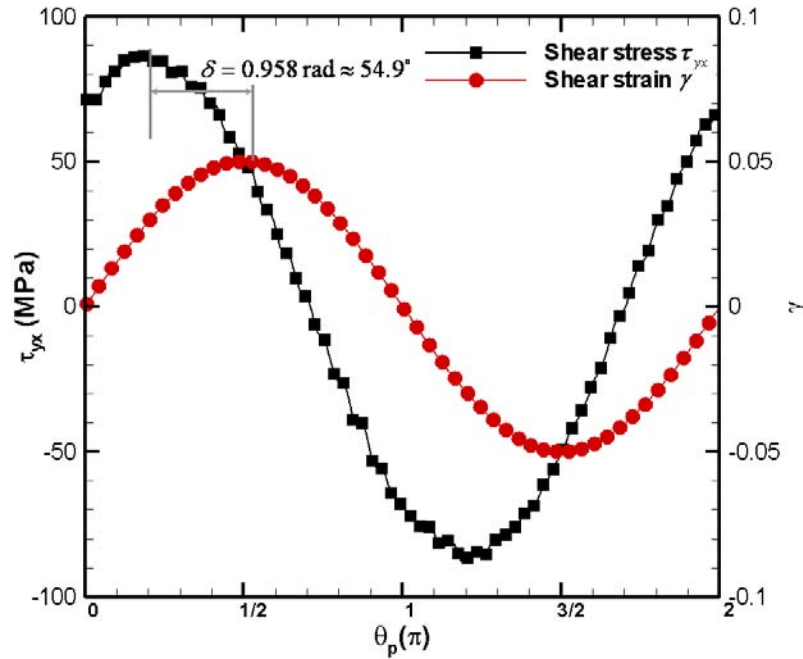


圖 7-5 在一個週期 2π 內， τ_{yx} 與 γ 週期波之間相位移動，相位角為 54.9°

7.2 儲存與損失模數

對於瞭解流體的黏彈性行為，計算動力性質，storage and loss moduli (G' 與 G'') 是很重要的。接下來，在 shear stress 隨時間變化的數據上，藉由 Least squared method [115]，我們有 6 個簡單步驟，可以找出較佳的 G' 與 G'' 數值。

(i) 將相位角 δ 位於在 0 與 $\pi/2$ 之間，分為 100 個區間，

$$\delta_m = \frac{\pi}{2 \times 100} m, m = 0, 1, 2, \dots, 100. \quad (7-4)$$

(ii) 已知集合 $\{t_i, \tau_{yx}\}_{i=1}^{N_s}$ 的數據，參考方程式(7-3)，設

$$X_s = \sin(\omega t_s + \delta_m), s = 1, 2, \dots, N_s, \quad (7-5)$$

其中 N_s 為總樣本數。因此， $\tau_{yx} = \tau_0 X_s$ 為一個線性方程式；並且利用 Least squared method 在集合 $\{X_s, \tau_{yx}\}_{s=1}^{N_s}$ ，在 $\delta = \delta_m$ 之下，可以找出一個適當的 $\tau_0(\delta_m)$ 。又因為 $G_d = \tau_0 / \gamma_0$ ，即可找到 $G_d(\delta_m)$ 值。因此，在不同的 δ_m 值下，我們可以得到集合 $\{\delta_m, G_d(\delta_m)\}_{m=1}^{100}$ 。

(iii) 由上一個步驟得到集合 $\{X_s\}_{s=1}^{N_s}$ ，在 $\delta = \delta_m$ 之下，對於一個 Least squared method 評估的 shear stress τ_{yx}^{LS} 為，

$$\tau_{yx}^{LS} = \tau_0(\delta_m)X_s. \quad (7-6)$$

(iv) 在 $\delta = \delta_m$ 之下，設一個樣本標準差均方根 $\bar{\varepsilon}(\delta_m)$ 為

$$\bar{\varepsilon} = \sqrt{\frac{\sum_{s=1}^{N_s} (\tau_{yx}^{LS} - \tau_{yx})^2}{N_s}}. \quad (7-7)$$

因此，我們可以得到在不同的 δ_m 之下，集合 $\{\delta_m, \bar{\varepsilon}(\delta_m)\}_{m=1}^{100}$ 。

(v) 在步驟(ii)與(iv)，分別得到兩個集合 $\{\delta_m, G_d(\delta_m)\}_{m=1}^{100}$ 與 $\{\delta_m, \bar{\varepsilon}(\delta_m)\}_{m=1}^{100}$ ，因此，我們畫 $G_d(\delta_m)$ 對 δ_m 與 $\bar{\varepsilon}(\delta_m)$ 對 δ_m 關係圖，如圖 7-6 所示。我們找到 $\bar{\varepsilon}$ 的最小值， $\bar{\varepsilon}_{\min} = 53.26$ MPa，相對地， $\delta_m(\bar{\varepsilon}_{\min}) = 0.958$ rad 與 $G_d(\bar{\varepsilon}_{\min}) = 1704.18$ MPa。

(vi) 最後，因為

$$\tau_{yx} / \gamma_0 = G_d \sin(\omega t + \delta) = G'(\omega) \cos \omega t + G''(\omega) \sin \omega t, \quad (7-8)$$

$$\tan \delta = G'' / G', \quad (7-9)$$

所以，

$$G' = G_d \cos \delta, \quad (7-10)$$

$$G'' = G_d \sin \delta, \quad (7-11)$$

因此與 $G_d(\bar{\varepsilon}_{\min})$ 代回方程式(7-10)與(7-11)，可以得到最佳的 G' 與 G'' 值分別為 980.16 與 1394.10 MPa。因此，在本研究上，將上述如此的步驟，撰寫一個程式去評估在下面的討論之中所有的 G' 與 G'' 值。

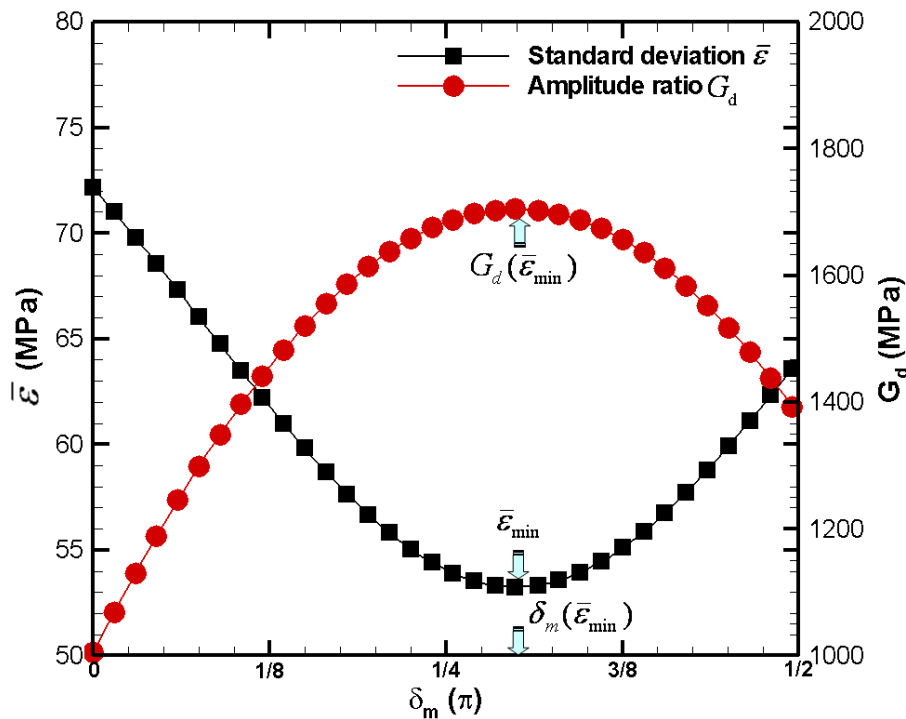


圖 7-6 標準差均方根 $\bar{\varepsilon}(\delta_m)$ 與震幅比 G_d 對相位角 δ 關係

7.3 線性黏彈性

流體的 Linear viscoelastic 行為會發生在 small strain amplitude oscillatory shear(SAOS) flows 上。然而，有個很困擾的問題是，strain amplitude 的範圍要多小才算是 SAOS 流場？這是我們確切地去要瞭解的。本研究的重要目的之一，為證實流體具有線性黏彈性：Lissajous loop—為 shear stress 對 shear rate 關係上會呈現一個橢圓，同時，儲存與損失模數會不隨 shear strain 改變。這兩個方式是最常用來判斷流體的線性黏彈性之依據。

7.3.1 Lissajous 橢圓

關於高分子黏彈性與流變學在許多著作[117]與研究[177-180]上，很重要地介紹利用 Lissajous loop 可以來判斷流體的彈性，黏性以及黏彈性。Lissajous loop 為一個應力對剪切率。對於一個純彈性材料，其為一個完美的橢圓；對於純黏性流體，其會縮減為一條直線

[180,181]；對於線性黏彈性流體為一個稍微比較扁的橢圓，且其長短軸不會平行應力與剪切率，這個證明可詳見附錄 3。在 Jeyaseelan 與 Giacomini 的研究關於高分子溶液的 large amplitude oscillatory shear，他們提到當 Lissajous loop 呈現稍微扭曲且不對稱，這表示流體具有非性線黏彈性行為[179]。

這裡，對於 *n*-hexadecane 分子在溫度 477.6 K 與密度 0.896 g/cm³ 下，oscillatory NVT-NEMD 系統被完成在固定的頻率 $\omega = 6.28 \times 10^{11}$ rad/sec (or 週期為 10 ps)。參考 Hyun *et al.*[177]在黏彈性實驗的研究，他們有呈現不同的 γ_0 對 $\tau_{yx} - \dot{\gamma}$ loop 之影響。如圖 7-7 所示，討論在一個寬廣的 strain amplitude γ_0 範圍，從 0.6 到 0.001 下，觀察 Lissajous loop 的變化，其中方形的符號為模擬的 loop 點，圓形代表利用 Least squared method 找到 τ_0 與 δ 去擬合出適當的橢圓點；這個目的是要觀察預測的 loop 是否符合橢圓形。在圖 7-7 (a)，所有 $\tau_{yx} - \dot{\gamma}$ 點在 $\gamma_0 = 0.6$ 時，顯然地呈現有點扭曲的橢圓。如圖 7-7(a)-(c)所示，隨著 γ_0 下降， $\tau_{yx} - \dot{\gamma}$ loop 的扭曲程度就不顯著。

直到 $\gamma_0 = 0.1$ ，圖 7-7 (d)可以看出整體的 $\tau_{yx} - \dot{\gamma}$ 點幾乎為一個完整的橢圓；進一步，在 $0.01 \leq \gamma_0 \leq 0.1$ ，如圖 7-7 (d)-(f)所示， $\tau_{yx} - \dot{\gamma}$ 點都維持一個橢圓形狀。最後，當 γ_0 降到極小時， $\gamma_0 = 0.005$ ，如圖 7-7 (e)所示， $\tau_{yx} - \dot{\gamma}$ 點略為無法形成一個 loop，即有點離散；甚至降到 $\gamma_0 = 0.001$ ，在圖 7-7 (g)， $\tau_{yx} - \dot{\gamma}$ 點顯然地是分散點；由於 γ_0 值過小，這可能是分子的熱擾效應所導致。透過上面的定性地對 Lissajous loop 之觀察，整體上我們可以初步地瞭解在 $0.01 \leq \gamma_0 \leq 0.1$ ，流體是具有線性黏彈行為，但 $\gamma_0 > 0.1$ 為非線性黏彈行為；特別在於 $\gamma_0 < 0.01$ ， $\tau_{yx} - \dot{\gamma}$ 點呈現分散狀況，無法形成一個 loop。在下面，我們將進一步地在儲存與損失模數對 strain amplitude 之關係上，探討流體的線性黏彈性。

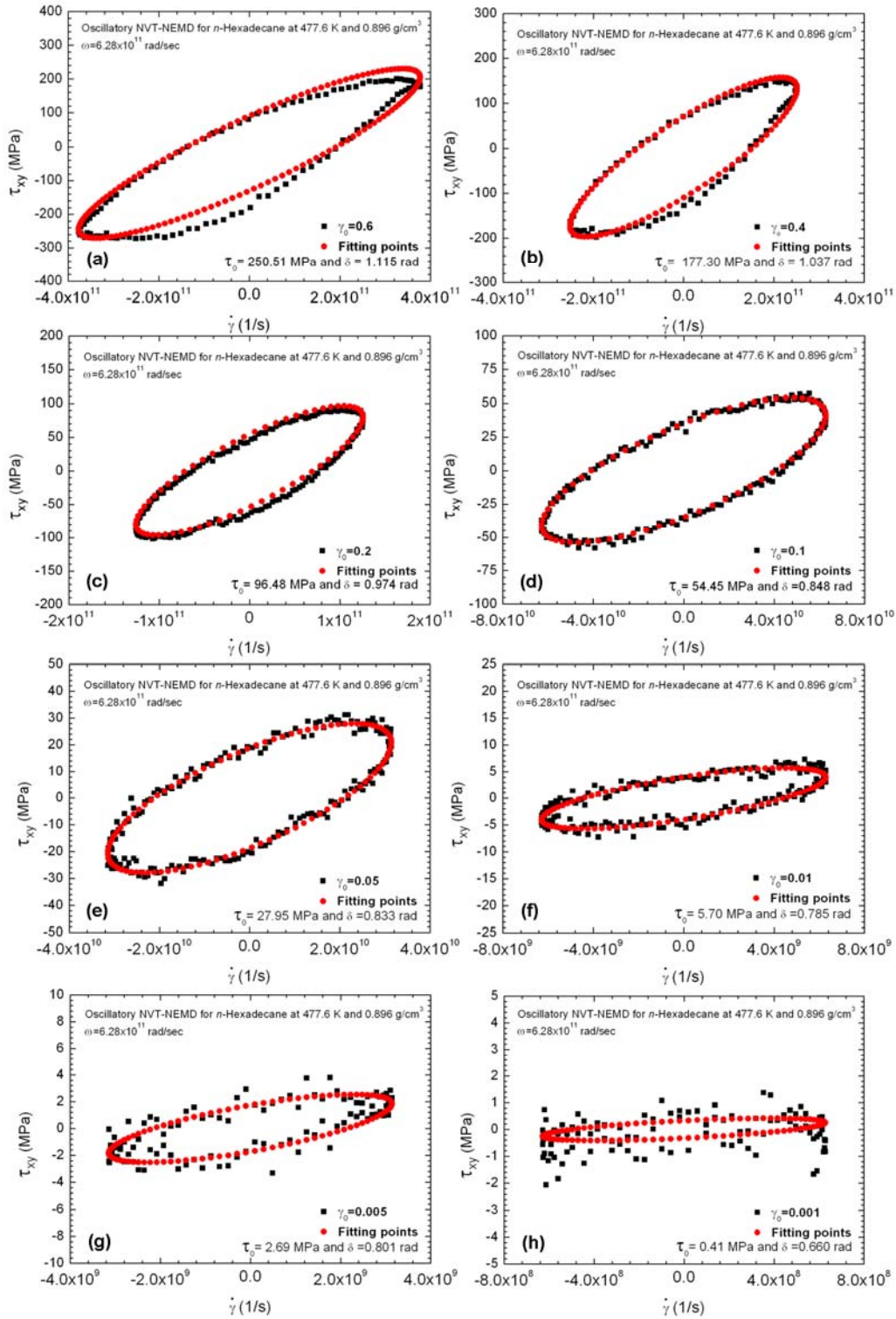


圖 7-79 在固定條件，477.6 K，0.896 g/cm³ 與 6.28×10^{11} rad/sec， τ_{yx} 對 $\dot{\gamma}$ 之 loop 於不同應變震幅下：(a) 0.6；(b) 0.4；(c) 0.2；(d) 0.1；(e) 0.05；(f) 0.01；(g) 0.005；(h) 0.001

7.3.2 應變振幅之無關性

許多流變學研究[70,117,118,152,182]都具體說明，流體的線性黏彈性表現—動力性質與施加的 γ_0 是無關。圖 7-8 呈現儲存與損失模數對 γ_0 在一個寬廣的 strain amplitude，從 0.6 到 0.001 下；在圖上的兩個平行線上，很清楚看到， G' 與 G'' 同時在 $0.01 \leq \gamma_0 \leq 0.1$ 下會幾乎保持不變，即 G' 與 G'' 對 shear strain 沒有關連性。換言之，我們除了證實流體具有出現性黏彈性之外，也定量地找出最小的 γ_0 範圍。

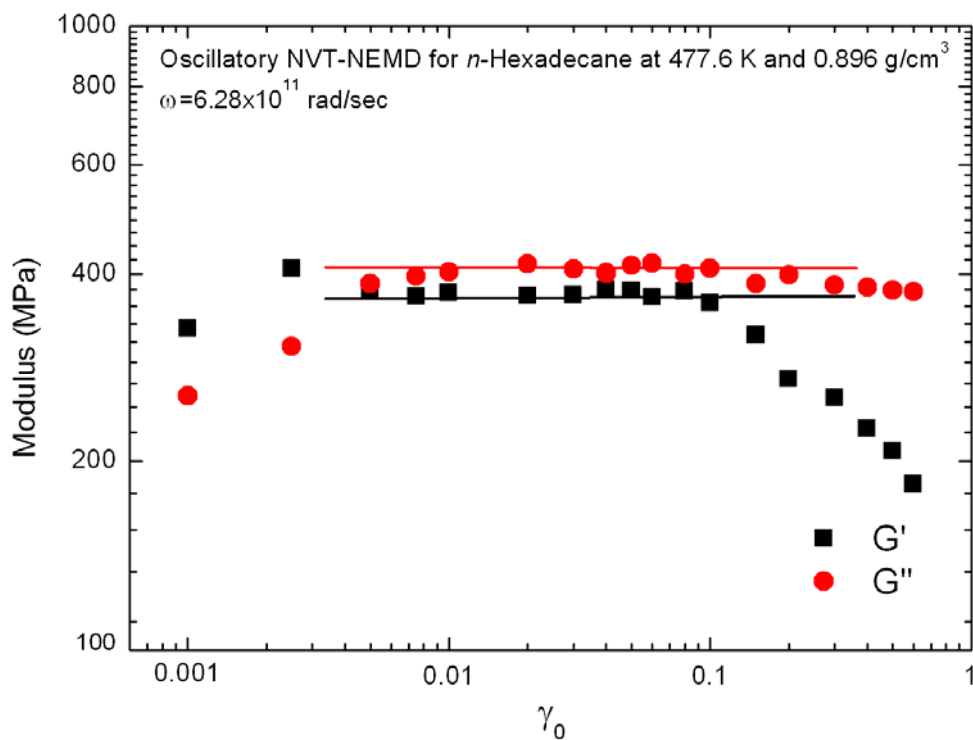


圖 7-8 在固定條件，477.6 K，0.896 g/cm³與 6.28×10^{11} rad/sec， G' 與 G'' 對 γ_0 之關係

當 $\gamma_0 > 0.1$ ， G' 會很明顯地隨 γ_0 增加而下降，相對地 G'' 會很不明顯地隨 γ_0 增加而下降；根據非線性黏彈行為的研究—在高的 γ_0 下，一般會有三個非線性黏彈行為 strain thinning, strain hardening 與 weak strain overshoot—這趨勢被稱之為 strain thinning[154]。在 $\gamma_0 < 0.01$ 時，也看到 G' 與 G'' 有很顯著地下降。

根據 Macosko 的流變學之著作[153]，在一般巨觀的黏彈性實驗

上， $\gamma_0 < 0.5$ ，流體會呈現線性黏彈性。在 MD 模擬領域上關於線性黏彈性的研究，對於 FENE 的高分子鏈流體，Cifre *et al.*[77]與 Guo *et al.*[168]都設定 $\gamma_0 = 0.1$ 。Raos *et al.*[170]使用 dissipative particle dynamics 模擬 Rubber Viscoelasticity 在 $\gamma_0 < 0.2$ 下。最近，Tao[171] *et al.* 透過 mesoscopic hydrodynamics methods，在 $0.1 \leq \gamma_0 \leq 0.5$ 下研究 rheological properties of viscoelastic fluids with harmonic dumbbells。順便一提，對於一些關於 Ar 流體的 oscillatory shear 之 Komatsugawa 與 Nosé 研究[183]，在線性黏彈性的 Maxwell model 上，設 $\gamma_0 = 0.1$ 去計算出複數黏度(complex viscosity)，進而得到 zero-frequency viscosity 以及鬆弛時間。比較特別地，Wang *et al.*[184]模擬 electrorheological fluid 在 oscillatory shear，對於 $\gamma_0 \leq 0.02$ 流體會有線性黏彈性的回應；對於 phospholipid(dimyristoylphosphatidylcholine) bilayer membranes，Jeon 與 Voth[185]則設定 $\gamma_0 = 0.015$ 。

透過上面相關的線性黏彈性文獻瞭解，*n*-hexadecane 流體在 $0.01 \leq \gamma_0 \leq 0.1$ 會有線性黏彈性的反應，大致上這個範圍是合理的。並且在 $\gamma_0 > 0.1$ ，我們也觀察到 strain thinning 的非線性行為。在下面的討論，我們要測試不同的溫度之下，對於線性黏彈下 γ_0 的範圍以及 strain thinning 的影響。

7.4 溫度相依性

在之前的討論，oscillatory shear 都是在固定體積的 NEMD 系統；但是，事實上 oscillatory 實驗一般都在固定溫度與壓力條件之下被測量。在我們之前的研究，已經證實了對於 steady state shear flow，固定體積與固定壓力系統有等效性。所以，這裡我們也簡單地提出對於 oscillatory shear 的固定體積與固定壓力系統也是具有等效性。

Oscillatory shear 系統被設定在短週期 $p=10$ ps(或高頻率 $\omega = 6.28 \times 10^{11}$ rad/sec)，以及 strain amplitude $\gamma_0 = 0.05$ ，時間步階的大小 dt 為 1 fs，以及溫度 400 K 條件之下，對於 NPT-NEMD simulation，壓力設定為 1.5 MPa 至 1000 MPa 的範圍，進一步可以得到所對應的收斂密度。相對地，在 NVT-NEMD simulation 中，密度為 0.70 g/cm^3 至 0.95 g/cm^3 的範圍，可以得到所對應的收斂壓力。

如圖 7-9 所示壓力與密度關係曲線，可以很清楚看到，固定體積與壓力系統的曲線幾乎都重疊一起；因此，我們可以建議在相同狀態下，Oscillatory shear flow 的 NPT-NEMD simulation 與 NVT-NEMD simulation 是有一致性的，並且也說明我們的 NPT-NEMD 程式在 Oscillatory shear 下是具有可靠性。額外地，我們去公式化地擬合壓力與密度曲線為 $\rho = 0.681 + 0.00876\sqrt{P}$ 。這裡，我們的主要目的是，要觀察在固定壓力之下，溫度效應對流體的線性黏彈性之影響，以及黏彈性頻譜— G' 與 G'' 對頻率之變化。

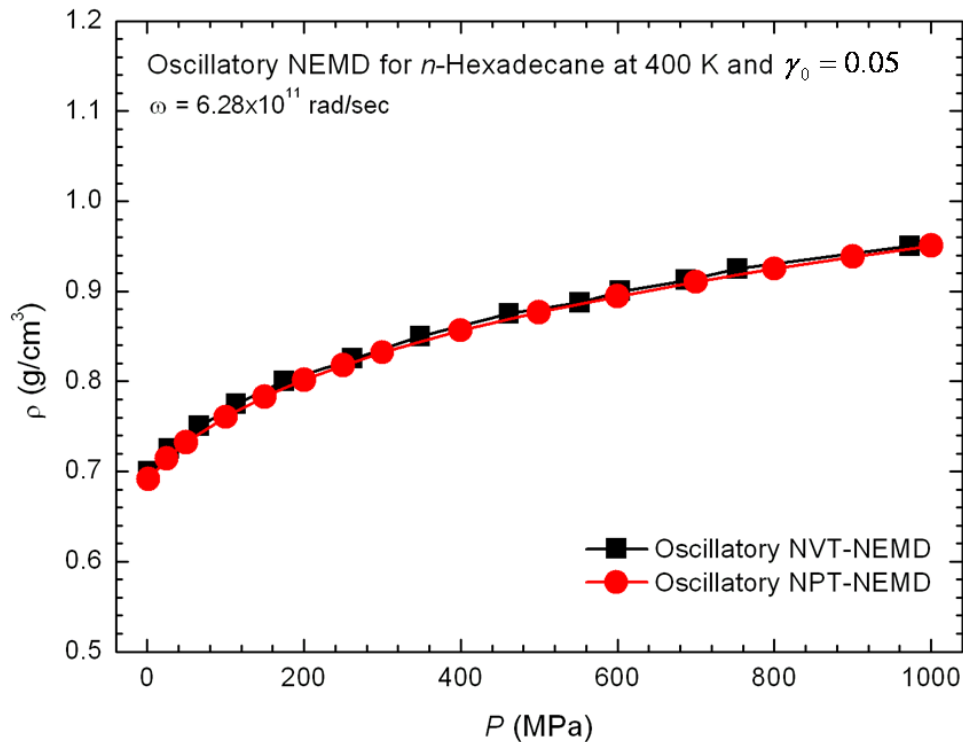


圖 7-9 Oscillatory NVT-NEMD 與 oscillatory NPT-NEMD 系統之固定條件下，400 K 與 6.28×10^{11} rad/sec，密度對壓力之關係

7.4.1 線性黏彈性之變化

對於 *n*-hexadecane 分子在恆壓條件 250MPa 下，oscillatory NPT-NEMD 系統被完成在固定的頻率 $\omega = 6.28 \times 10^{11}$ rad/sec (or 週期為 10 ps) 以及一個寬廣的 strain amplitude，從 0.5 到 0.0025 下。對於不同的溫度，300, 400 and 500 K， G' 與 G'' 對 γ_0 關係圖顯示在圖 7-10。相同於圖 7-8，在圖 7-10 上的兩個平行線上，清楚地顯示看到， G' 與 G'' 會幾乎保持不變。因此，我們可以找到 γ_0 的範圍在溫度 300 K，400 K 與 500 K 下， $0.0075 \leq \gamma_0 \leq 0.75$ ， $0.01 \leq \gamma_0 \leq 0.1$ 以及 $0.025 \leq \gamma_0 \leq 0.2$ ，分別如圖 7-10(a)，(b) 與 (c) 所示；大致上，隨溫度增加， γ_0 也會相對地增加。另外也觀察到，非線性黏彈行為的 slope (or rate) of strain thinning 會隨溫度增加而明顯減少，換句話說，在高溫 500 K 下，strain thinning 行為會比較不顯著，如圖 7-10(c) 所示。

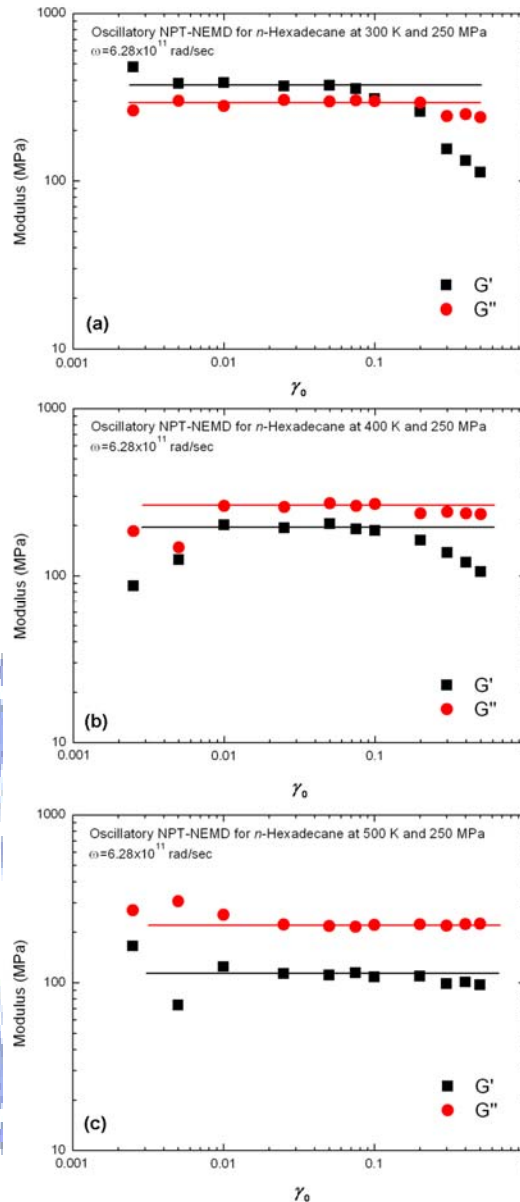


圖 7-10 oscillatory NPT-NEMD 系統在固定條下，250 MPa 與 6.28×10^{11} rad/sec， G' 與 G'' 對 γ_0 之關係對於不同溫度下：(a) 300 K，(b) 400 K 與 (c) 500 K

很重要地，為了討論溫度效應對 G' 與 G'' 對頻率之變化，流體必須在線性黏彈性之條件下；透過上面的討論，我們選擇 $\gamma_0 = 0.05$ ，流體在不同溫度下都會維持線性黏彈性特性；因此，進一步再驗證其 Lissajous loop 是否為一個橢圓。如圖 7-11 所示，

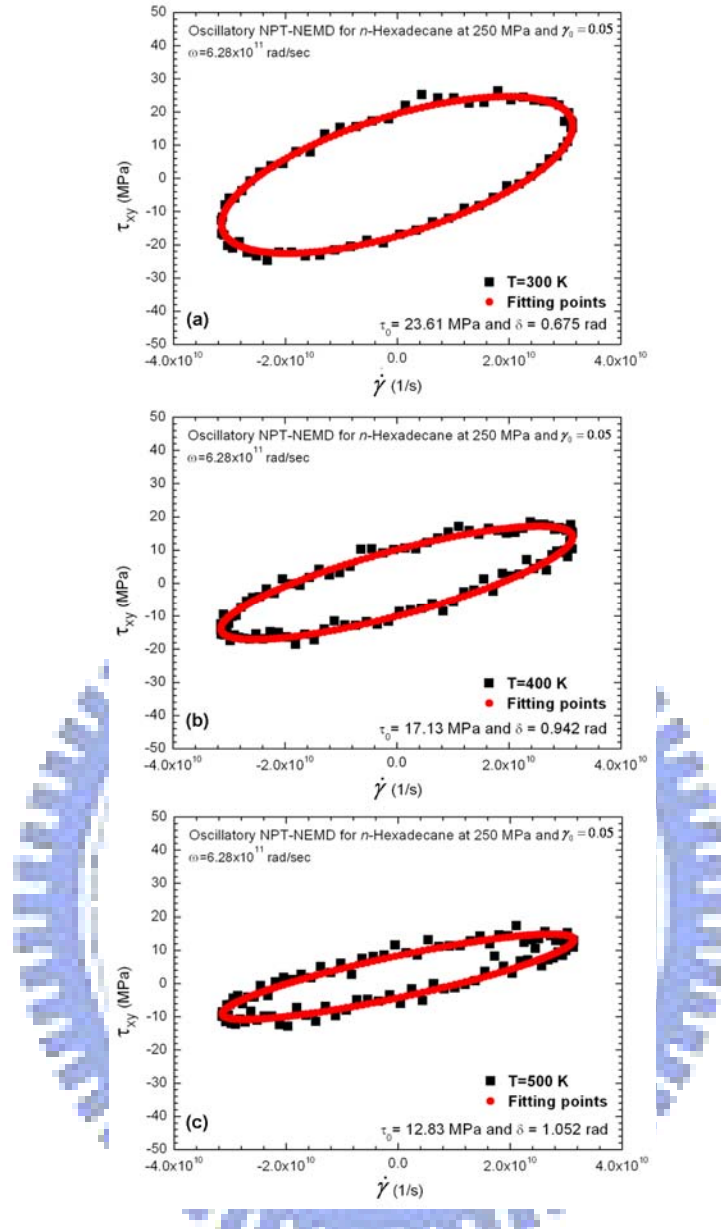


圖 7-11 Oscillatory NPT-NEMD 系統在固定條件，250 MPa 與 6.28×10^{11} rad/sec， τ_{yx} 對 $\dot{\gamma}$ loop 於不同溫度下：(a) 300 K，(b) 400 K，與(c) 300 K

可以很清楚看到 Lissajous loop 在三個溫度(300, 400 and 500 K)，他們的 τ_{yx} - $\dot{\gamma}$ 點都形成橢圓，並且隨溫度增加，橢圓顯然地變得很扁平：特別在在圖 7-11(c)，對於高溫 500K 下，是個相當窄的橢圓，幾乎很接近於一個直線。物理上，這表示溫度增加，流體由黏彈性轉變為趨於黏性流體狀態。對於這個流變狀態變化可以在相位角 δ 對溫度的變化上，充分描述證明之；注意地， $\delta = \pi/2$ 表示流體為純黏性， $0 < \delta < \pi/2$ 表示為黏彈性。如圖 7-12 所示，相位角 δ 對溫度關係上，

可以很清楚看到有一個轉折點在溫度 350K 附近，當溫度高於轉折點時，隨溫度增加會，預期地 δ 應該趨近於 $\pi/2$ ，這表示流體接近於純黏性狀態；相對地，當溫度低於轉折點時，流體呈現是黏彈性。於是，此轉折點附近應該可以代表流體由黏彈性轉為黏性之過度區。

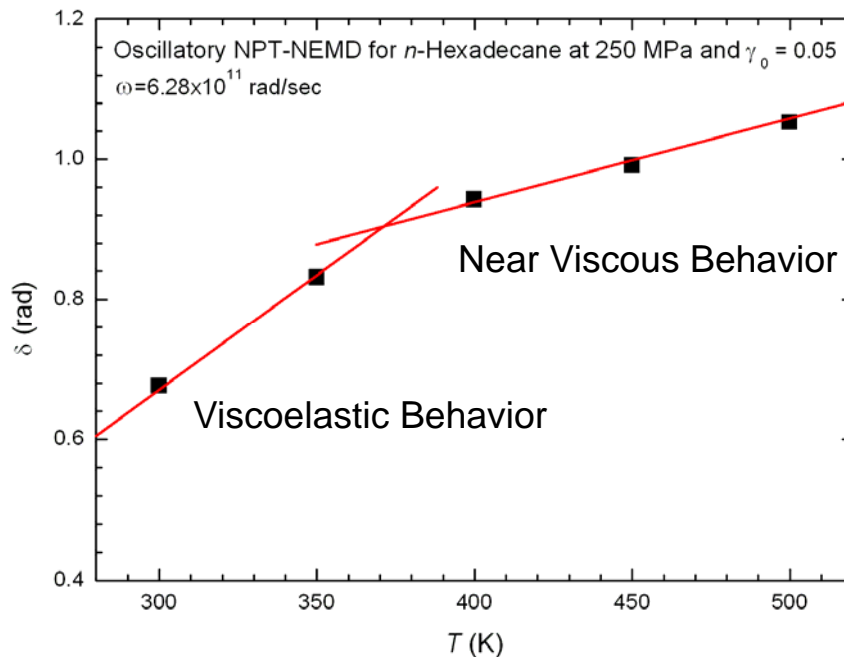


圖 7-12 Oscillatory NPT-NEMD 系統在固定條件，250 MPa 與 6.28×10^{11} rad/sec，相位角對溫度 T 之關係

7.4.2 黏彈性頻譜之變化

在一般高分子動力實驗上[117,152]，常利用黏彈性頻譜， G' 與 G'' 對頻率之變化，來判斷流體的相態：當 $G' > G''$ ，這表示流體為 Solid-like state，相對地， $G' < G''$ ，為 liquid-like state；比較特別的是， $G' \approx G''$ 時，表示流體為 gel-like，意思為隨頻率增加，在 liquid-like state 與 solid-like state 之間的轉折區。在本研究上，我們的研究流體 *n*-hexadecane 的熔點[146]與沸點[5]分別為 289K~291K 與 558K。因此，流體被設在溫度 250 到 500K 範圍，每一個溫度間格為 50K，所以流體應該介於固體到液體狀態之間。如圖 7-13 所示， G' 與 G'' 對頻率之關係對於六個不同溫度(250, 300, 350, 400, 450, and 500 K)下的變化在一個高的頻率範圍， 6.28×10^{12} - 6.28×10^{10} rad/sec。

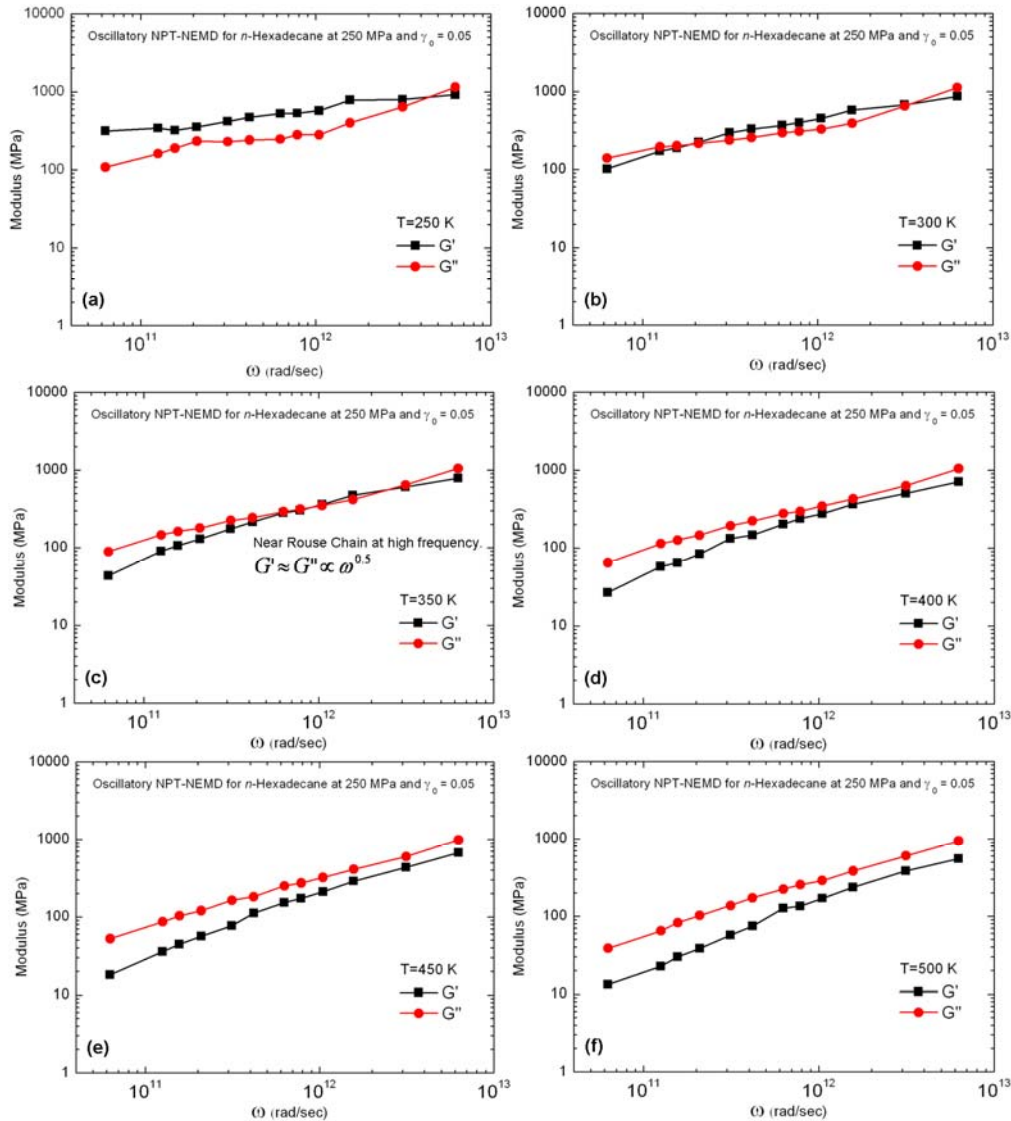


圖 7-13 Oscillatory NPT-NEMD 系統在固定壓力條件(250 MPa)且應變震幅為 0.05, G' 與 G'' 對 ω 之關係於不同溫度下: (a) 250 K, (b) 300 K, (c) 350 K, (d) 400 K, (e) 450 K 與 (f) 500 K

在最低溫 250 K 下, 圖 7-13(a) 很清楚看到整體上 G' 都大於 G'' , 這表示流體在此狀態下為 solid-like state; 但是在極高的頻率下, G' 是很接近於 G'' — 流體會呈現 gel-like。溫度增加到 300 K 時, 在圖 7-13(b) 上, 兩個曲線幾乎貼在一起, 這表示整體上流體在這溫度之下呈現 gel-like。持續再增加 50K 到 350K 時, 圖 7-13(c) 很清楚看到一個過渡點在頻率 $\omega = 6.28 \times 10^{11}$ rad/sec: 當頻率高過 $\omega = 6.28 \times 10^{11}$ rad/sec, 流體為 gel-like, 相對地頻率低於 $\omega = 6.28 \times 10^{11}$ rad/sec, $G' < G''$, 表示為 liquid-like state。當溫度增加到 400K 時, 在圖 7-13(d) 上, 反而是 G'' 都

大於 G' ，即為在整個頻率範圍下流體全為 liquid-like state。可以預期地，在溫度達到高溫 450 與 500K 下，分別如在圖 7-13(d)與(e)所示上， G'' 都大於 G' 表示為 liquid-like state。

特別地，在圖 7-13(c)溫度 350K 的 G' 與 G'' 對頻率之變化與 Rouse chain 的理論預測是很相似，因此我們將進一步去瞭解。針對 Rouse chain 在高頻率之下， $G' = G'' \propto \omega^{0.5}$ ，相對地在低頻率， $G' \propto \omega^{2.0}$ ， $G'' \propto \omega^{1.0}$ 。因此我們去 fit 在圖 7-13(c)的 G' 與 G'' 曲線：當過渡點之上時， $G' \propto \omega^{0.52}$ ， $G'' \propto \omega^{0.47}$ ，這個結果與 Rouse 理論的預測是相當接近的，但是在過渡點之下， $G' \propto \omega^{0.73}$ ， $G'' \propto \omega^{0.5}$ ，反而兩者的差距比較大，這可能與我們使用的實際的分子勢能(real molecular potential)有關，因為 Cifre *et al.*[77]他們使用 FENE model 去描述 chain motion 可以很近似 Rouse 理論的假設，因此他們的結果與 Rouse 理論是一致的。在關於 gel point 實驗[117,152]，在頻率低於過渡點，會顯示 $G' < G''$ ，且 $G' \propto \omega^\alpha$ ， $\alpha > 0.5$ 。因此，大致上，我們的整體結果還算是合理。

由於 250 K 下 *n*-hexadecane 為 solid-like state，流體的定義應該在 300 與 500K 之間，即為 gel-like 與 liquid-like states。這裡我們只針對“流體”的 G' - ω 與 G'' - ω 曲線在不同溫度(300-500 K)下之變化，分別顯示在圖 7-14 與圖 7-15。很清楚看到 G' 與 G'' 都隨頻率增加而增加，但隨溫度增加而減少，這與黏彈性實驗[186]的瞭解是一致的。很訝異的是， G'' - ω 曲線在高頻率之下， $\omega > 6.28 \times 10^{11}$ red/sec，都重疊在一起，這與我們之前的 steady state shear flow 的結果[137,187]，黏度，第一與第二正向應力係數在不同溫度且高 shear rate 之下也都會重疊在一起，是很相似的。另外，Guo *et al.*[128]的 steady state shear flow 研究上，也顯示黏度在高 shear rate 之下，不會隨溫度增加而改變。

最後，針對當 $\omega \leq 6.28 \times 10^{11}$ red/sec，我們用 power law model，去擬合 G' - ω 與 G'' - ω 曲線，即 $G' \propto \omega^\alpha$ 與 $G'' \propto \omega^\beta$ ， α 與 β 為指數，用來表示 G' 與 G'' 隨頻率增加而增加的速率。圖 7-16 顯示為指數 α 與 β 與溫度的關係；沒預期地，在相同壓力之下，我們看到大約在溫度 350 K 附

近，也有轉折點，這與圖 7-12 的相位角隨溫度變化是很像似；因為相位角與指數可能有關連性，在圖 7-16 上，我們可以謹慎地建議，大於轉折點溫度為流體趨於黏性，相對地，小於轉折點為黏彈性流體。所以，透過由指數 α 與 β 與溫度的關係上，可能地判斷出流體的黏彈性狀態。

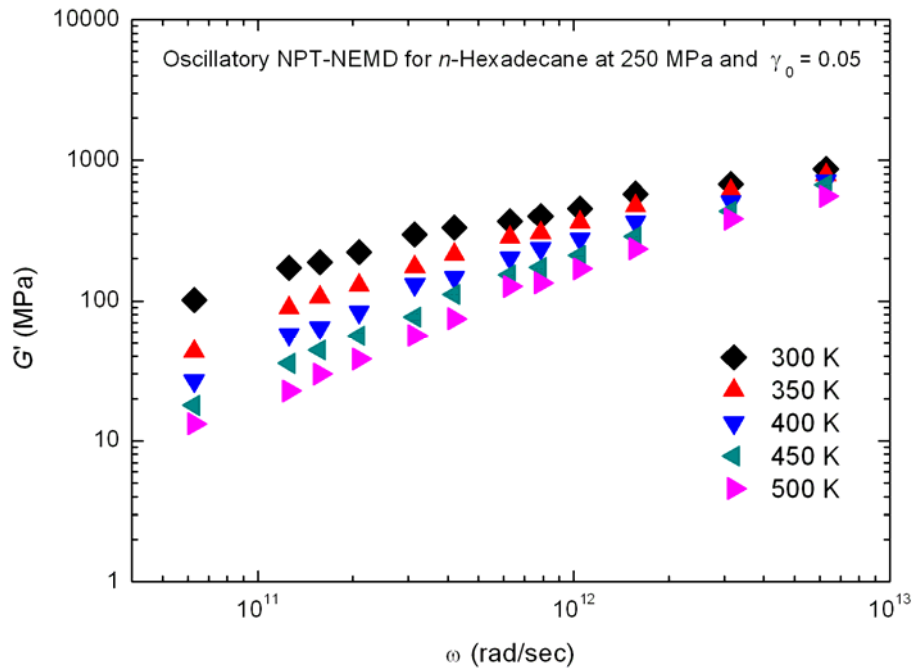


圖 7-14 Oscillatory NPT-NEMD 系統在固定壓力條件(250 MPa)且應變震幅為 0.05， G' 對 ω 之關係對於不同溫度

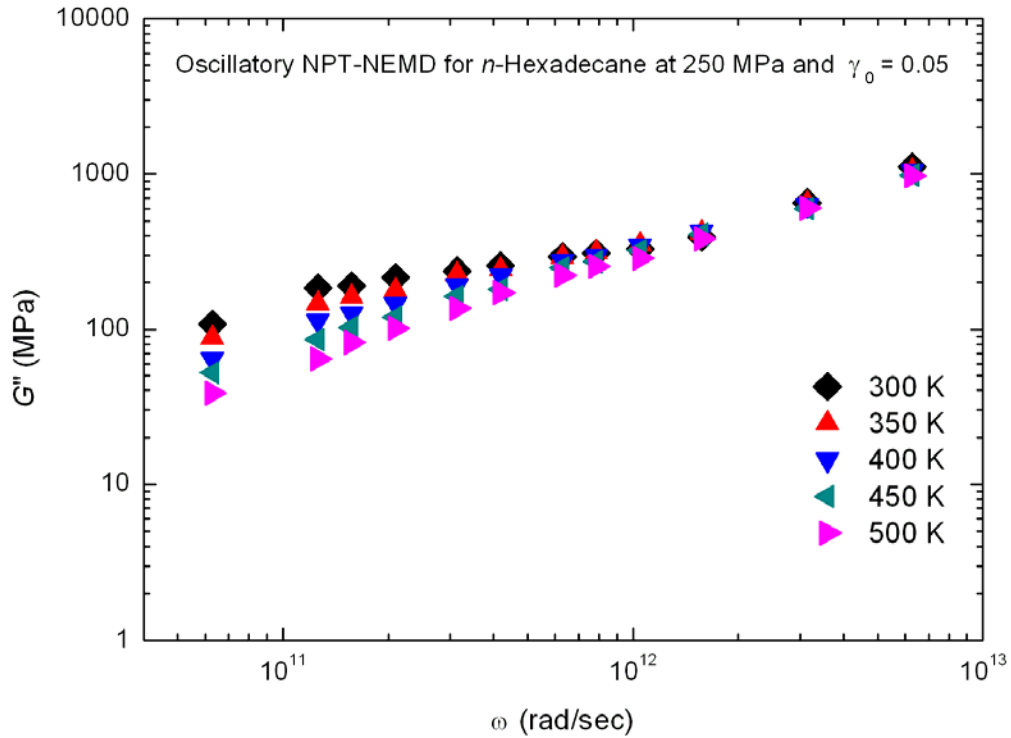


圖 7-15 Oscillatory NPT-NEMD 系統在固定壓力條件(250 MPa)且應變震幅為 0.05， G'' 對 ω 之關係對於不同溫度

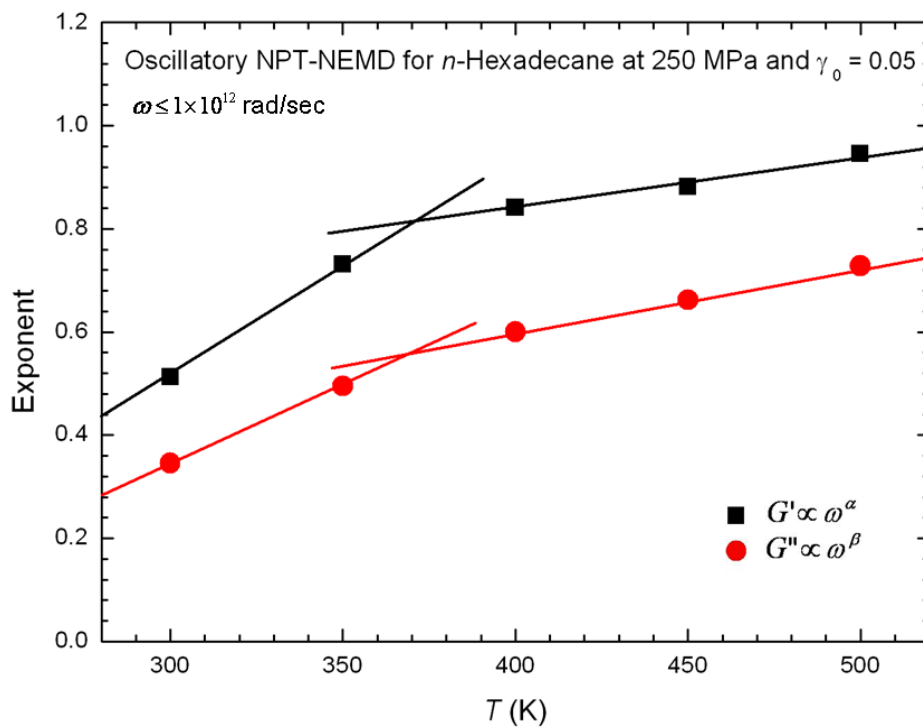


圖 7-16 Oscillatory NPT-NEMD 系統在固定壓力條件(250 MPa)且應變震幅為 0.05，Power-Law model 的指數($G' \propto \omega^\alpha$ and $G'' \propto \omega^\beta$)對溫度之關係

7.5 熱流變簡單性

在分子物理的研究上，在不同溫度之下，高分子材料或流體的 relation modulus 或 creep compliance 對於時間與頻率關係曲線上可以遵守 time-temperature superposition[96]，得到一條在參考溫度下的 master curve，稱之為具有熱流變簡單性 (Thermorheological simplicity)[155-157,188]。因此，我們另外一個重要研究目的是，除了證實我們的研究流體具有 Thermorheological simplicity，並且得到一條 relaxation modulus 的 master curve；有趣地，我們要嘗試去用 shift factor 與溫度關係進而得到流動活化能。

7.5.1 鬆弛模數之特徵曲線

關於 time-temperature superposition 的觀念[96]，可以分為橫軸與縱軸的 shift factor， a_T 與 b_T 。 a_T 為時間或頻率之 shift factor，與分子的鬆弛時間有關，

$$a_T = \frac{\tau_R(T)}{\tau_R(T_0)} \quad (7-12)$$

其中 τ_R 為鬆弛時間， T_0 為參考溫度(reference temperature)。

另外 b_T 為 modulus 與 compliance 的 shift factor，與密度與溫度有關，一般為，

$$b_T = \frac{\rho_0 T_0}{\rho T} \quad (7-13)$$

其中 ρ_0 為參考密度。

所以，在參考溫度下，relaxation modulus $G(T_0)$ 與時間 $t(T_0)$ 為 [96,118]

$$G(T_0) = b_T G(T) \quad (7-14)$$

$$t(T_0) = t(T) / a_T \quad (7-15)$$

一般而言，實驗上常把 b_T 假設為 1，因為高分子的密度隨溫度變化不大，但是本研究的流體是 *n*-hexadecane，相對地是屬於很小的分子鏈；因此，我們必須要考慮到溫度對密度影響之因素。現在，為了要求 b_T 值，必須要先有密度 ρ 與頻率 ω 關係的數據，如圖 7-17 所示，我們觀察到密度很明顯隨溫度增加而下降，並且幾乎不隨頻率變化；這個不變性與在 steady state shear flow 系統中，密度在高 shear rate 之下會突然地降低—即為 shear dilatancy—有很大不同。順便一提，這 shear dilatancy 發生的原因在我們最近的研究[189]已經有所解釋。

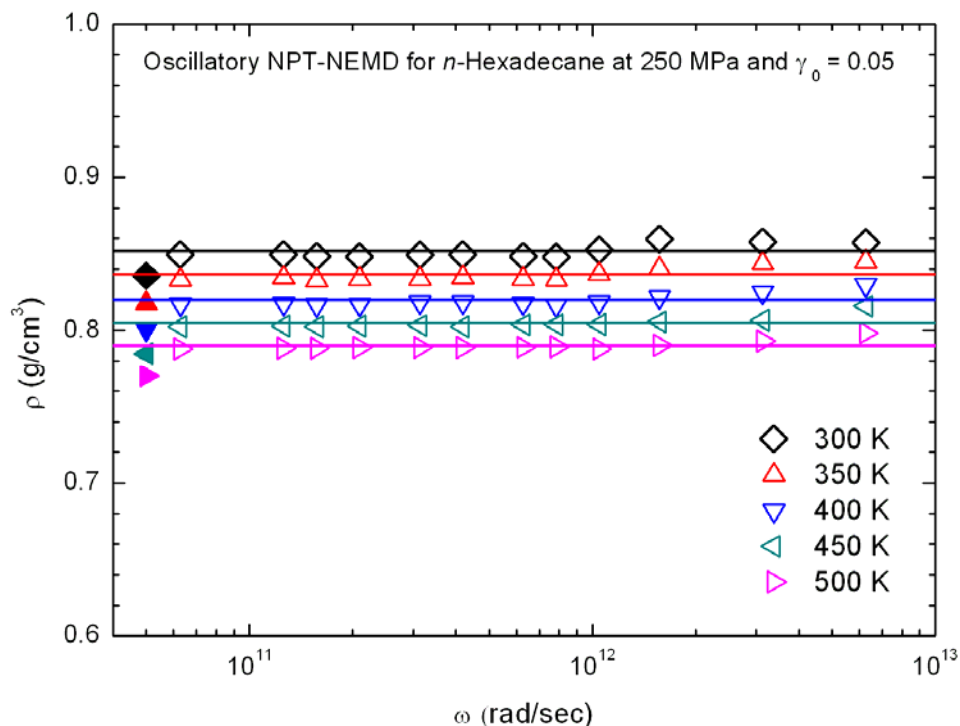


圖 7-17 Oscillatory NPT-NEMD 系統在固定壓力條件(250 MPa)且應變震幅為 0.05，密度對頻率之關係對於不同溫度之；實點為平衡態密度，實線為 Least squared method 之擬合線

更重要地，圖 7-17 的水平線表示我們用 Least squared method 去 fit ρ - ω 數據，可以得到 Oscillatory shear 系統在不同的溫度下的收斂密度為：0.838 g/cm³ (300K), 0.818 g/cm³ (350K), 0.801 g/cm³ (400K), 0.785 g/cm³ (450K) 與 0.785 g/cm³ (500K)；相對地，在我們之前的研究上[137]，流體的平衡態密度為：0.852 g/cm³ (300K), 0.836 g/cm³ (350K), 0.820 g/cm³ (400K), 0.805 g/cm³ (450K) 與 0.790 g/cm³

(500K)，被分別地表示在圖 7-17 的實點(Solid symbol)。因此，我們可以察覺到整體的 Oscillatory shear 非平衡系統的密度會“略高”於平衡態密度。

根據 Ferry 的高分子黏彈性著作[118,190]所知，relaxation modulus 是很接近於 storage modulus，

$$G(t) \approx G'(1/\omega) \quad (7-16)$$

利用上面個這些觀念，我們成功地把不同的溫度下的 $G(t)$ 曲線，正規化為一條在參考溫度 400K 之下的 relaxation modulus 的 master curve，其中每一條 $G(t)$ 曲線的 a_T 值列表在表 7-1。對於高分子材料而言，一般 $G(t)$ 曲線會有四個區域：Glassy plateau, Transition, Rubber plateau 與 Terminal zones。如圖 7-18 所示，有一個 turning point 在 6 ps 附近；並且可以很清楚看到 master curve 呈現了兩個區域—Transition Zone 與 Terminal Zone[96,117]，分別代表流體的黏彈性與黏性行為；注意地，因為溫度在 400 K 下，流體為 liquid-like，由圖 7-13(d)所知；因此，當然沒有 Glassy plateau zone。另外，在 master curve 上也沒有發現 rubber plateau 區域，是由於 *n*-hexadecane 是很短的分鏈，並不會有糾纏現象[96,117,118]，根據 Foteinopoulou *et al.*[191]研究結果顯示，PE 分子鏈必須要大於 200 united atoms 才会有糾纏現象產生。

表 7-1 在參考溫度 400 K 下，不同溫度之移動因子

T (K)	a_T
300	4.500
350	1.850
400	1.000
450	0.525
500	0.335

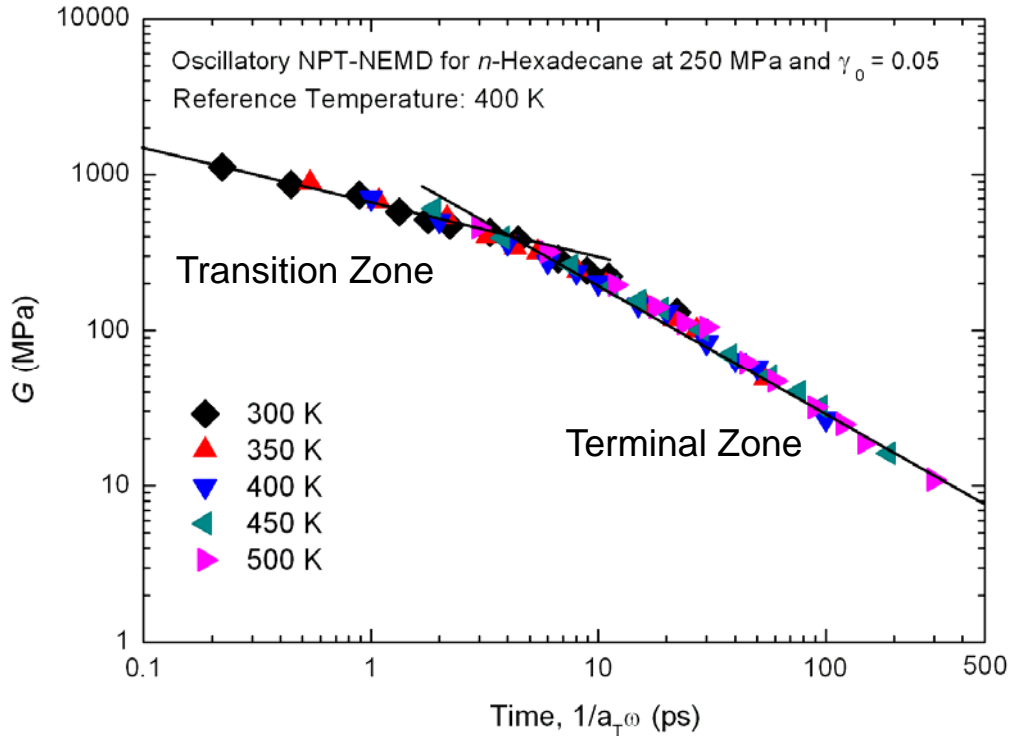


圖 7-18 針對 Oscillatory NPT-NEMD 系統，在參考溫度 400 K、固定壓力 250 MPa 和應變震幅為 0.05 下，鬆弛模數 G 對時間 $1/a_T \omega$ 之特徵曲線

7.5.2 Arrhenius 流動活化能

我們之前的 NEMD 研究顯示[137]，固定壓力 250 MPa 之下，在 steady state shear 系統，透過 zero-shear rate viscosity 與溫度的關係，可以得到 *n*-hexadecane 的 Arrhenius equation 的流動活化能為 10.99 kJ/mol。從 Lee 與 Chang[129]利用 EMD 模擬方法來研究烷類對於黏度和擴散係數的關係顯示， $C_{12}H_{26}$ (Dodecane)與 $C_{20}H_{42}$ (Icosane)的流動活化能分別為 9.74 與 13.75 kJ/mol，藉由他們的數據，我們粗略地內插 *n*-hexadecane 的活化能為 11.73 kJ/mol；對於 Dorrance *et al.*[130]利用 fluorescence depolarisation 實驗數據，量測出 *n*-hexadecane 的流動活化能為 16.0 kJ/mol。

傳統高分子流變學[175]常利用表 7-1 中 a_T 對溫度的數據和 Arrhenius equation[175,176]去評估高分子的流動活化能，如下所示：

$$a_T = a_R \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (7-17)$$

其中 a_r 為 reference shift factor, E_a 為流動活化能(activation energy of flow), T 為絕對溫度(absolute temperature), R 為氣體常數(gas constant)。

如圖 7-19 所示, 我們可以利用 $\log a_T$ vs. $1000/T$ 作圖之斜率 (slope) 找到流動活化能, 可以找到斜率為 0.844, 所以流動活化能為 $E_a = \text{slope} \times 1000R = 16.16 \text{ kJ/mol}$ 。很訝異地, 我們使用 oscillatory shear 系統預測的流動活化能是相當接近於實驗值[130](16.0 kJ/mol), 比起我們之前研究[137]以 steady state shear 系統所預測的值 (10.99 kJ/mol) 也還更靠近。雖然現在還沒有真實的在微觀下量測的流動活化能數據, 不論如何, 大致上我們預測值還算是相當合理。

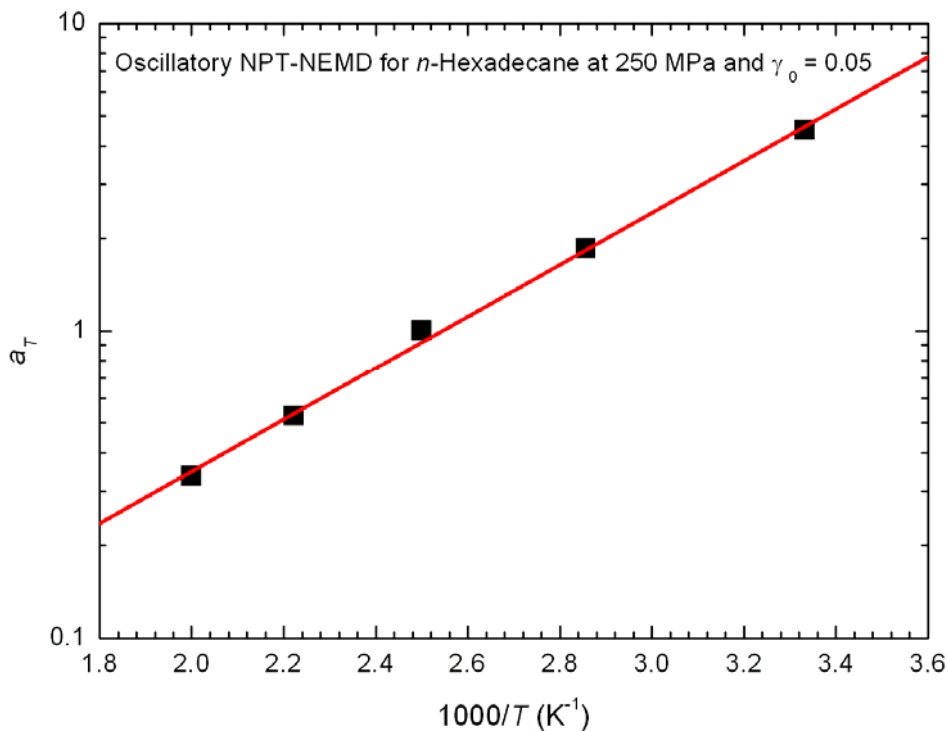


圖 7-19 Arrhenius 的半對數圖在固定壓力(250 MPa)下, shift factor 對溫度倒數之關係, 斜率為 0.844

第8章 奈米擠出流動

擠出流動(Extrusion flow)或收縮流動(Contraction flow)，一般常出現於高分子製程(polymer processes)上。模口膨脹(die swell)在收縮流動中是一個相當重要的現象，是用來描述液體噴流物(liquid jet)自噴嘴(nozzle)流經模頭(die)或輸送管(duct)的出口時，其直徑增加的一種特徵。近四十年來，學者們陸續以實驗[192,193]、理論[194,195]及模擬[192,196-198]的方式，熱烈地探討關於模口膨脹現象。影響模口膨脹比的主要因素與流道的幾何形(geometry of the channel)，擠出操作條件(extrusion operation condition)，材料的分子結構與組成(molecular structure and composition of the material)有關係。

近幾年來，在 Bio-MEMS 上，特別在是生物晶片，瞭解 DNA 聚分子(Macromolecules of DNA)在微米尺度的縮收流動中的分子運動行為是格外地重要的。目前為止，許多的研究藉由 AFM 直接觀察在微流體裝置(Microfluidic device)中 DNA 分子運動行為[199-204]。這些結果顯示，DNA 分子靠近噴嘴的進口端附近，會受到流場的剪切作用而進入噴嘴內，當 DNA 在噴嘴內部時會受到流場強烈的拉伸作用(elongation)而被拉長(stretching)。當流動發生在微米與奈米的流道下，表面潤濕(surface wetting)、邊界滑動現象(boundary slip phenomena)與流場不連續性(non-continuum of fluid field)的效應將更為顯著而影響流場，因此，目前利用實驗量測來瞭解更多在微觀的流場下 DNA 的動態行為所能得到的資訊尚嫌不足。

使用傳統 Navier-Stokes 理論來預測上述的流場，將會使分子層級的現象變為不確定性(inadequate)與不可預測性(unpredictable)。因此，為了解分子層級的現象，這些問題應該被重新思考與定義[205]。分子動力學模擬(molecular dynamics, MD simulation)藉由牛頓運動方程式(Newton's equation of motion)來描述分子運動之模擬技術。由於電腦計算能力的大幅進展，MD 在學術與工業界上已經被認為瞭解分子行

為的最有效的方法，已經可以廣泛應在用材料科學、生物分子、分子工程與奈米流體力學領域上。

過去20年來，很多研究利用MD在簡單流體之Ar氣體，已成功地被引導在簡單流場，例如Couette and Poiseuille流場。Thompson *et al.*[206,207]與Koplik *et al.*[208,209]模擬簡單的Ar流體在剪切流動，他們指出在奈米尺度下的速度分佈，會有顯著的邊界滑動現象產生。此外，對於高分子薄膜(polymer thin film)在剪切流動，Gupta *et al.*[210-212]、Moore *et al.*[213,214]與Jabbarzadeh *et al.*[53,54]的研究顯示，合理地預測出奈米流變性質(Nano rheological properties)，如黏度、第一與第二正向應力差。Cifre *et al.*[77]利用NEMD模擬簡諧震盪的剪切流動(Oscillatory shear flow)，討論沒有糾纏的分子鏈之線性黏彈行為。

實際的應用上流場的幾何形狀是很複雜的(complex)。有關於藉由MD進行簡單的流體(simple fluid)在複雜的幾何形狀之研究，例如收縮膨脹流(contraction and flow)[215]與奈米噴流[60,62,216-219](Nano-jet)。Fan *et al.*[215]研究Ar分子在收縮膨脹流中，也模擬出與巨觀的現象一樣，在角落處有漩渦產生。值得一提，以Moseler與 Landman[60]是最早利用MD模擬奈米噴流，流動系統為約20萬個丙烷分子通過一個收斂的金噴嘴口(gold nozzle)，觀察液滴形成與斷裂的過程。Shin *et al.*[217]研究不同噴頭管徑的噴流系統對於奈米Ar分子噴流系統的影響，並分析在噴流系統中的各種熱力學性質。Murad *et al.*[62]設計兩個對向流動的奈米噴流，其中流體為水分子，當他們互相接觸碰重後的反彈(recoil)現象，同時發現這樣的行為會跟衝擊速度和分子間作用力有很大的關係。

就作者所知，分子鏈(chain molecules)在複雜幾何流場的研究，目前為止還是比較少的。Koplik與Banavar[220]以鏈長為30個珠球(beads)的FENE模式為流體，模擬在Reentrant corner flows過程中，發現流體突然流入Corner時分子鏈會受到拉伸作用。Juang *et al.*[199]利用coarse-grain molecular simulation模擬DNA在cross-channel中，他們觀

察到DNA滯留在流場中會有拉伸行為，並且與實驗比較，是很一致的。

由以上敘述的文獻回顧，本研究目的為在奈米尺度下的收縮流場，建立一個 MD 計算架構，觀察聚乙烯(Polyethylene, PE)[CH₂]₅₀ 分子鏈的流動現象。從 MD 的角度來看，涉及分子鏈在複雜幾何流動的問題，是很大的挑戰性。在本研究中我們所要表達的是分子鏈在縮收流場中是如何運動的。並且，在擠出速度(extrusion speed)從 10.8m/s 到 84.6m/s 倍數增加時，我們測試擠出速度對流場與分子結構(molecular structures)的一些性質之影響。

8.1 擠出系統說明

本研究對於奈米擠出流動(nano-extrusion flow)的收縮幾何形狀(geometry)與尺寸(dimension)之概要圖被說明在圖 8-1，包含有三個部分活塞(piston)、儲存槽(reservoir)與噴嘴(nozzle)。

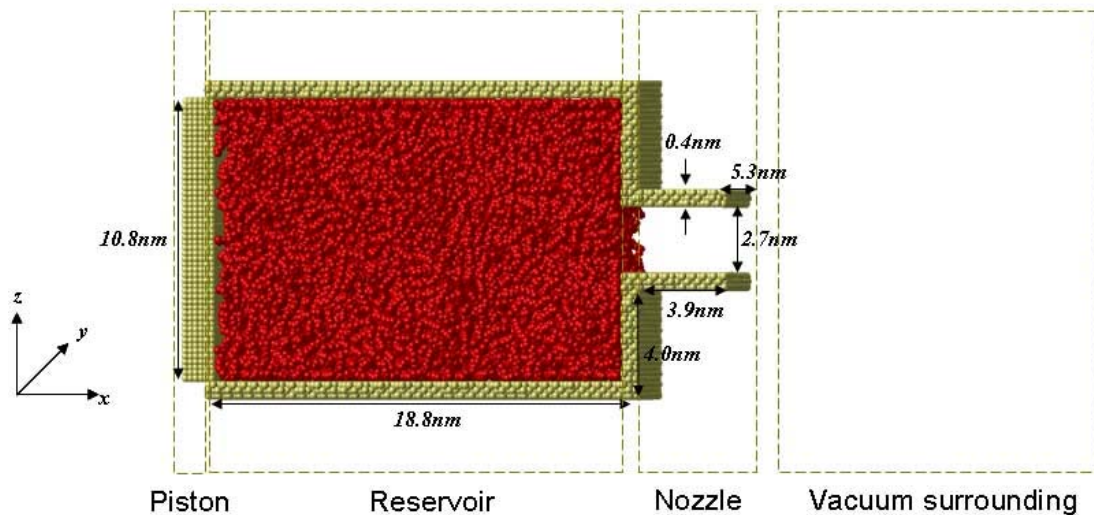


圖 8-1 擠出流動系統之幾何形狀與尺度說明

顯示聚乙烯流體(Polyethylene, PE)流體被平板的活塞推擠到真空的環境，從儲存槽通過平板的突然收縮噴嘴，其中儲存槽與噴嘴的口徑收縮比為4:1。被擠出流體的部分在噴嘴口(nozzle-exit)外面通常被稱之為擠出物(extrudate)。活塞、儲存槽與噴嘴的材料由面心立方晶

格(Face centered cubic lattice, FCC)之34,000個金的牆原子(gold wall atom)組成。PE流體由576條無定形(amorphous)的線性分子鏈(linear chain molecules)[CH₂]₅₀所組成。流體與牆壁的密度分別為0.75 g/cm³與0.87 g/cm³。對於Foteinopoulou *et al.*[191]的高分子鏈之MD研究上，他們結果顯示分子鏈大約200個重複單元(repeated units)以上會顯示糾纏(chain entanglement characteristic)特徵。因此，本研究中的PE流體應屬於沒有鏈糾纏特性。

模擬期間，活塞在固定速度下x方向移動產生收縮流動行為。擠出速度(extrusion speed)，相對於是活塞的移動速度。我們模擬系統的盒子(simulation box)為93.0 nm×5.3 nm×53.4 nm。週期性邊界被應用在整個系統的y方向。在初始平衡階段，所有牆壁與流體原子都被保持在溫度400K。在流動期間只有牆壁原子保持恆溫(400K)狀態(isothermal state)，流體則屬於非恆溫狀態(non-isothermal state)。PE流體的平衡態熔點大約在414K，因此，PE流體在400K的縮收流場才可以成功地被輸送。

這裡我們將呈現奈米收縮流動現象的研究結果。我們的研究結果在不同的擠出速度下分為四個部分來討論，即(i)觀察 PE 流體在奈米收縮流動中的重要特徵行為；(ii) 在分子的觀點上，藉由分子的結構性質之機率分佈(probability distribution of structure characteristic of chain molecules)、分子鏈的構型(conformation of chain molecules)與分子鏈的順向性(orientation of chain molecules)來探究在收縮流場(contraction flow field)的行為；(iii) 在巨觀的觀點上，分析流體在噴嘴內的溫度與速度分佈；(iv) 呈現流體在噴嘴內黏度與表觀剪切率之關係，表現出第一牛頓高原與剪切減稀之特性。

8.2 流動現象

一旦儲存槽內的流體達到熱力學平衡狀態，縮收流動程序之模擬將開始進行。在初始平衡階段，儲存槽內的流體必須達到熱力學平衡狀態，即流體的整體溫度與壓力不隨時間改變。如圖 8-2 所示，流體之溫度與壓力分別收斂到 400.04 ± 0.06 K 與 33.4 ± 17.5 MPa。

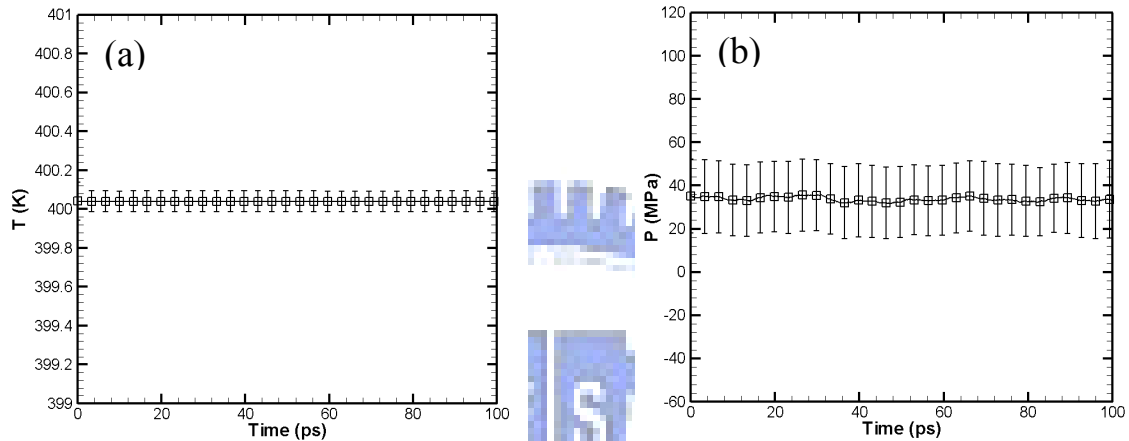


圖 8-2 在初始平衡階段，儲存槽內(a)溫度與(b)壓力隨時間變化

8.2.1 固定擠出速度

我們開始操作活塞，給予其一個 86.4 m/s 之固定速度來推擠流體，沿著 x 方向移動一個 10.11 nm 之固定距離後停止，觀察流體從儲存槽內被活塞推擠出噴嘴外真空環境下之整體流動過程，如圖 8-3 所示，剛開始流體流進入噴嘴內，流體的波前呈現新月形(meniscus)，當流體流出噴嘴出口外時，發現擠出物(extrudate)的很多分子鏈被強烈吸引在噴嘴的表面上，這個現象稱之為潤濕(wetting)。此外，圖 8-3(h) 所示擠出物在噴嘴出口附近滯留，其直徑 D_e 有明顯的增加至大約 8.45 nm，並且與噴嘴口徑 D_n 相比，其 D_e/D_n 比值大約為 3.1 ，對於這個現象我們可以稱之為擠出物膨脹(extrudate swell)。噴嘴表面的潤濕以及模口膨脹現象於 Moseler *et al.* [60] 的奈米噴流研究中可觀察到相同的行為。當活塞已經移動 10.11 nm 距離時停止，在噴嘴出口附近的擠出物會從連續體逐漸斷成兩部分，在斷裂之間會有許多分子鏈明顯地解開糾纏情形產生。

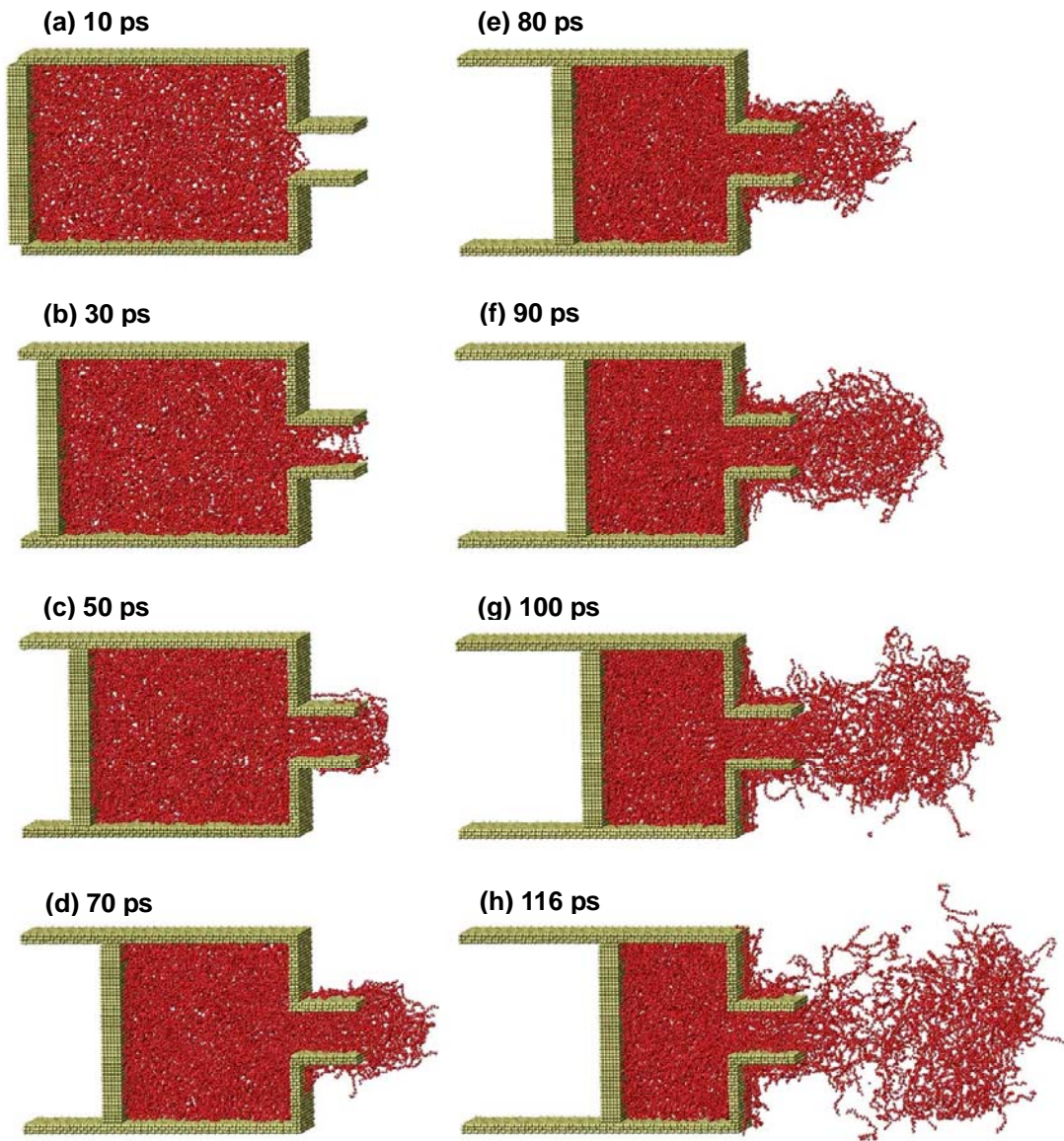


圖 8-3 固定擠出速度為 86.4 m/s，擠出過程在不同時間下整體流體之瞬照圖：(a) 10 ps；(b) 30 ps；(c) 50 ps；(d) 70 ps；(e) 80 ps；(f) 90 ps；(g) 100 ps and (g) 116 ps

由於分子鏈長度比噴嘴口徑大，對於分子鏈如何進入噴嘴內部是我們所關心的，其中噴嘴口徑為 2.7 nm， $[\text{CH}_2]_{50}$ 分子鏈以 trans-gauche 型態之巨齒狀(zig-zag)地展開，其長度為大約 11.9 nm。為瞭解在奈米縮收流動的分子運動，我們特別地取在儲存槽的下方角落之局部 20 條分子鏈。圖 8-4 所示，於擠出初期時儲存槽內的分子鏈逐漸受活塞的移動而被壓縮。接著，分子鏈受流場的剪切作用而拉伸才

能進入噴嘴的進口端，當分子鏈在噴嘴內部時，由於分子鏈受噴嘴幾何形狀所限制，所以可以很清楚觀察到分子鏈受到拉伸流動向順著流動方向拉伸。與Shrewsbury *et al.*[202]利用AFM觀測DNA在微米流體裝置之縮收流場做比較，本研究的MD模擬與DNA實驗結果呈現一致性流動行為。最後，被拉伸的分子鏈流出收縮噴嘴時，其會立即自行收縮(self-shrinking)至較穩定的狀態，即不定形的組態。

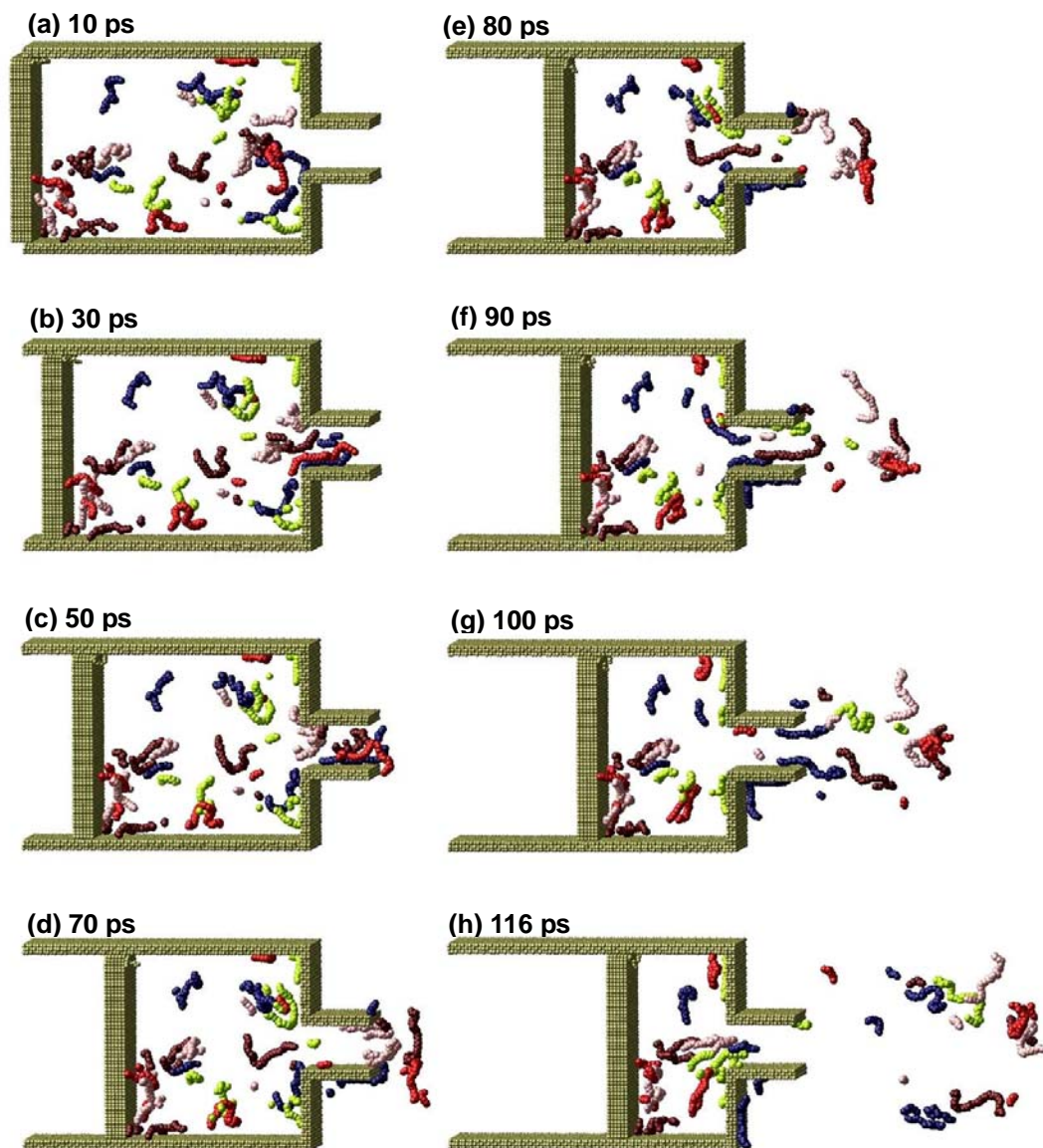


圖 8-4 固定擠出速度為 86.4 m/s，擠出過程在不同時間下局部分子鏈之瞬照圖：(a) 10 ps；(b) 30 ps；(c) 50 ps；(d) 70 ps；(e) 80 ps；(f) 90 ps；(g) 100 ps；(g) 116 ps

8.2.2 不同擠出速度

基於以上的觀察所描述，我們可以很清楚瞭解到奈米收縮流動會有兩個現象，在噴嘴表面的潤濕與擠出物的膨脹。因此，我們將深入地觀察不同擠出速度對這些現象之影響，由低至高，10.8 m/s, 21.6 m/s, 43.2 m/s 與 86.4 m/s。圖 8-5 所示在不同擠出速度下，為活塞移動了一個 10.11 nm 之固定距離後停止的瞬照圖。在 10.8 m/s 的擠出速度之下，在噴嘴表面上都有很多分子鏈被吸附著，甚至會被吸附在儲存槽的表面上，表示金原子對 CH_2 粒子間有很強烈的吸附力，然而隨擠出速度增加，很清楚看到分子鏈被吸附的程度隨之降低。

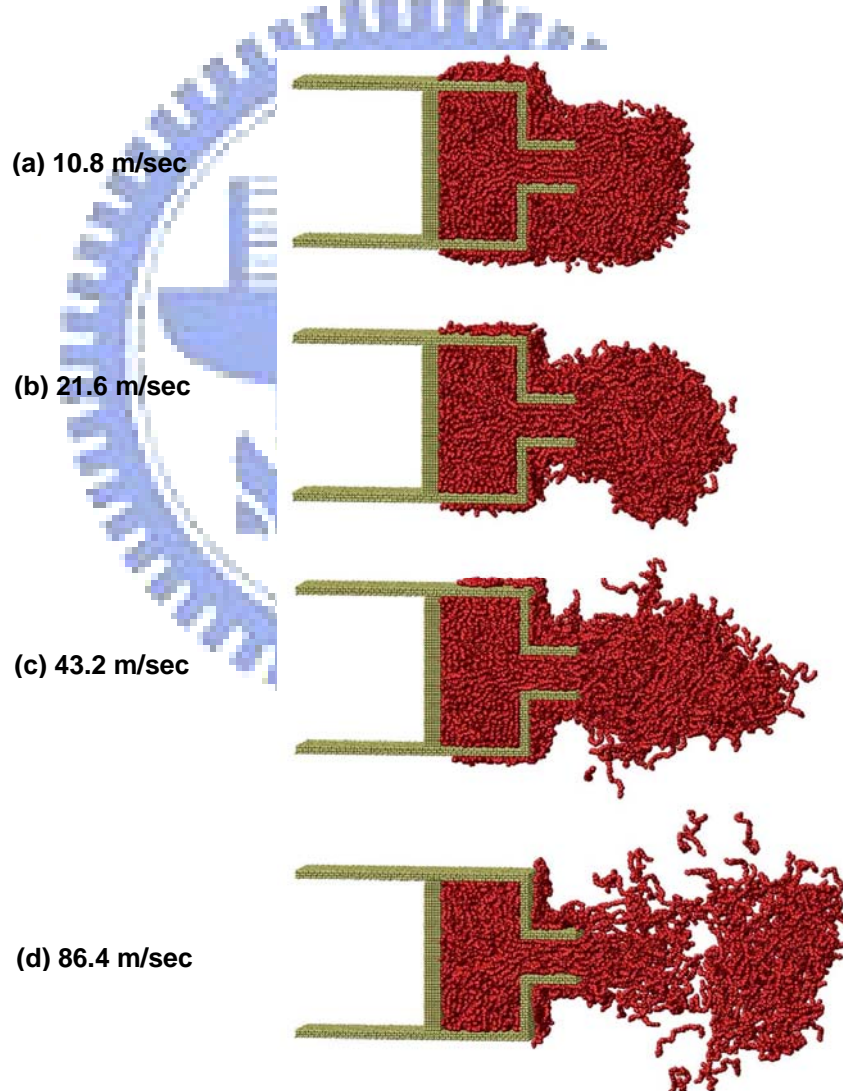


圖 8-5 當活塞停止時，不同擠出速度下，流體之瞬照圖：(a) 10.8 m/sec at 928 ps；(b) 21.6 m/sec at 464 ps；(c) 43.2 m/sec at 232 ps；(d) 86.4 m/sec at 116 ps

在本研究，擠出速度對擠出物膨脹的影響是很大的，在 10.8 m/s 與 43.2 m/s 範圍的擠出速度，由於擠出物的分子鏈間有群聚(cluster)的特徵，擠出物會維持連續體的結構。當擠出速度增加時，擠出物的溫度或動能比較高的分子鏈之群聚效應則相對較弱，使流體呈現較為分散的情形，並且擠出物之膨脹比會隨擠出速度增加而變小。在過去，Graessley *et al.*[193]的實驗結果，膨脹比會隨剪切率(shear rate)增加而降低。此外，Han *et al.*[196]的膨脹比隨雷諾數(Reynold number, Re)增加而降低之模擬。雖然在流體種類(fluid specimen)與流動操作(flow operation)上是不同，我們的結果與巨觀上的結果在定性上是相似的。

在流動過程中，整體的流體溫度分佈是非恆溫的狀態。擠出物的結構絕對會受到擠出物溫度的影響。我們可以在模擬系統繪出溫度分佈圖來觀察溫度效應，在不同的擠出速度下擠出物的結構被溫度分佈所影響。在初始平衡階段儲存槽內溫度分佈圖，如圖 8-6 所示，大部分都在 400 K 的淡綠色，並且溫度分佈是很均勻的。

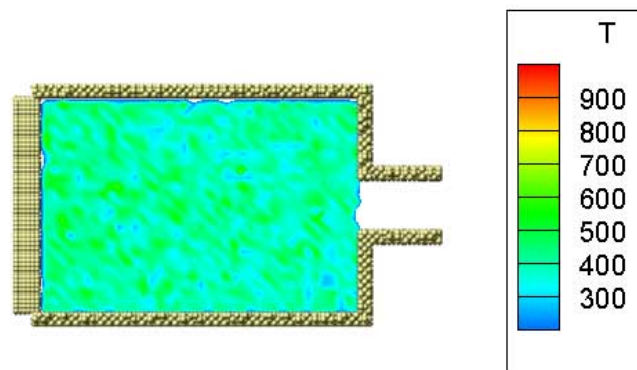


圖 8-6 儲存槽內流體之溫度輪廓圖

回到圖 8-5 顯示的是在不同擠出速度下，活塞移動 10.11 nm 停止的瞬照圖，因此這裡相對地去呈現他們的溫度輪廓圖，如圖 8-7 所示，清楚看到隨擠出速度增加，流體的整體溫度隨之增加。雖然擠出速度從 10.8 m/s 增加到 21.6 m/s 下，溫度輪廓圖仍然為很均勻分佈。當然在 21.6 m/s 的溫度會高於在 10.8 m/s。並且在 43.2 m/s 與 86.4 m/s 擠出速度下，擠出物的內部溫度會比波前高出許多。

在 Shin *et al.*[217]研究氬(Argon, Ar)單原子之奈米噴流的熱力學性質(thermodynamics properties)，我們的溫度輪廓圖之觀察會與他們的結果很相似。尤其在高的擠出速度 86.4 m/s 下，維持在 800~1000 K 的溫度分佈，並且噴嘴內的流體溫度會高於擠出物。因此高的溫度分佈導致擠出物斷裂與擠出物的分子鏈會解糾纏。

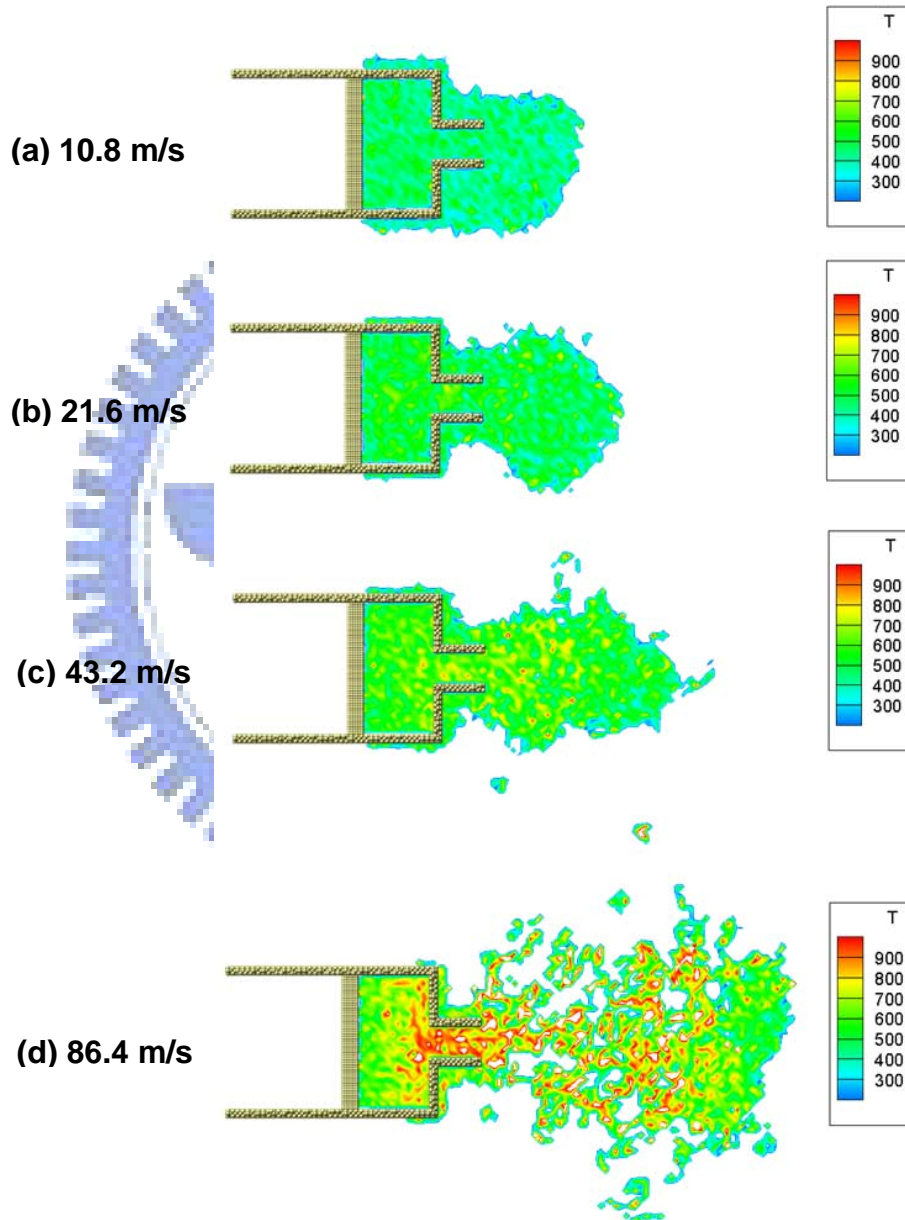


圖 8-7 當活塞停止時，不同擠出速度下，流體之溫度輪廓圖：(a) 10.8 m/sec at 928 ps；(b) 21.6 m/sec at 464 ps；(c) 43.2 m/sec at 232 ps；(d) 86.4 m/sec at 116 ps

8.3 分子鏈變形歷程

當活塞已經移動 10.11 nm 的距離停止，我們可以計算整個流體的鍵長(bond length)、鍵角(bond angle)與雙面角(dihedral angle)的機率分佈。圖 8-8(a)與(b)所示，鍵長與鍵角的分佈曲線均呈現高斯分佈(Gaussian distribution)，曲線的波峰(peak)分別為在平衡鍵長 0.152nm 與平衡鍵角 109.45° 。波峰相對為分子結構之最高的發生機率。波峰的高度隨擠出速度增加而增加，整體來看，鍵長大概在 0.132 至 0.172 nm 之間，鍵角大概在 89.7° 至 131.1° 之間。

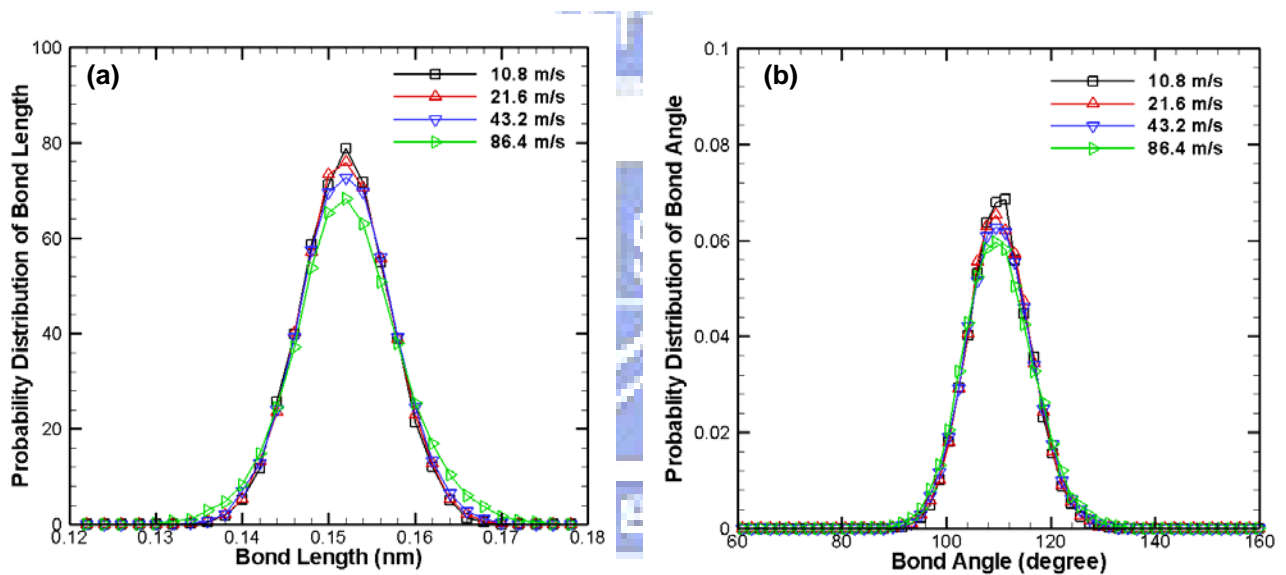


圖 8-8 當活塞移動 10.11 nm 時停止，不同擠出速度下，分子鏈的(a)鍵長與(b)鍵角機率密度分佈

如圖 8-9 所示，trans conformer(TC)被定義在雙面角在 0° 與 360° ，其機率為最高。在 Davis 與 Evans 的 MD 研究中[221]，支鏈與線性鏈烷分子在剪切流動問題下，他們說明流體的 percentage of TC 會隨 shear rate 增加而減少。我們的研究流體為分子 $[\text{CH}_2]_{50}$ ，在理想狀態下會有 47 個 TC。對每一個分子鏈，percent trans 為 TC 的預測數量之除與理想數量。因此，我們簡單繪出擠出速度與 percent trans 的關係在圖 8-10。圖中清楚揭示出 percent trans 隨擠出速度減少，特別在擠出速度大於 10.8 m/s，percent trans 突然地減少。再回到圖 8-9， 120° 與 -120° 的 gauche conformation， g^+ and g^- 的數量是第二多的，仔

細的觀察，gauche conformation 的數量不會與隨擠出速度有相依性。由於 cis conformation 在 180° 最不穩定的能量，在本研究中是不會出現的。

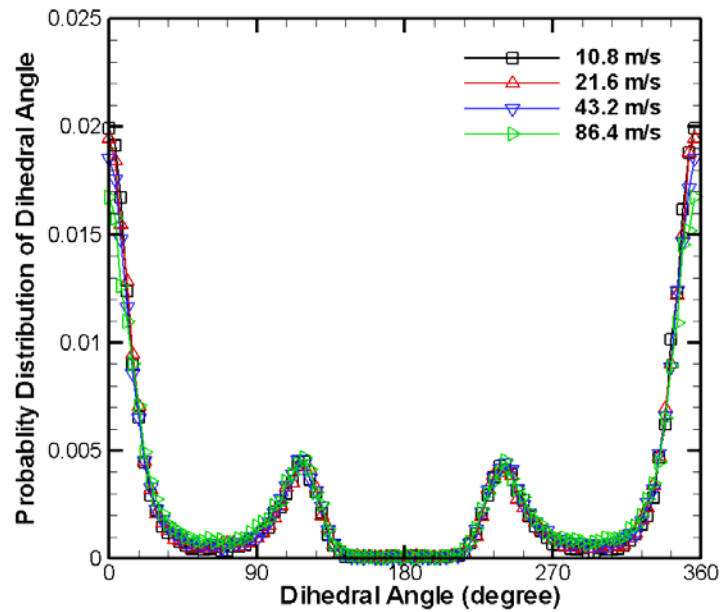


圖 8-9 不同擠出速度下，分子鏈的雙面角機率密度分佈

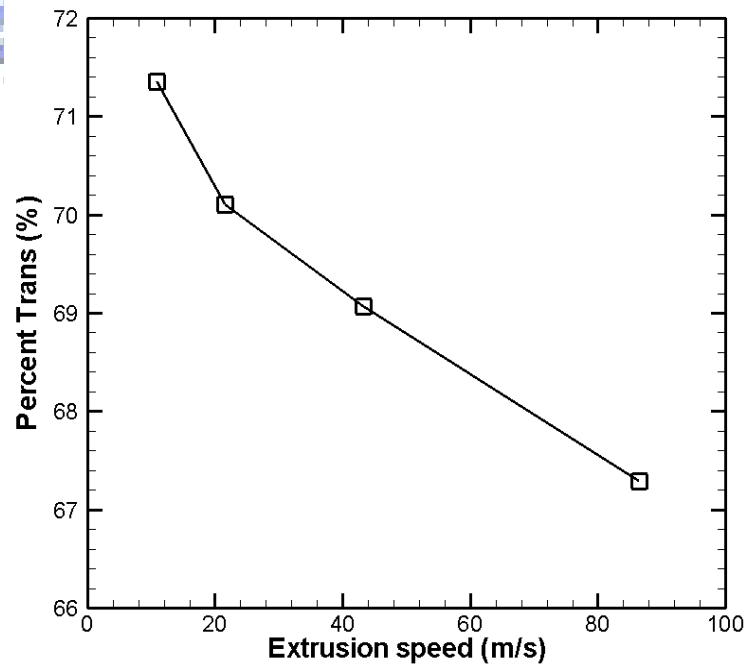


圖 8-10 流體的 trans conformation 之百分比對擠出速度之關係

經過上面初步的對分子內結構變化的瞭解，我們在下面主要分為兩個部分，針對分子鏈整體的尺度與順向性變化進行觀察。

8.3.1 分子鏈的尺度變化

一般我們使用平方的迴旋半徑(squared radius of gyration)，可以用來評估分子鏈的組態(conformation)，可以被定義為

$$R_{g\alpha}^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \langle (r_{i\alpha} - r_{cm})^2 \rangle \quad (8-1)$$

其中 $r_{i\alpha}$ 為原子 i 的位置之第 α 個分量， $\alpha = x, y, \text{ or } z$ (the α th ($\alpha = x, y, \text{ or } z$) component of the position of the i th atom)， r_{cm} 是獨立分子鏈之質心的位置向量(the position vector of the center of mass of the individual chain molecular)。

我們區分擠出流動系統為，儲存槽，噴嘴，與真空環境，有助於我們瞭解分子鏈變形過程。在初始平衡階段，如圖 8-11 所示， Rg^2 在三個方向的大小 Rg_x^2, Rg_y^2, Rg_z^2 ，可以很清楚看到他們都分別達到收斂值 $0.43 \text{ nm}^2, 1.11 \text{ nm}^2$ 與 0.32 nm^2 ，並且他們的關係為 $Rg_y^2 > Rg_x^2 > Rg_z^2$ 。由於儲存槽的 y 方向給予周期性邊界， Rg_y^2 會比較大。 Rg_z^2 會比 Rg_x^2 比較小，由於儲存槽的 z 方向尺寸比 x 方向尺寸小所導致。

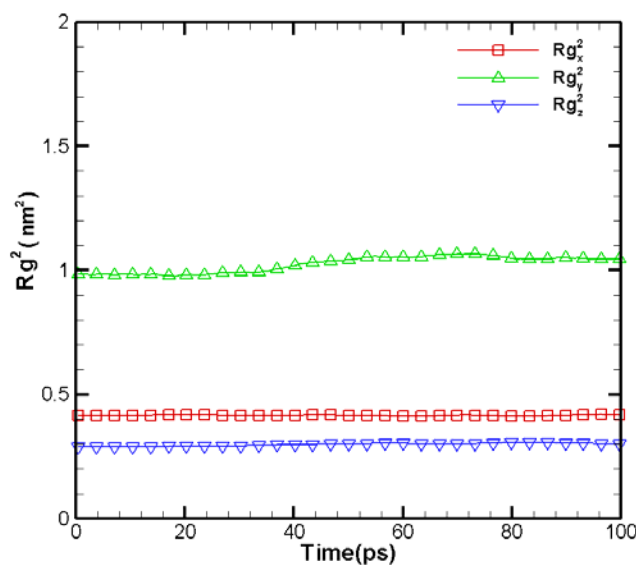


圖 8-11 初始狀態下，在儲存槽內平方的迴旋半徑之變化

開始在圖 8-12 與圖 8-13 討論儲存槽的 Rg^2 變化，可以很清楚看到 Rg_x^2 隨活塞移動的時間增加而減少，相對地， Rg_z^2 會隨活塞移動的時間增加而增加，這個結果很清楚顯示在儲存槽的分子鏈被壓縮的傾向。接下來，圖 8-14 與圖 8-15 顯示 Rg_x^2 隨活塞移動的時間增加而強烈的增加，相對地， Rg_z^2 會隨活塞移動的時間增加而強烈的減少，這個結果很清楚顯示在噴嘴內的分子鏈會持續的被拉身。進一步，我們觀察 Rg_x^2 在儲存槽與噴嘴之間的差異。在噴嘴內的 Rg_x^2 很明顯是在儲存槽內大近五倍左右，當分子鏈從儲存槽流入噴嘴時， Rg_z^2 也是強烈地減少。這顯示分子的運動會極強烈地被流場的幾何形狀改變所影響。因此證明分子鏈在流體流入噴嘴期間會被強烈的拉伸。

最後，分子鏈流出噴嘴出口，擠出物的 Rg_x^2 與 Rg_z^2 的變化情形如圖 8-16 與圖 8-17 所示。我們比較流體在噴嘴與真空環境之間 Rg^2 之變化，環境的 Rg_x^2 很明顯比噴嘴內的 Rg_x^2 小，相對地，環境的 Rg_z^2 很清楚變得比噴嘴大。因此我們定量地解釋擠出物膨脹，擠出物在流動方向立即收縮，在梯度方向會擴張。這個的是很清楚與早期的模口膨脹(die swell)研究[195]之分子運動模式是一致的。

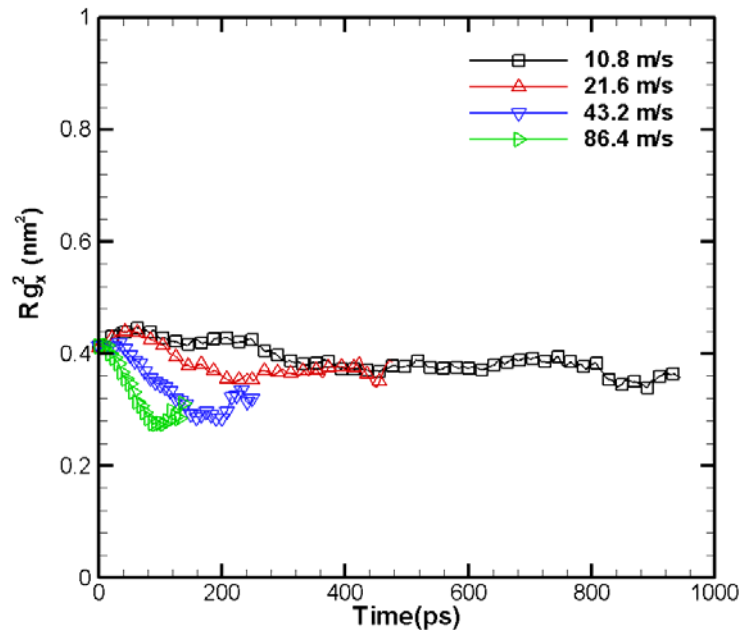


圖 8-12 在儲存槽內，不同擠出速度下， x 方向平方的迴旋半徑 Rg_x^2 之變化

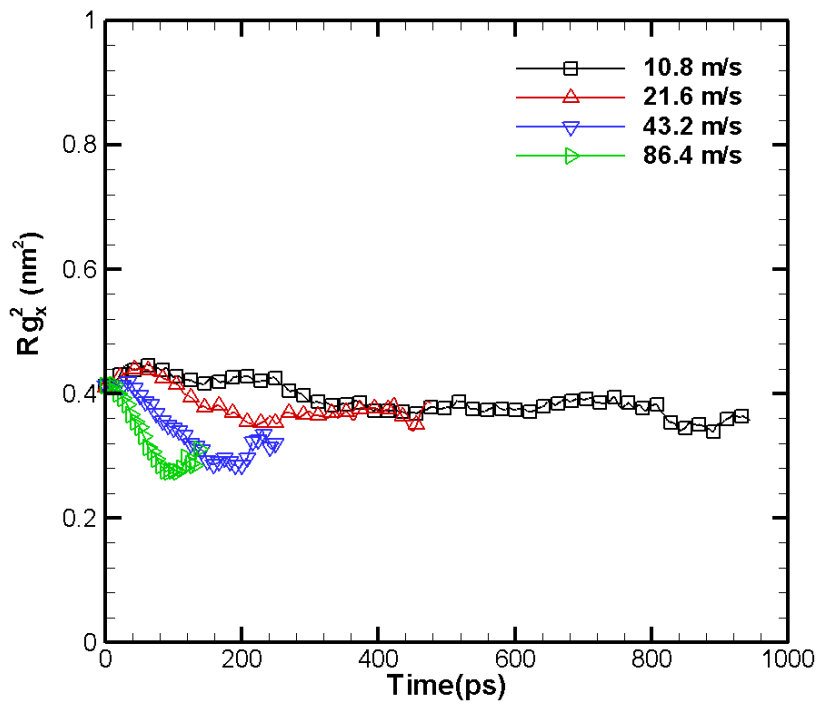


圖 8-13 在儲存槽內，不同擠出速度下， z 方向平方的迴旋半徑 Rg_z^2 之變化

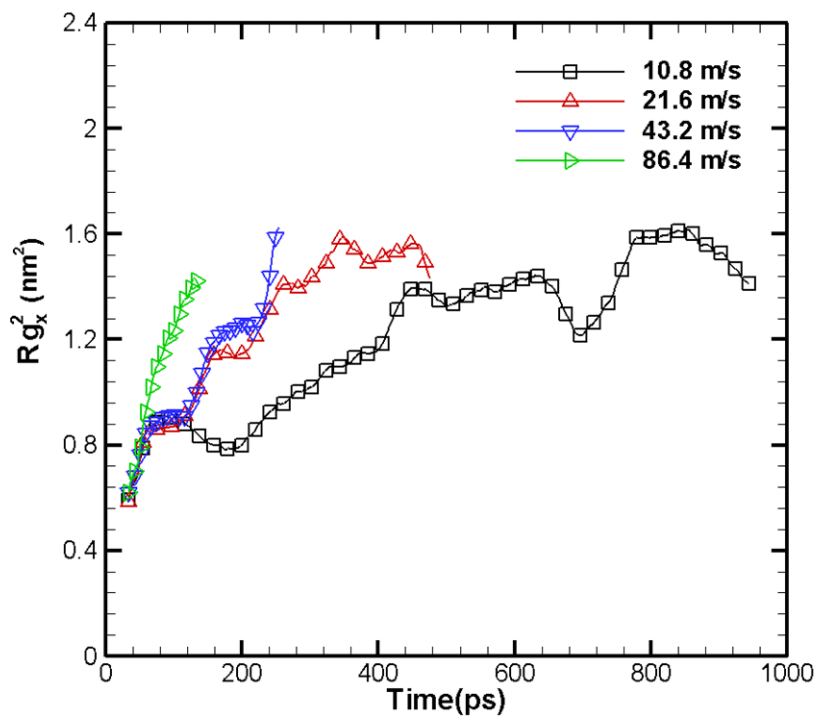


圖 8-14 在噴嘴內，不同擠出速度下， x 方向平方的迴旋半徑 Rg_x^2 之變化

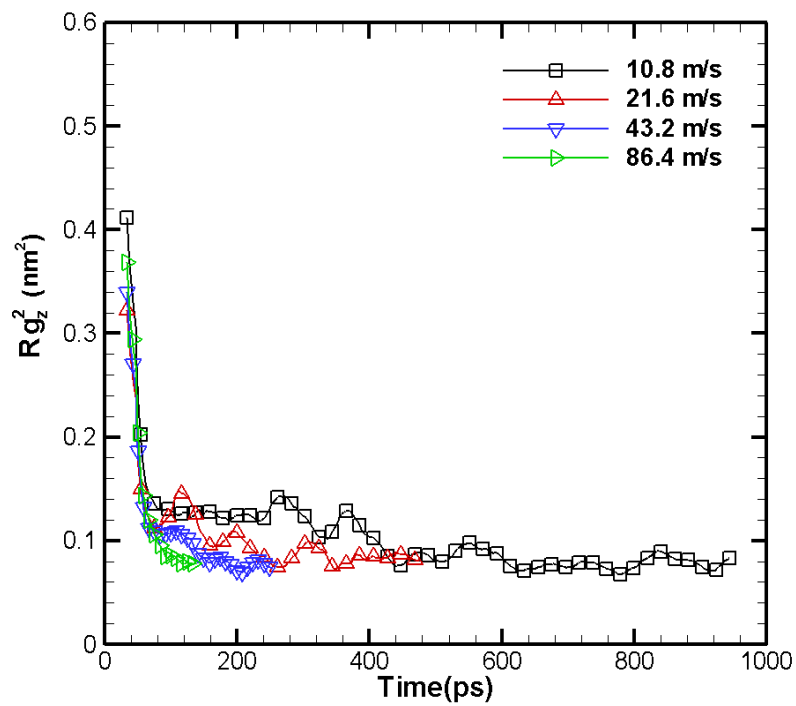


圖 8-15 在噴嘴內，不同擠出速度下， z 方向平方的迴旋半徑 Rg_z^2 之變化

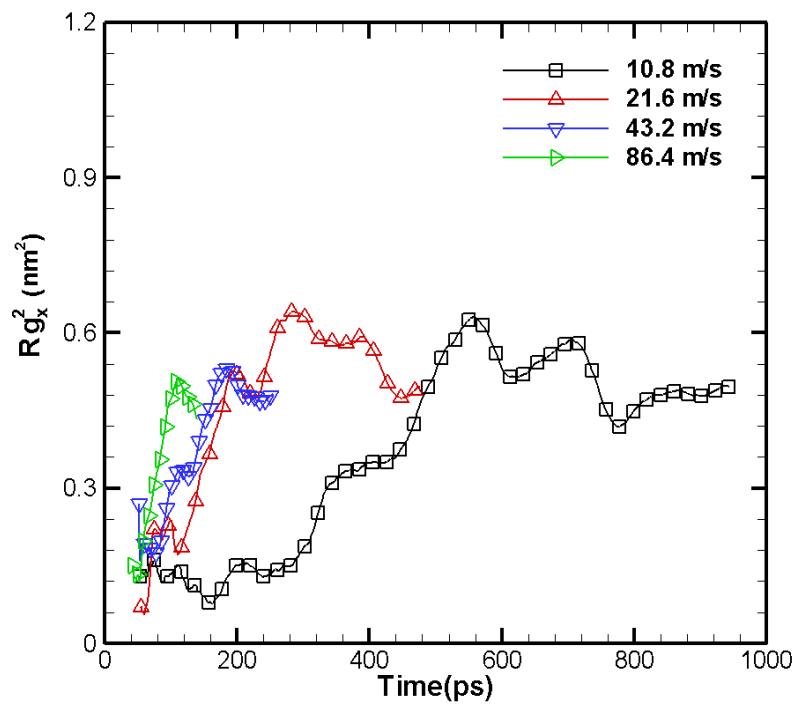


圖 8-16 在出噴嘴外的環境下，不同擠出速度下， x 方向平方的迴旋半徑 Rg_x^2 之變化

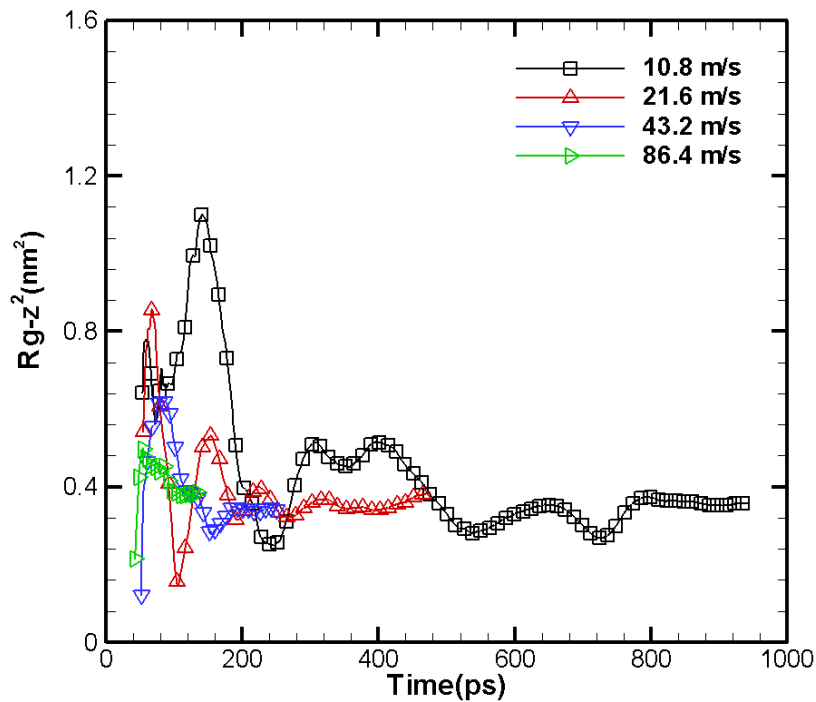


圖 8-17 在出噴嘴外的環境下，不同擠出速度下， z 方向平方的迴旋半徑 Rg_z^2 之變化

8.3.2 分子鏈的順向性變化

分子順性向之參數(parameter of molecular orientation) S 的量測是有助於瞭解分子鏈在流動過程的順向性。 S 可以直接地藉由獨立分子鏈的末端末端向量 e (end-to-end vector) 被決定，如下所示：

$$S_\alpha = \frac{3\langle \cos^2 \psi_\alpha \rangle - 1}{2} \quad (8-2)$$

其中 S_α 為分子順向在 α 軸的參數(parameter of molecular orientation of the α -axis)， ψ_α 為獨立分子鏈的末端末端向量 e 與 α 軸的夾角。

S_x 為分子鏈的末端末端向量在模擬系統的 x 方向的順向參數。 $S_x = 1$ 表示一條分子鏈平行於 x 方向。 $S_x = 0$ 表示分子鏈的方向是等向性的。 $S_x = -0.5$ 示一條分子鏈垂直於 x 方向。這裡分子順向的討論方式與 the squared radius of gyration 是相同的。我們也區分為三個區域，儲存槽，噴嘴，與環境。每一個區塊分別探討在 x 方向與 z 方向的分子順向。

首先， S_x 與 S_z 在儲存槽內的變化，顯示在圖 8-18 與圖 8-19 所揭示 S_x 隨活塞的移動時間增加而減少，因為分子鏈在 x 方向被壓縮，相對地， S_z 隨活塞的移動時間增加而增加，因為分子鏈在 z 方向擴張。接著， S_x 與 S_z 在噴嘴內的變化，顯示在圖 8-20 與圖 8-21 所揭示 S_x 隨活塞的移動時間增加而增加，因為分子鏈在 x 方向被拉伸，相對地， S_z 隨活塞的移動時間增加而減少，因為分子鏈在 z 方向收縮。整理來看， S_x 與 S_z 分別接近大約 0.8 與 -0.3。因此，這可以很清楚地解釋每一條的分子鏈在 x 方向的平均順向程度是很高的。

最後，由於分子鏈離開噴嘴，環境的分子順向描述在圖 8-22 與圖 8-23。對於 S_x 與 S_z ，我們比較在噴嘴與環境間的不同。我們清楚地看到， S_x 會減少是由於分子鏈在 x 方向自我收縮，相對地， S_x 會增加是由於分子鏈在 z 方向自我擴張。特別地，環境的平均 S_z 是接近大約 0，因此這顯示每一條分子鏈在 z 方向的順向性是等向性的，即是隨機性的。從結果中亦可觀察到，對於不同的擠出速度下，分子順向有相同的趨勢。

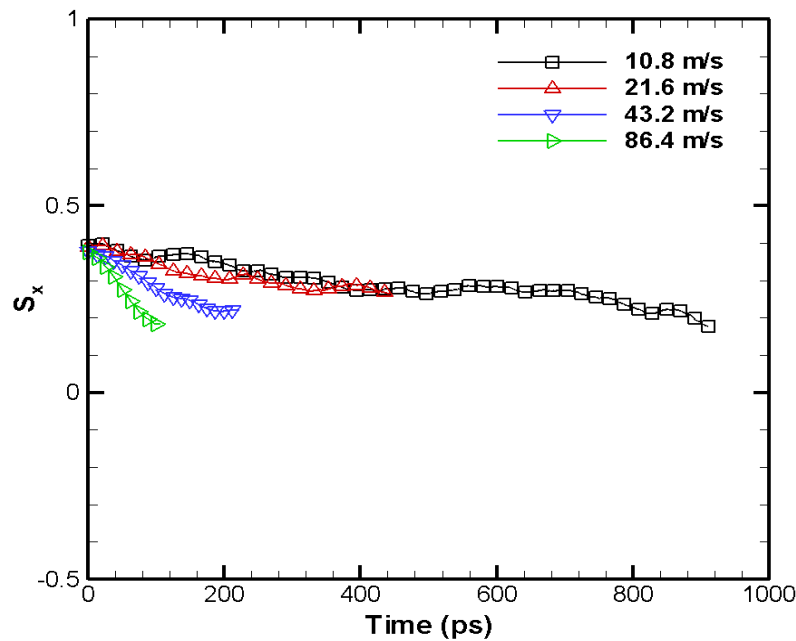


圖 8-18 在儲存槽內，不同擠出速度下， x 方向的分子順向 S_x 之變化

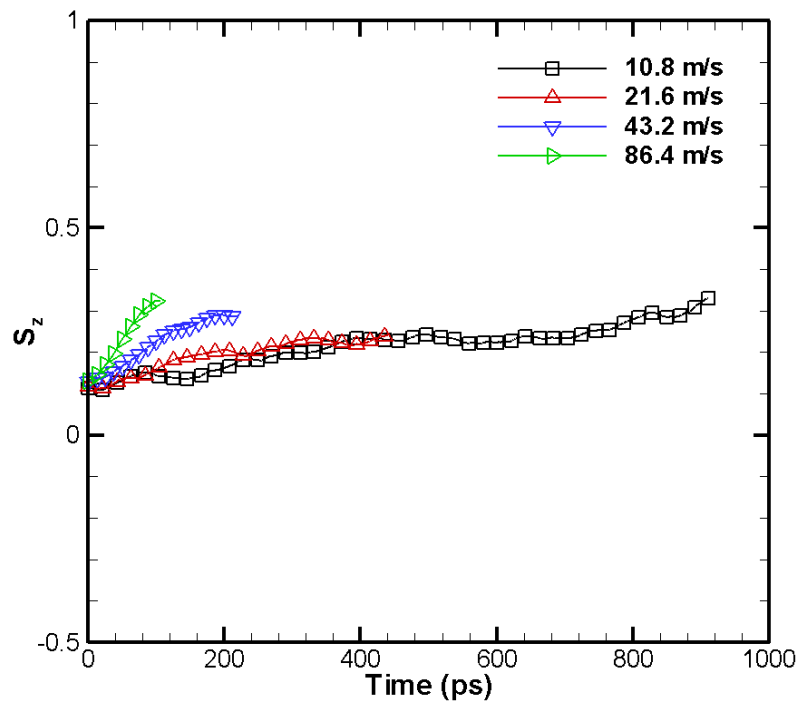


圖 8-19 在儲存槽內，不同擠出速度下， z 方向的分子順向 S_z 之變化

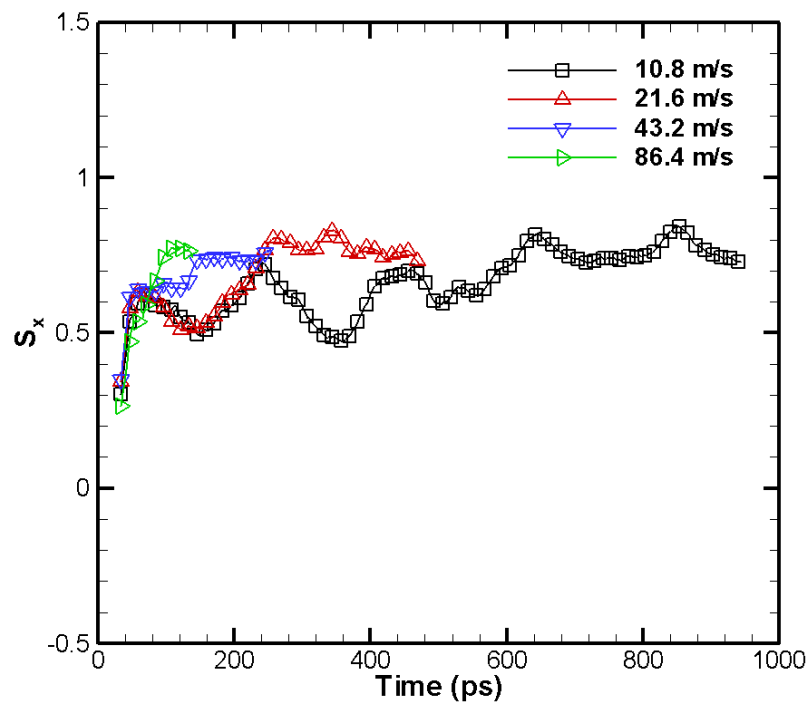


圖 8-20 在噴嘴內，不同擠出速度下， x 方向的分子順向 S_x 之變化

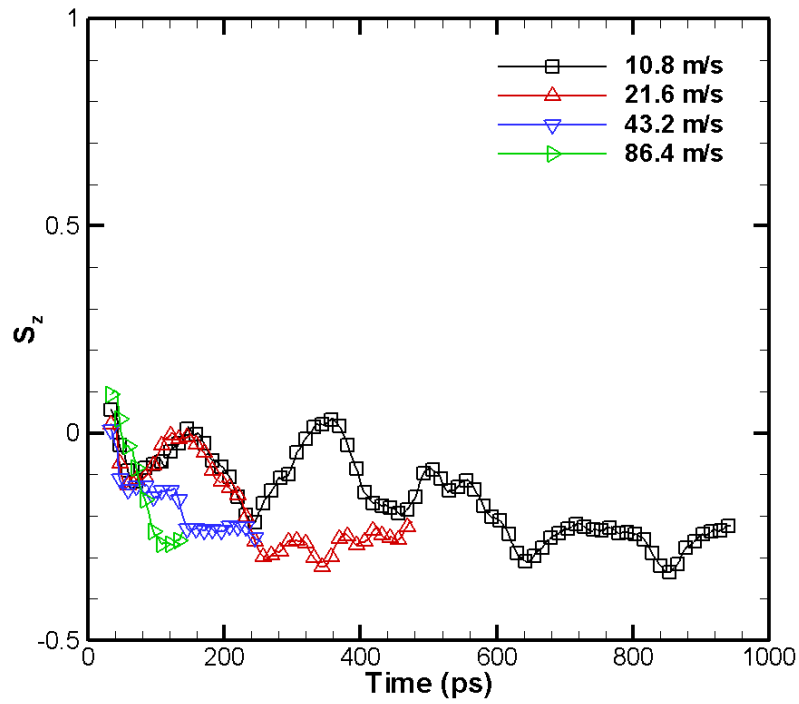


圖 8-21 在噴嘴內，不同擠出速度下， z 方向的分子順向 S_z 之變化

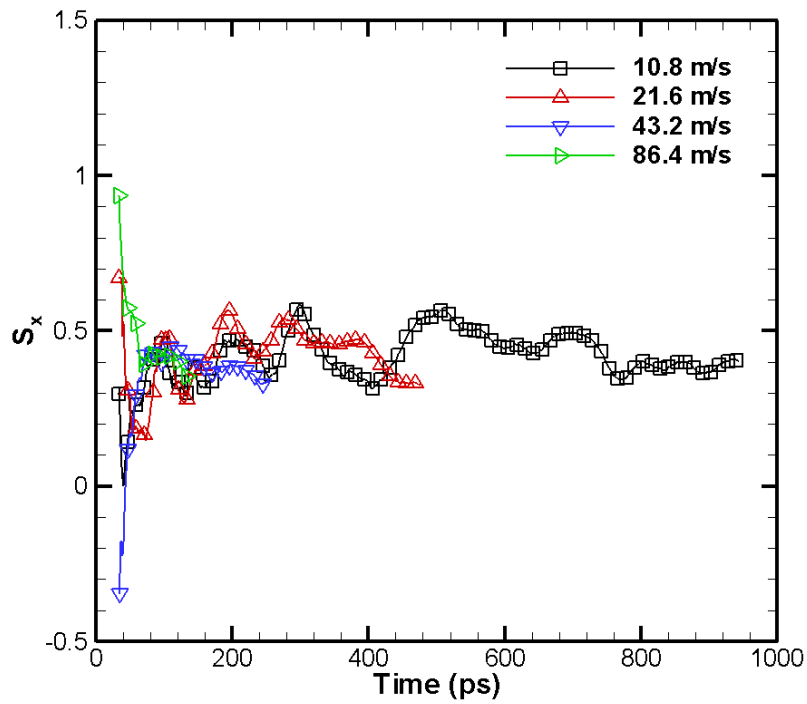


圖 8-22 在出噴嘴外的環境下，不同擠出速度下， x 方向的分子順向 S_x 之變化

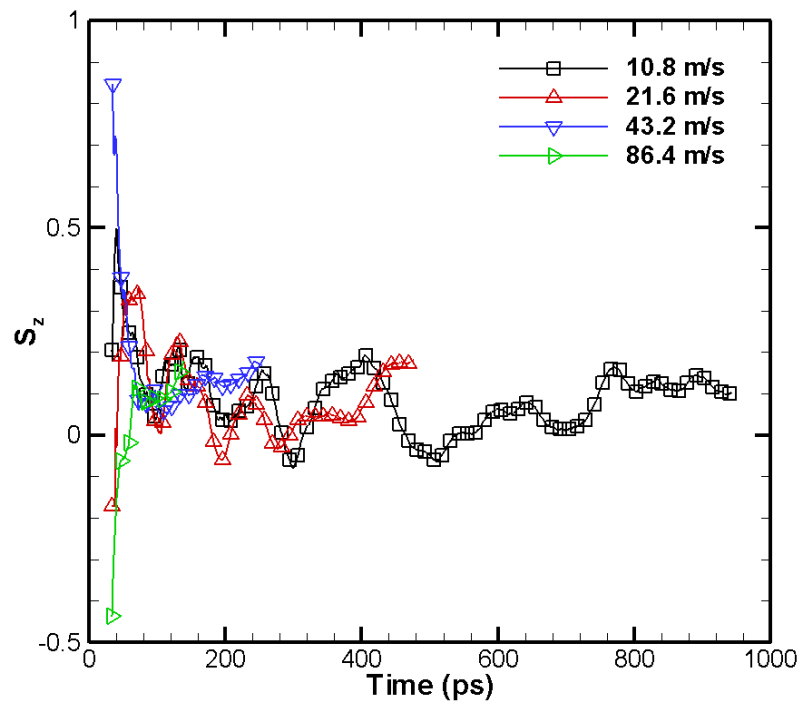


圖 8-23 在出噴嘴外的環境下，不同擠出速度下， z 方向的分子順向 S_z 之變化



8.4 噴嘴內速度與溫度分佈

本節我們將藉由密度變化、速度以及溫度分佈來對噴嘴的流場做分析。圖 8-24 顯示在不同擠出速度下噴嘴內的流體密度變化，可以很清楚看到流體的密度隨擠出速度變化而並未受影響，並且平均密度會保持在 $0.76 \sim 0.72 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

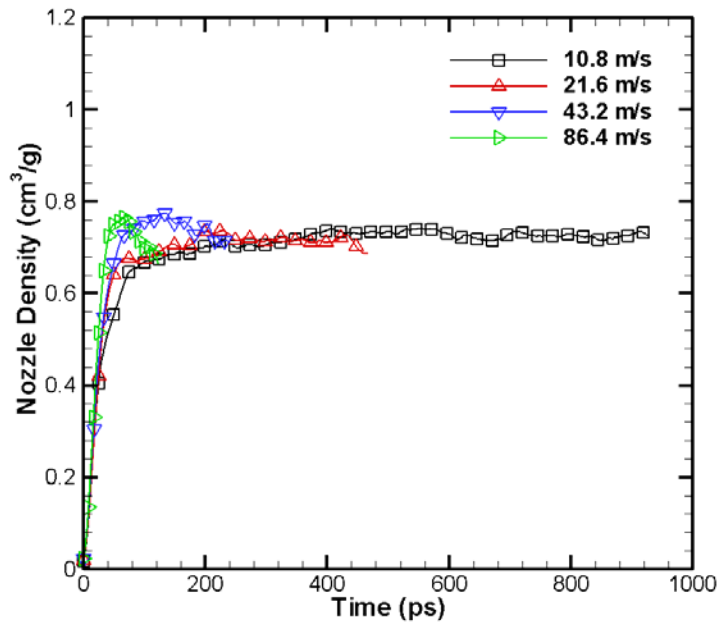


圖 8-24 不同擠出速度下，噴嘴內流體的密度變化

關於噴嘴內的流場情形，在下面將以速度分佈與溫度分佈來進行瞭解。

8.4.1 速度分佈

當活塞停止時，計算在 z 方向的噴嘴速度分佈。在 z 方向將噴嘴的區域切割為數個區塊(bin)，每個長條的尺寸為 0.4 nm ，粒子的平均流速就可以被決定。對於速度分佈，把噴嘴上的 z 方向座標尺度化在 1 與 -1 之間。圖 8-25 顯示為不同擠出速度下對噴嘴速度分佈的影響，其中速度分佈用二次多項式(second order polynomial)來曲線擬合(Curve fitting)。以下速度分佈有兩個很明顯的特徵。

(i) 在較低的速率 10.8 m/s，由於活塞提供給流體的動能不足，整個流體流動會受到金原子與 CH₂ groups 間的吸引力所強限制。因此，呈現柱塞流(plug flow)的特徵，具有均勻分佈。當擠出速率在 21.6 m/s 至 86.4 m/s 時，在噴嘴的流體的之中心部分受限於金原子吸引，其程度會比邊界小，中間的速度會比邊界快，結果，噴嘴的速度分佈會為 Poiseuille 流動之近似凸型的拋物曲線(Convex parabolic curve)。

(ii) 在噴嘴的邊界處會清楚發現有重要的邊界滑動速度產生。邊界滑動速度會強烈與擠出速率增加而增加。然而在奈米尺度下會有邊界滑動現象，因此在巨觀流體力學上的邊界不滑動假設是不可以被應用在奈米流體力學上。

在 Shrewsbury *et al.* [202] 的實驗上，DNA 通過一個微米尺度的平板噴嘴內的速度分佈，會有一個中間流場區域比較平坦的凸型的拋物曲線(Convex parabolic curve)。在 Fan *et al.* [215] 的 MD 結果中，Ar 流體通過一個奈米的噴嘴，其速度分佈為明顯的凸型拋物曲線，因此我們的結果在定性上與他們的發現比較，是一致的。

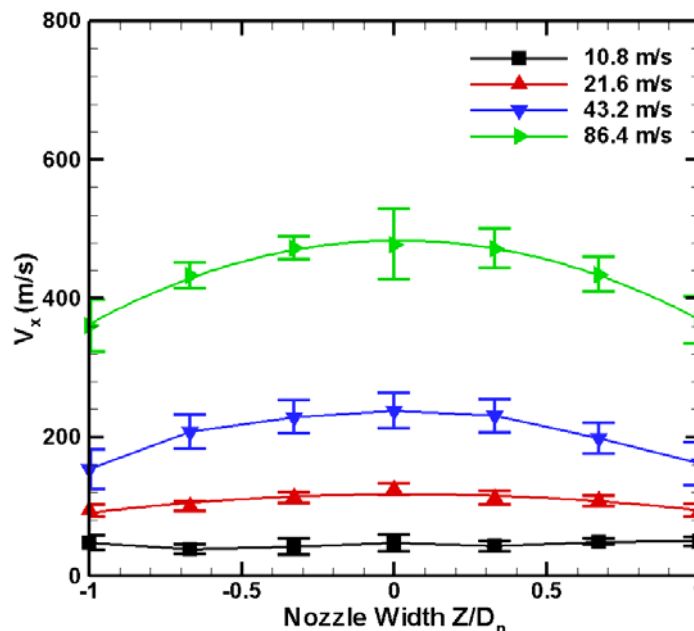


圖 8-25 不同擠出速率下，流體在噴嘴內的速度分佈

8.4.2 溫度分佈

在圖 8-26，對於溫度分佈也是用二次多項式來曲線擬合(Curve fitting)。在最低的擠出速度 10.8 m/s 下，溫度分佈是均勻分佈特徵與速度分佈相同。在大於擠出速度 10.8 m/s，為近似凹型的拋物曲線 (a approach of Concave parabolic curve)分佈。值得注意的是溫度分佈的形狀剛好與速度分佈上下相反的。因此，當擠出速度增加時，由均一(uniform)逐漸變化為凹型的拋物曲線 (Concave parabolic curve)分佈。

因此，由於流體獲得到摩擦熱之貢獻，在邊界處的流體會比噴嘴中間區域的溫度較高。在巨觀上觀念認為摩擦熱是流體與牆壁間的摩擦力造成。早在 Bowden 與 Tabor[222]的對摩擦力的研究上，已證實從微觀分子的角度來看，表面附著力(surface adhesion)是決定摩擦力的主要因素。因此，附著力是相當於 CH_2 粒子與金原子間的吸聚力。由圖 8-3 與圖 8-5 可觀察到，在牆壁與流體間的表面附著力是很強的。藉由 CH_2 粒子與金原子間的作用力，使流體會在邊界處獲得額外的動能。此外，隨擠出速度增加，噴嘴邊界處與噴嘴中間區域之間的溫度差距會越明顯。

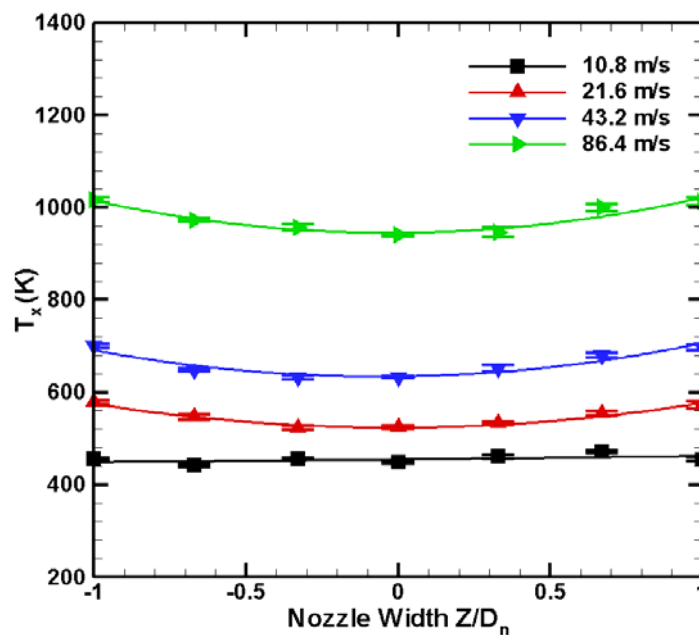


圖 8-26 不同擠出速度下，流體在噴嘴內的溫度分佈

8.5 噴嘴內剪切漸稀現象

本研究所設計的奈米擠出流動系統很類似於毛細管流變儀，因此我們也想要瞭解流體在噴嘴內為恆溫時，其表觀黏度與剪切率之關係。在下面我們會擴大擠出速度的範圍，進而得到邊界滑動速度，藉此再去評估表觀剪切率，同時也統計在噴嘴內的流體之平均剪應力。因此，我們可以去得到表觀黏度與剪切率之關係，期望有表現出第一牛頓高原與剪切減稀之特性。

8.5.1 速度分佈與邊界滑動速度

控制流體通過噴嘴時為恆溫 400 K，並且在一個寬廣的擠出速度範圍，10.3~691.2 m/s。相似於圖 8-25，可以得到不同擠出速度下之速度分佈，如圖 8-27 所示。

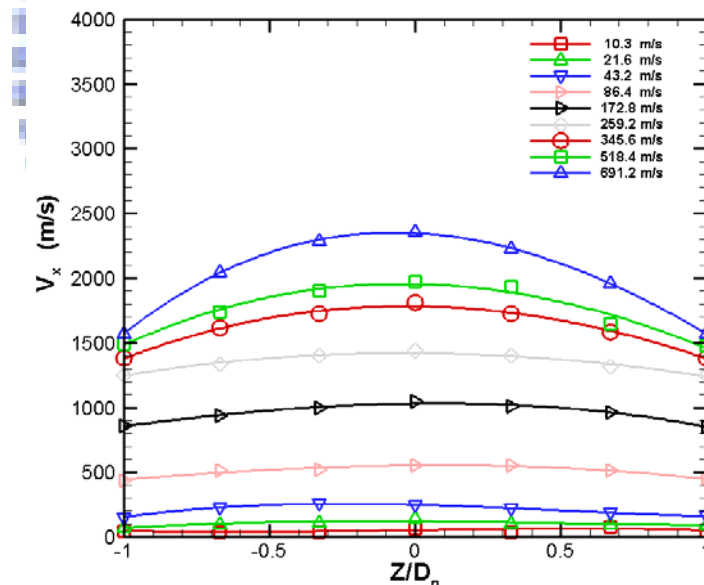


圖 8-27 不同擠出速度下，流體在噴嘴內為恆溫 400 K 下之速度分佈

在噴嘴的邊界處，清楚地發現邊界滑動速度會強烈與擠出速度而增加：在較低的速度 43.2 m/s，速度分佈呈現柱塞流的特徵，具有均勻分佈；當擠出速度於 43.2 與 259.2 m/s 之間時，為一個過渡區域，速度分佈開始轉變為近似凸型的拋物曲線；當達到 259.2 m/s 以上時，隨擠出速度增加，拋物曲線的形狀會非常的顯著。然而關於噴嘴

內邊界滑動速度與擠出速度關係，在圖 8-28 所示，可以很清楚看到擠出速度與噴嘴邊界滑動速度的關係上，會有兩個轉折點， V_{c1} 與 V_{c2} ，分別大約在 43.2 m/s 與 259.2 m/s 附近，這兩個轉折點之間，相當於一個過渡區域，換言之，在擠出速度小於 V_{c1} 時，噴嘴內的速度分不會呈現柱塞流，當擠出速度增加到 V_{c1} 與 V_{c2} 之間為一個柱塞流與拋物曲線速度分佈之過渡轉折區域。最後，達到高的擠出速度下，大於 V_{c2} 時，速度分佈會強烈地呈現為拋物曲線速度。

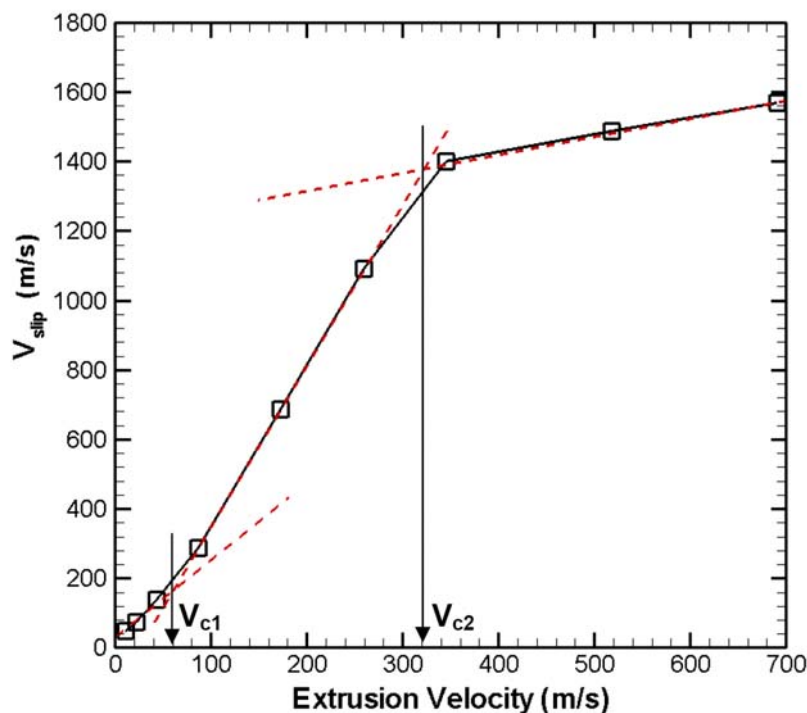


圖 8-28 恆溫 400 K 下，噴嘴內區域的邊界滑動速度對擠出速度之關係

8.5.2 黏度對剪切率之關係

進一步，我們去統計流體在噴嘴內的 xz 方向的平均剪切應力與擠出速度關係，如圖 8-29 所示，很訝異地，也可以很清楚看到會有兩個轉折點出現，也大約在 43.2 m/s 與 259.2 m/s 附近，並且大於 259.2 m/s 之後，平均剪切應力與擠出速度的變化率突然趨於緩和。這結果與圖 8-28 有點類似。利用邊界滑動速度 V_{slip} 可以評估出一個關於噴嘴內的滑動剪切率 (slip shear rate)，如下所示：

$$\dot{\gamma}_s = \frac{V_{slip}}{2h} \quad (8-3)$$

其中 h 為噴嘴的高度 2.68 nm。因此，我們可以得到滑動剪切率與擠出速度之關係，如圖 8-30 所示，大於 259.2 m/s 之後，表觀剪切率與擠出速度的變化率突然趨於緩和。最後，我們分別把圖 8-29 的平均剪切應力(mean shear stress) $\langle \tau_{zx} \rangle$ 與圖 8-30 的滑動剪切率 $\dot{\gamma}_s$ ，可以得到表觀黏度(apparent viscosity)為，

$$\eta_a = \frac{\langle \tau_{zx} \rangle}{\dot{\gamma}_s} \quad (8-4)$$

重新整理，得到在對數座標上，表觀黏度與滑動剪切率之關係，如圖 8-31 所示，可以發現到在噴嘴內的流體，這個關係在低剪切率下會呈現牛頓高原(Newtonian plateau)，且 zero-shear rate viscosity 為 1.995 mPa s。接下來，會通過一個臨界剪切率(critical shear rate)大約在 $1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ，之後會出現一個剪切減稀的斜率(slope of shear thinning)。這個結果是與一般巨觀流變實驗[70]很一致的。

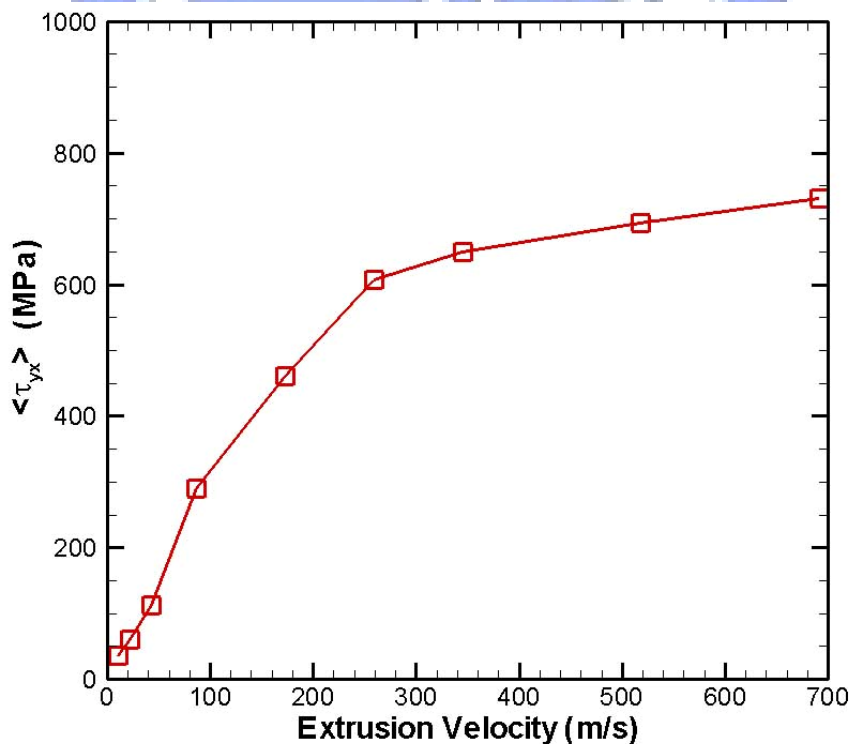


圖 8-29 恆溫 400 K 下，噴嘴內平均剪切應力對擠出速度之關係

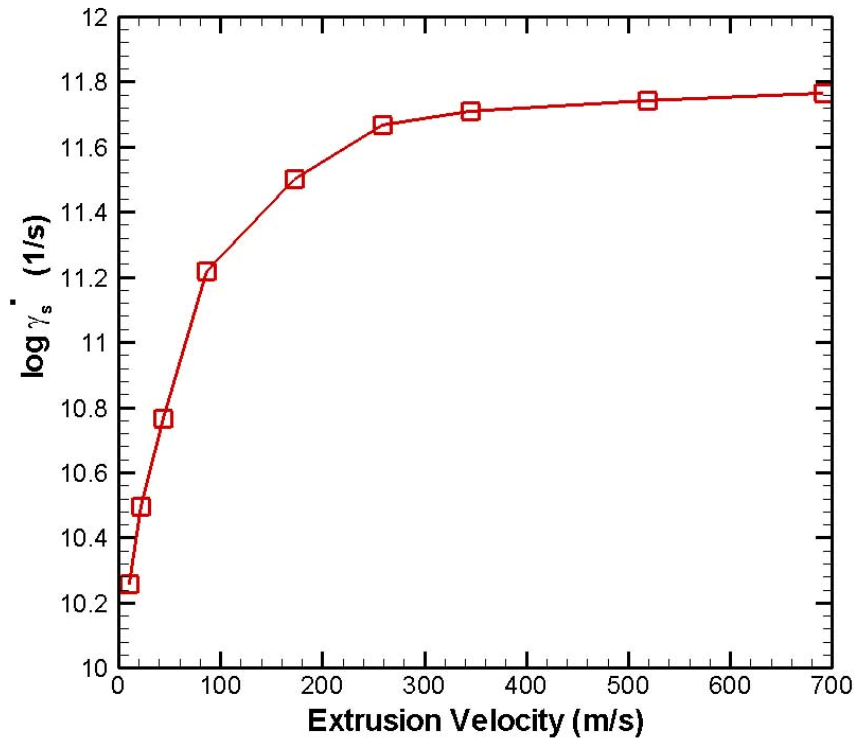


圖 8-30 恆溫 400 K 下，噴嘴內滑動剪切率與擠出速度之關係

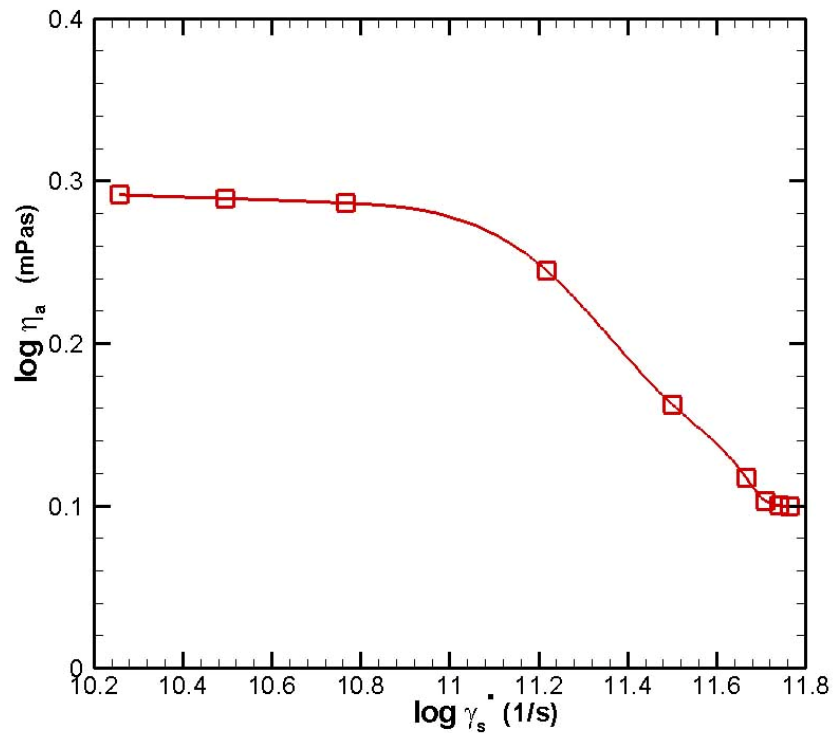


圖 8-31 恆溫 400 K 下，噴嘴內 xz 方向的表觀黏度對滑動剪切率之關係

第9章 結論

透過非平衡態分子動力學模擬，本研究已經成功地完成了三個基本的流變學之流場，包含有穩態剪切流動、簡諧震盪剪切流動以及奈米擠出流場。

第一，清楚地呈現液態 *n*-hexadecane 在穩態剪切流場，流變性質包含黏度、第一與第二正應力係數對剪切率關係受到溫度、壓力與密度之影響。也包含觀察到剪切漸稀與正向應力差等非牛頓行為之存在。在非平衡態熱力學上，發現剪切率小於 $1 \times 10^{11.0} \text{ s}^{-1}$ 時，非平衡態熱力學的狀態會很接近於平衡態的狀態，此外，剪切率大於 $1 \times 10^{11.0} \text{ s}^{-1}$ 時，其會有非線性的 shear dilatancy 行為產生。重要地，將黏度對剪切率以及熱力學狀態(壓力與密度)對剪切率可以正交化為特徵曲線，並且用 Cross model 方程式化。

對於 degree of shear dilatancy，在固定體積的 NEMD 系統，當密度增加時，其會明顯地減少。在固定壓力的 NEMD 系統，當溫度增加，degree of shear dilatancy 增加；相對地，當壓力增加，degree of shear dilatancy 減少。對於 degree of shear thinning 當溫度增加時，其會線性減少；相對地，當密度增加時，degree of shear thinning 會線性上升。另一方面，當壓力增加時，degree of shear thinning 也會上升，除此之外，在壓力大約 320 MPa 處會有轉折點產生。很訝異地，在定性上比較，我們發現到 degree of shear dilatancy 與 degree of shear thinning 會受到溫度，壓力或密度效應的變化趨勢，剛好是相反的。

第二，在簡諧震盪剪切流動上，證實 *n*-hexadecane 流體在應變震幅大約為 0.01 與 0.1 之間具有線性黏彈性。此外透過動力頻譜，可以分辨流體在不同溫度之下的相狀態，Solid-like、Liquid-like 與 Gel-like。值得注意地，鬆弛模數隨時間變化之曲線對於不同溫度之下，可以遵守 Time-temperature superposition 而得到在參考溫度下的特徵曲線，如此流體可以稱之為具有 Thermorheological simplicity。同

時 master curve 呈現了 Transition Zone 與 Terminal Zone，分別代表流體的黏彈性與黏性行為。有別於穩態剪切流場之研究，透過 time-temperature superposition 的 shift factor 與溫度數據上，找到 Arrhenius equation 的流動活化能 16.16 kJ/mol，是相當接近於實驗值 (16.0 kJ/mol)。此外，很顯然地， G' 與 G'' 都隨頻率增加而增加，但隨溫度增加而減少。對於流體的密度很明顯隨溫度增加而下降，並且幾乎不隨頻率變化。

第三，研究短鏈的聚乙烯流體 $[\text{CH}_2]_{50}$ 在奈米尺度擠出流動，觀察到有兩個重要的流動現象：

- (i) 在噴嘴表面上，很多分子鏈被吸附，在巨觀上相當於是表面潤濕(surface wetting)。
- (ii) 在噴嘴的出口附近，擠出物有明顯地膨脹現象，擠出物的半徑增加一般而言被稱之為模口膨脹(die swell)。

並且，擠出物膨脹比與噴嘴的表面潤濕程度會隨擠出速度增加而減少。對於分子鏈在流場的運動模式，可以總結以下三點：

- (i) 在儲存槽內，分子鏈逐漸地受活塞的移動而被壓縮。
- (ii) 分子鏈進入噴嘴內部，會受到強烈地拉伸作用影響。
- (iii) 分子鏈流出噴嘴口外時，立即地恢復至平衡的狀態。

利用分子鏈的平方迴旋半徑與末端末端向量之順向參數的量測，定可以量地分析分子鏈運動，並且與瞬照圖的觀察結果比較，是相當一致的。同時，仿真奈米尺度下的恆溫毛細管流變儀，可以預測到在噴嘴內表觀黏度與剪切率之關係上呈現第一牛頓高原以及剪切減稀之特徵。

最後，當研究的尺度達到分子程級時，過去藉由傳統連續體理論與模擬，其結果可能會是不確定的。本研究非平衡態已使用分子動力學模擬可以直接地完成模擬奈米尺度的流變學基本流場。在未來的研究方向，進一步朝向較長的或是具有支鏈以及官能基之高分子鏈，特別對於流變性質之影響，並且深入地以分子角度去瞭解巨觀的流變的實驗與理論，這是很重要的。

參考文獻

1. D. M. Heyes, "Shear thinning and thickening of the Lennard-Jones liquid," J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 **82**, 1365 (1986).
2. D. J. Evans and G. P. Morriss, "Shear thickening and turbulence in simple fluids," Phys. Rev. Lett. **56**, 2172 (1986).
3. A. Berker, S. Chynoweth, U. C. Klomp, and Y. Michopoulos, "Non-equilibrium molecular dynamics (NEMD) simulations and the rheological properties of liquid *n*-hexadecane," J. Chem. Soc., Faraday Trans. **88**, 1719 (1992).
4. P. J. Daivis, D. J. Evans, and G. P. Morriss, "Computer simulation study of the comparative rheology of branched and linear alkanes," J. Chem. Phys. **97**, 616 (1992).
5. S. Chynoweth and Y. Michopoulos, "An improved potential model for *n*-hexadecane molecular dynamics simulations under extreme condition," Mol. Phys. **81**, 133 (1994).
6. R. Khare, J. de Pablo, and A. Yethiraj, "Rheological, thermodynamic, and structural studies of linear and branched alkanes under shear," J. Chem. Phys. **107**, 6956 (1997).
7. L. I. Kioupis and E. J. Maginn, "Impact of molecular architecture on the high-pressure rheology of hydrocarbon fluids," J. Phys. Chem. B **104**, 7774 (2000).
8. J. D. Moore, S. T. Cui, H. D. Cochran, and P. T. Cummings, "Rheology of lubricant basestocks: A molecular dynamics study of C₃₀ isomers," J. Chem. Phys. **113**, 8833 (2000).

9. S. Bair, C. McCabe, and P. T. Cummings, "Comparison of nonequilibrium molecular dynamics with experimental measurements in the nonlinear shear-thinning regime," *Phys. Rev. Lett.* **88**, 058302 (2002).
10. C. McCabe, C. W. Manke, and P. T. Cummings, "Predicting the Newtonian viscosity of complex fluids from high strain rate molecular simulations," *J. Chem. Phys.* **116**, 3339 (2002).
11. Y. Yang, T. A. Pakkanen, and R. L. Rowley, "NEMD simulations of viscosity and viscosity index for lubricant-size model molecules," *Int. J. Thermophys.* **23**, 1441 (2002).
12. G. Pan and C. McCabe, "Prediction of viscosity for molecular fluids at experimentally accessible shear rates using the transient time correlation function formalism," *J. Chem. Phys.* **125**, 194527 (2006).
13. J. Petravie and J. Delhommelle, "Hydrogen bonding in ethanol under shear," *J. Chem. Phys.* **122**, 234509 (2005).
14. D. R. Wheeler and R. L. Rowley, "Shear viscosity of polar liquid mixtures via non-equilibrium molecular dynamics: water, methanol, and acetone," *Mol. Phys.* **94**, 555 (1998).
15. S. Balasubramanian, C. J. Mundy, and M. L. Klein, "Shear viscosity of polar fluids: Molecular dynamics calculations of water," *J. Chem. Phys.* **105**, 11190 (1996).
16. T. Aoyagi and M. Doi, "Molecular dynamics simulation of entangled polymers in shear flow," *Comput. Theor. Polym. Sci.* **10**, 317 (2000).
17. M. Kröger and S. Hess, "Rheological evidence for a dynamical crossover in polymer melts via nonequilibrium molecular dynamics," *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1128 (2000).
18. J. D. Moore, S. T. Cui, H. D. Cochran, and P. T. Cummings, "A

- molecular dynamics study of a short-chain polyethylene melt. I. Steady-state shear,” *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **93**, 83 (2000).
19. P. J. Daivis, M. L. Matin, and B. D. Todd, “Nonlinear shear and elongational rheology of model polymer melts by non-equilibrium molecular dynamics,” *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **111**, 1 (2003).
20. A. Jabbarzadeh, J. D. Atkinson, and R. I. Tanner, “Effect of molecular shape on rheological properties in molecular dynamics simulation of star, H, comb, and linear polymer melts,” *Macromolecules* **36**, 5020 (2003).
21. J. T. Bosko, B. D. Todd, and R. J. Sadus, “Viscoelastic properties of dendrimers in the melt from nonequilibrium molecular dynamics,” *J. Chem. Phys.* **121**, 12050 (2004).
22. J. M. Kim, D. J. Keffer, M. Kröger, and B. J. Edwards, “Rheological and entanglement characteristics of linear-chain polyethylene liquids in planar Couette and planar elongational flows,” *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **152** 168 (2008).
23. N. Galamba, C. A. Nieto de Castro, and J. F. Ely, “Shear viscosity of molten alkali halides from equilibrium and nonequilibrium molecular-dynamics simulations,” *J. Chem. Phys.* **122**, 224501 (2005).
24. L. I. Kioupis and E. J. Maginn, “Rheology, dynamics, and structure of hydrocarbon blends: a molecular dynamics study of *n*-hexane/*n*-hexadecane mixtures,” *Chem. Eng. J.* **74**, 129 (1999).
25. Y.-R. Jeng, C.-C. Chen, and S.-H. Shyu, “Concentration effects on lubrication rheology for polymer solution in molecularly thin film using molecular dynamics,” *J. Appl. Phys.* **95**, 8450 (2004).
26. H. Zhang and J. F. Ely, “AUA model NEMD and EMD simulations of the shear viscosity of alkane and alcohol systems,” *Fluid Phase Equilib.*

217, 111 (2004).

27. J. T. Bosko, B. D. Todd, and R. J. Sadus, "Molecular simulation of dendrimers and their mixtures under shear: Comparison of isothermal-isobaric (NPT) and isothermal-isochoric (NVT) ensemble systems," J. Chem. Phys. **123**, 034905 (2005).

28. T. Kairn, P. J. Daivis, I. Ivanov, and S. N. Bhattacharya, "Molecular-dynamics simulation of model polymer nanocomposite rheology and comparison with experiment," J. Chem. Phys. **123**, 194905 (2005).

29. ANSYS, Inc., Retrieved Dec. 15, 2008, available from <<http://www.ansys.com/>>.

30. FLUENT, Inc., Retrieved Dec. 15, 2008, available from <<http://www.fluent.com/>>.

31. Gaussian, Inc., Retrieved Dec. 15, 2008, available from <<http://www.gaussian.com/>>.

32. Accelrys Software Inc., Retrieved Dec. 15, 2008, available from <<http://accelrys.com/>>.

33. NASA Langley Research Center, Retrieved Dec. 15, 2008, available from <<http://www.nasa.gov/centers/langley/home/index.html>>.

34. J. H. Irving and J. G. Kirkwood, "The statistical mechanics of transport processes. IV. The equation of hydrodynamics," J. Chem. Phys. **18**, 817 (1950).

35. B. J. Alder and T. E. Wainwright, "Phase transition for a hard sphere system," J. Chem. Phys. **27**, 1208 (1957).

36. B. J. Alder and T. E. Wainwright, "Studies in molecular dynamics. I.

- General method,” *J. Chem. Phys.* **31**, 459 (1959).
37. A. Rahman, “Correlations in the motion of atoms in liquid argon,” *Phys. Rev.* **136**, 405 (1964).
38. A. Rahman and F. H. Stillinger, “Improved simulation of liquid water by molecular dynamics,” *J. Chem. Phys.* **60**, 1545 (1974).
39. J. Koplik and J. R. Banavar, “Molecular dynamics of interface rupture,” *Phys. Fluids* **5**, 521 (1993).
40. S. Kawano, “Molecular dynamics of rupture phenomena in a liquid thread,” *Phys. Rev. E* **58**, 4468 (1998).
41. D. Rigby and R. J. Roe, “Molecular dynamics simulation of polymer liquid and glass. I. Glass transition,” *J. Chem. Phys.* **87**, 7285 (1987).
42. D. Rigby and R. J. Roe, “Molecular dynamics simulation of polymer liquid and glass. II. Short range order and orientation correlation,” *J. Chem. Phys.* **89**, 5280 (1988).
43. D. Rigby and R. J. Roe, “Molecular Dynamics Simulation of Polymer Liquid and Glass. III. Chain Conformation,” *Macromolecules* **22**, 2259 (1989).
44. D. Rigby and R. J. Roe, “Molecular Dynamics Simulation of Polymer Liquid and Glass. IV Free-Volume Distribution,” *Macromolecules* **23**, 5312 (1990).
45. S. Fujiwara and T. Sato, “Molecular dynamics simulations of structural formation of a single polymer chain: Bond-orientational order and conformational defects,” *J. Chem. Phys.* **107**, 613 (1997).
46. S. Fujiwara and T. Sato, “Molecular dynamics simulation of structure formation of short chain molecules,” *J. Chem. Phys.* **110**, 9757 (1999).

-
47. A. Koyama, T. Yamamoto, K. Fukao, and Y. Miyamoto, "Molecular dynamics simulation of polymer crystallization from an oriented amorphous state," *Phys. Rev. E* **65**, 050801 (2002).
48. D. A. C. Beck, V. Daggett, D. A. C. Beck, and V. Daggett, "Methods for molecular dynamics simulations of protein folding/unfolding in solution," *Methods*, 112 (2004).
49. J. Koplik, J. R. Banavar, and J. F. Willemsen, "Molecular Dynamics of Poiseuille Flow and Moving Contact Lines," *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1282 (1988).
50. J. Koplik, J. R. Banavar, and J. F. Willemsen, "Molecular Dynamics of Fluid Flow at Solid Surface," *Phys. Fluids A* **1**, 781 (1989).
51. J. Koplik and J. F. Banavar, "Corner Flow in the Sliding Plate Problem," *Phys. Fluids* **7**, 3118 (1995).
52. P. A. Thompson and S. M. Troian, "A general boundary condition for liquid flow at solid surfaces," *Nature (London)* **389**, 360 (1997).
53. A. Jabbarzadeh, J. D. Atkinson, and R. I. Tanner, "Nanorheology of molecularly thin films of *n*-hexadecane in Couette shear flow by molecular dynamics simulation," *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **77**, 53 (1998).
54. A. Jabbarzadeh, J. D. Atkinson, and R. I. Tanner, "Wall slip in the molecular dynamics simulation of thin films of hexadecane," *J. Chem. Phys.* **110**, 2612 (1999).
55. A. Jabbarzadeh, J. D. Atkinson, and R. I. Tanner, "Effect of the wall roughness on slip and rheological properties of hexadecane in molecular dynamics simulation of Couette shear flow between two sinusoidal walls," *Phys. Rev. E* **61**, 690 (2000).
-

56. A. Jabbarzadeh, J. D. Atkinson, and R. I. Tanner, "The effect of branching on slip and rheological properties of lubricants in molecular dynamics simulation of Couette shear flow," *Tribol. Int.* **35**, 35 (2002).
57. J. D. Moore, S. T. Cui, H. D. Cochran, and P. T. Cummings, "A molecular dynamics study of a short-chain polyethylene melt. II. Transient response upon onset of shear," *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **93**, 101 (2000).
58. J. Koplik and J. R. Banavar, "Reentrant corner flows of Newtonian and non-Newtonian fluids," *J. Rheol.* **41**, 787 (1997).
59. X.-J. Fan, N. Phan-Thien, N. T. Yong, and X. Diao, "Molecular dynamics simulation of a liquid in a complex nano channel flow," *Phys. Fluids* **14**, 1146 (2002).
60. M. Moseler and U. Landman, "Formation, stability, and breakup of nanojets," *Science* **289**, 1165 (2000).
61. W. Kang and U. Landman, "Universality crossover of the pinch-off shape profiles of collapsing liquid nanobridges in vacuum and gaseous environments," *Phys. Rev. Lett.* **98**, 064504 (2007).
62. S. Murad and I. K. Puri, "Nanoscale Jet Collision and Mixing Dynamics," *Nano Lett.* **7**, 707 (2007).
63. Nanorex, Retrieved Dec. 15, 2008, available from <http://www.nanoengineer-1.com/content/>.
64. J. N. Israelachvili, P. M. Mcguiggan, and A. M. Homola, "Dynamic properties of molecularly thin liquid films," *Science* **240**, 189 (1988).
65. B. Bhushan, J. N. Israelachvili, and U. Landman, "Nanotribology: Friction, wear and lubrication at the atomic scale," *Nature (London)* **374**, 607 (1995).

-
66. G. Carson, H.-W. Hu, and S. Granick, "Molecular tribology of fluid lubrication: Shear thinning," *Tribol. Trans.* **3**, 405 (1992).
67. M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquid* (Clarendon Press, Oxford, 1989)
68. S. T. Cui, P. T. Cummings, and H. D. Cochran, "The calculation of viscosity of liquid *n*-decane and *n*-hexadecane by the Green-Kubo method," *Mol. Phys.* **93**, 117 (1998).
69. J. J. Erpenbeck, "Shear viscosity of the Lennard-Jones fluid near the triple point: Green-Kubo results," *Phys. Rev. A* **38**, 6255 (1988).
70. R. B. Bird, R. C. Armstrong, and O. Hassager, *Fluid Mechanics, Vol. 1, Dynamics of Polymeric Liquids*, 2nd ed. (Wiley-Interscience, New York, 1987)
71. R. I. Tanner, *Engineering Rheology* (Oxford University Press, New York, 1989)
72. R. Edberg, G. P. Morriss, and D. J. Evans, "Rheology of *n*-alkanes by nonequilibrium molecular dynamics," *J. Chem. Phys.* **86**, 4555 (1986).
73. D. J. Evans and G. P. Morriss, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids* (Academic, London, 1990)
74. B. D. Todd and P. J. Daivis, "Homogenous non-equilibrium molecular dynamics simulation of viscous: Techniques and applications," *Mol. Simul.* **33**, 189 (2007).
75. D. J. Evans, G. P. Morriss, and L. M. Hood, "On the number dependence of viscosity in three dimensional fluids," *Mol. Phys.* **68**, 637 (1989).
76. B. Busic, J. Koplik, and J. R. Banavar, "Molecular dynamics
-

simulation of liquid bridge extensional flows,” *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **109**, 51 (2003).

77. J. G. H. Cifre, S. Hess, and M. Kröger, “Linear Viscoelastic Behavior of Unentangled Polymer Melts via Non-Equilibrium Molecular Dynamics,” *Macromolecular Theory and Simulations* **13**, 748 (2004).

78. S. Chynoweth, R. C. Coy, and Y. Michopoulos, “Simulated non-Newtonian lubricant behaviour under extreme conditions,” *Proc. Inst. Mech. Eng., Part J: J. Eng. Tribol.* **209**, 243 (1995).

79. L. M. Hood, D. J. Evans, and H. J. M. Hanley, “Properties of a soft-sphere liquid from non-Newtonian molecular dynamics,” *J. Stat. Phys.* **57**, 729 (1989).

80. M. Kröger, W. Loose, and S. Hess, “Rheology and structural changes of polymer melts via nonequilibrium molecular dynamics,” *J. Rheol.* **37**, 1057 (1993).

81. P. J. Daivis and D. J. Evans, “Comparison of constant pressure and constant volume nonequilibrium simulations of sheared model decane,” *J. Chem. Phys.* **100**, 541 (1994).

82. C. J. Mundy, J. I. Siepmann, and M. L. Klein, “Decane under shear: A molecular dynamics study using reversible NVT-SLLOD and NPT-SLLOD algorithms,” *J. Chem. Phys.* **103**, 10193 (1995).

83. Z. Xu, J. J. de Pablo, and S. Kim, “Transport properties of polymer melts from nonequilibrium molecular dynamics,” *J. Chem. Phys.* **102**, 5836 (1995).

84. J. Delhommelle and D. J. Evans, “Comparison of thermostating mechanisms in NVT and NPT simulations of decane under shear,” *J. Chem. Phys.* **115**, 43 (2001).

85. P. Padilla and S. Toxvaerd, "Fluid *n*-decane undergoing planar Couette flow," J. Chem. Phys. **97**, 7687 (1992).
86. S. T. Cui, P. T. Cummings, and H. D. Cochran, "Multiple time step nonequilibrium molecular dynamics simulation of the rheological properties of liquid *n*-decane," J. Chem. Phys. **104**, 255 (1996).
87. S. T. Cui, S. A. Gupta, P. T. Cummings, and H. D. Cochran, "Molecular dynamics simulations of the rheology of normal decane, hexadecane, and tetracosane," J. Chem. Phys. **105**, 1214 (1996).
88. C. McCabe, S. Cui, P. T. Cummings, P. A. Gordon, and R. B. Saeger, "Examining the rheology of 9-octylheptadecane to giga-pascal pressures," J. Chem. Phys. **114**, 1887 (2001).
89. T. Aoyagia and M. Doi, "Molecular dynamics simulation of entangled polymers in shear flow," Comput. Theor. Polymer Sci. **10**, 317 (2000).
90. V. K. Gupta, R. Sureshkumar, and B. Khomami, "Polymer chain dynamics in Newtonian and viscoelastic turbulent channel flows," Phys. Fluids **16**, 1546 (2004).
91. M. Doi and S. F. M. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics* (Clarendon, Oxford, 1986)
92. Y.-H. Lin, *Polymer Viscoelasticity* (World Scientific, London, 2003)
93. H. A. Barnes, J. F. Hutton, and K. Walters, *An Introduction to Rheology* (Elsevier, New York, 1989)
94. J.-C. Wang and K. A. Fichthorn, "Achieving constant pressure in molecular-dynamics simulations with constraint methods," J. Chem. Phys. **109**, 10138 (1998).
95. R. B. Bird, R. C. Armstrong, and O. Hassager, *Kinetic Theory, Vol. 2*,

Dynamics of Polymeric Liquids, 2nd ed. (Wiley-Interscience, New York, 1987)

96. M. T. Shaw and W. J. MacKnight, *Introduction to Polymer Viscoelasticity*, 3rd ed. (Wiley-Interscience, Hoboken, 2005)

97. R. C. Coy, "Practical applications of lubrication models in engines," *Tribol. Int.* **31**, 563 (1998).

98. J. P. Ryckaert and A. Bellemans, "Molecular dynamics of liquid *n*-butane near its boiling point," *Chem. Phys. Lett.* **30**, 123 (1975).

99. D. N. J. White and M. J. Bovill, "Molecular mechanics calculation on alkanes and non-conjugated alkenes," *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2**, 1610 (1977).

100. H.-C. Tseng, J.-S. Wu, and R.-Y. Chang, "Molecular dynamics simulation of short-chain polyethylene in nano-constriction flow behavior," *Phys. Fluids* (submitted).

101. J. I. Siepmann, S. Karaborni, and B. Smit, "Simulating the critical behaviour of complex fluids," *Nature (London)* **365**, 330 (1993).

102. M. G. Martin and J. I. Siepmann, "Transferable potentials for phase equilibria. 1. United-atom description of *n*-alkanes," *J. Phys. Chem. B* **102**, 2569 (1998).

103. W. L. Jorgensen, J. D. Madura, and C. J. Swenson, "Optimized intermolecular potential functions for liquid hydrocarbons," *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 6638 (1984).

104. T. Halicioglu and G. M. Pound, "Calculation of potential energy parameters from crystalline state properties," *Phys. Stat. Sol. A* **30**, 619 (1975).

105. R. C. Lincoln, K. M. Koliwad, and P. B. Ghate, "Morse-potential evaluation of second- and third-order elastic constants of some cubic metals," *Phys. Rev.* **157**, 463 (1967).
106. P. G. Flahive and W. R. Graham, "Pair potential calculations of single atom self-diffusion activation energies," *Surf. Sci.* **91**, 449 (1980).
107. F. Cleri and V. Rosato, "Tight-binding potentials for transition metals and alloys," *Physical Review B* **48**, 22 (1993).
108. K. J. Tupper and D. W. Brenner, "Compression-Induced Structural Transition in a Self-Assembled Monolayer," *Langmuir* **10**, 2335 (1994).
109. J. M. Haile, *Molecular Dynamics Simulation*, 2nd ed. (Wiley-Interscience, New York, 1997)
110. A. W. Lees and S. F. Edwards, "The computer study of transport processes under extreme conditions," *J. Phys. C* **5**, 1921 (1972).
111. D. Macgowan and D. M. Heyes, "Large timesteps in molecular dynamics simulation," *Mol. Simul.* **1**, 277 (1988).
112. W. G. Hoover, D. J. Evans, R. B. Hickman, A. J. C. Ladd, W. T. Ashurst, and B. Moran, "Lennard-Jones triple-point bulk and shear viscosities. Green-Kubo theory, Hamiltonian mechanics, and nonequilibrium molecular dynamics Hamiltonian mechanics, and nonequilibrium molecular dynamics," *Phys. Rev. A* **22**, 1690 (1980).
113. D. J. Evans and G. P. Morriss, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids* (Cambridge University Press, Cambridge, 2008)
114. S. Chynoweth, U. C. Klomp, and L. E. Scales, "Simulation of organic liquids using pseudo-pairwise interatomic forces on a toroidal transputer array," *Comput. Phys. Commun.* **62**, 297 (1991).

115. W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing*, 3rd ed. (Cambridge University Press, New York, 2007)
116. J. E. Carpenter, "Computation of pressure components due to Class II force fields," *J. Comput. Chem.* **23**, 667 (2002).
117. J. M. Dealy and K. F. Wissbrun, *Melt Rheology and its Role in Plastics Processing* (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999)
118. J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd ed. (Wiley-Interscience, New York, 1980)
119. H. W. Horn, W. C. Swope, J. W. Piter, J. D. Madura, T. J. Dick, G. L. Hura, and T. Head-Gordon, "Development of an improved four-site water model for biomolecular simulations: TIP4P-Ew," *J. Chem. Phys.* **120**, 9665 (2004).
120. ASME Research Committee on Lubrication, *Pressure-Viscosity Report*, (American Society of Mechanical Engineers, New York, 1953), Vol. II.
121. C. C. Liew, H. Inomata, and K. Arai, "Flexible molecular models for molecular dynamics study of near and supercritical water," *Fluid Phase Equilib.* **144**, 287 (1998).
122. J. López-Lemus, M. Romero-Bastida, T. A. Darden, and J. Alejandre, "Liquid-vapour equilibrium of *n*-alkanes using interface simulations," *Mol. Phys.* **104**, 2413 (2006).
123. E. W. Lemmon, M. O. McLinden, and D. G. Friend, *NIST Chemistry WebBook*, edited by P. J. Linstrom and W. G. Mallard (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 2005) (<http://webbook.nist.gov>).

124. S. K. Nath, F. A. Escobedo, and J. J. de Pablo, "On the simulation of vapor liquid equilibria for alkanes," *J. Chem. Phys.* **108**, 9905 (1998).
125. J. Chang and S. I. Sandler, "Interatomic Lennard-Jones potentials of linear and branched alkanes calibrated by Gibbs ensemble simulations for vapor-liquid equilibria," *J. Chem. Phys.* **121**, 7474 (2004).
126. M. J. Anselme, M. Gude, and A. S. Teja, "The critical temperatures and densities of the *n*-alkanes from pentane to octadecane," *Fluid Phase Equilib.* **57**, 317 (1990).
127. P. E. Rouse, "A theory of linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers," *J. Chem. Phys.* **21**, 1272 (1953).
128. Q. Guo, P. S. Chung, H. Chen, and M. S. Jhon, "Molecular rheology of perfluoropolyether lubricant via nonequilibrium molecular dynamics simulation," *J. Appl. Phys.* **99**, 08N105 (2006).
129. S. H. Lee and T. Chang, "Viscosity and diffusion constants calculation of *n*-alkanes by molecular dynamics simulations," *Bull. Korean Chem. Soc.* **24**, 1590 (2003).
130. R. C. Dorrance, T. F. Hunter, and J. Philp, "Absorption and emission studies of solubilisation in micelles. Part 3: Fluorescence polarization of solubilisates in cationic micelles," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **73**, 89 (1977).
131. B. Maxwell and A. Jung, "Hydrostatic pressure effect on polymer melt viscosity," *Mod. Plast.* **35**, 174 (1957).
132. R. Edberg, G. P. Morriss, and D. J. Evans, "Rheology of *n*-alkanes by nonequilibrium molecular dynamics," *J. Chem. Phys.* **86**, 4555 (1987).
133. D. J. Evans, "Rheological properties of simple fluids by computer simulation," *Phys. Rev. A* **23**, 1988 (1981).

134. J. Ge, G. Marcelli, B. D. Todd, and R. J. Sadus, “Energy and pressure of shearing fluids at different state points,” *Phys. Rev. E* **64**, 021201 (2001).
135. J. H. R. Clarke and D. Brown, “The rheological properties of liquids composed of flexible chain molecules: A molecular dynamics computer simulation study,” *J. Chem. Phys.* **86**, 1542 (1987).
136. G. P. Morriss, P. J. Daivis, and D. J. Evans, “The rheology of *n* alkanes: Decane and eicosane,” *J. Chem. Phys.* **94**, 7420 (1991).
137. H.-C. Tseng, J.-S. Wu, and R.-Y. Chang, “Shear thinning and shear dilatancy of liquid *n*-hexadecane via equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics simulations: Temperature, pressure, and density effects,” *J. Chem. Phys.* **129**, 014502 (2008).
138. B. Z. Dlugogorski, M. Grmela, and P. J. Carreau, “Viscometric functions for FENE and generalized Lennard-Jones dumbbell liquid in Couette flow: Molecular dynamics study,” *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **48**, 303 (1993).
139. O. Reynolds, “On the dilatancy of media composed of rigid particles in contact, with experimental illustrations,” *Philos. Mag.* **20**, 469 (1885).
140. M. Reiner and G. W. Scott Blair, “Chapter 9,” in *Rheology: Theory and Applications*, edited by F. R. Eirich (Kluwer Academic Publishers, New York, 1967), pp. 461.
141. D. J. Evans, “Rheology and thermodynamics from nonequilibrium molecular dynamics,” *Int. J. Thermophys.* **7**, 573 (1986).
142. P. A. Thompson and G. S. Grest, “Granular flow: Friction and the dilatancy transition,” *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1751 (1991).
143. C. Baig, B. J. Edwards, D. J. Keffer, H. D. Cochran, and V. A.

Harmandaris, “Rheological and structural studies of linear polyethylene melts under planar elongational flow using nonequilibrium molecular dynamics simulations,” *J. Phys. Chem.* **124**, 084902 (2006).

144. K. Kawasaki and J. D. Gunton, “Theory of nonlinear transport processes: Nonlinear shear viscosity and normal stress effects,” *Phys. Rev. A* **8**, 2048 (1973).

145. D. A. McQuarrie, *Physical chemistry : a molecular approach* (University Science Books, Sausalito, 1997)

146. Y. Tsuchiya, H. Hasegawa, and T. Iwatsubo, “Prediction of the melting point of n-alkanes using the molecular dynamics method,” *J. Chem. Phys.* **114**, 2484 (2001).

147. T. M. Reed and K. E. Gubbins, *Applied Statistical Mechanics: Thermodynamic and Transport Properties of Fluids* (McGraw-Hill, Boston, 1973)

148. D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics* (University Science Books, Sausalito, 2000)

149. E. Matteoli and G. A. Mansoori, “A simple expression for radial distribution functions of pure fluids and mixtures,” *J. Chem. Phys.* **103**, 4672 (1995).

150. G. Marcelli, B. D. Todd, and R. J. Sadus, “Analytic dependence of the pressure and energy of an atomic fluid under shear,” *Phys. Rev. E* **63**, 021204 (2001).

151. L. Verlet, “Computer “Experiments” on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules,” *Phys. Rev.* **165**, 201 (1967).

152. R. G. Larson, *The Structure and Rheology of Complex Fluids*

(Oxford University Press, New York, 1999)

153. C. W. Macosko, *Rheology: Principles, Measurements, and Applications* (VCH Publishers, New York, 1994)

154. K. Hyun, S. H. Kim, K. H. Ahn, and S. J. Lee, "Large amplitude oscillatory shear as a way to classify the complex fluids," *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **107**, 51 (2002).

155. R. G. Larson, *Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions* (Butterworths, Boston, 1988)

156. Y.-H. Lin, "Glass transition-related thermorheological complexity in polystyrene melts," *J. Phys., Condes. Matter* **19**, 466101 (2007).

157. F. Schwarzl and A. J. Staverman, "Time-temperature dependence of linear viscoelastic behavior," *J. Appl. Phys.* **23**, 838 (1952).

158. M. L. Matin, P. J. Daivis, and B. D. Todd, "Comparison of planar shear flow and planar elongational flow for systems of small molecules," *J. Chem. Phys.* **113**, 9122 (2000).

159. D. J. Evans, "The frequency dependent shear viscosity of methane," *Mol. Phys.* **37**, 1745 (1979).

160. H. Komatsugawa and S. Nosé, "Nonequilibrium phase diagram of a polydisperse system: A molecular dynamics study," *J. Chem. Phys.* **112**, 11058 (2000).

161. A. S. Ziarani and A. A. Mohamad, "A molecular dynamics study of perturbed Poiseuille flow in a nanochannel," *Microfluid Nanofluid* **2**, 12 (2005).

162. J. S. Hansen and J. T. Ottesen, "Molecular dynamics simulations of oscillatory flows in microfluidic channels," *Microfluid Nanofluid* **2**, 301

(2006).

163. C. Le Goff, P. Ben-Abdallah, G. Domingues, and A. O. El Moctar, "Enhanced thermal conductivity in nanofluids under the action of oscillating force fields," *J. Nanopart. Res.* **10**, 1115 (2008).

164. B. D. Todd and P. J. Daivis, "Elongational viscosities from nonequilibrium molecular dynamics simulations of oscillatory elongational flow," *J. Chem. Phys.* **107**, 1617 (1997).

165. D. J. Klingenberg, "Simulation of the dynamic oscillatory response of electrorheological suspensions: Demonstration of a relaxation mechanism," *J. Rheol.* **37**, 199 (1993).

166. R. Khare, J. J. de Pablo, and A. Yethiraj, "Molecular simulation and continuum mechanics investigation of viscoelastic properties of fluids confined to molecularly thin films," *J. Chem. Phys.* **114**, 7593 (2001).

167. K. Yoshimoto, T. S. Jain, P. F. Nealey, and J. J. de Pablo, "Local dynamic mechanical properties in model free-standing polymer thin films," *J. Chem. Phys.* **205**, 144712 (2005).

168. Q. Guo and M. S. Jhon, "The viscoelastic behavior of perfluoropolyether lubricants," *IEEE Trans. Magn.* **42**, 2540 (2006).

169. M. Vladkov and J.-L. Barrat, "Linear and nonlinear viscoelasticity of a model unentangled polymer melt: molecular dynamics and rouse modes analysis," *Macromol. Theory Simul.* **15**, 252 (2006).

170. G. Raos, M. Moreno, and S. Elli, "Computational experiments on filled rubber viscoelasticity: What is the role of particle-particle interactions?," *Macromolecules* **39**, 6744 (2006).

171. Y.-G. Tao, I. O. Götze, and G. Gompper, "Multi-particle collision dynamics modeling of viscoelastic fluids," *J. Chem. Phys.* **128**, 144902

(2008).

172. I. Borzsák and P. T. Cummings, “Electrofreezing of water in molecular dynamics simulation accelerated by oscillatory shear,” *Phys. Rev. E* **56**, R6279 (1997).

173. Y.-L. Chen, M. D. Graham, J. J. de Pablo, K. Jo, and D. C. Schwartz, “DNA molecules in microfluidic oscillatory flow,” *Macromolecules* **38**, 6680 (2005).

174. F. Ding, A. J. Giacomin, R. B. Bird, and C.-B. Kweon, “Viscous dissipation with fluid inertia in oscillatory shear flow,” *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **86**, 359 (1999).

175. C. A. Solunov and C. S. Ponevsky, “Thermostimulated depolarization currents in thermorheologically simple materials,” *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **15**, 969 (1977).

176. P. Wood-Adams and S. Costeux, “Thermorheological behavior of polyethylene: Effects of microstructure and long chain branching,” *Macromolecules* **34**, 6281 (2001).

177. K. Hyun, J. G. Nam, M. Wilhelm, K. H. Ahn, and S. J. Lee, “Nonlinear response of complex fluids under LAOS (large amplitude oscillatory shear) flow,” *Korea-Aust. Rheol. J.* **15**, 97 (2003).

178. J. G. Oakley, A. J. Giacomin, and J. A. Yosick, “Molecular Origins of Nonlinear Viscoelasticity,” *Mikrochim. Acta* **130**, 1 (1998).

179. R. S. Jeyaseelan and A. J. Giacomin, “Network theory for polymer solutions in large amplitude oscillatory shear,” *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **148** 24 (2008).

180. S. Tariq, A. J. Giacomin, and S. Gunasekaran, “Nonlinear viscoelasticity of cheese,” *Biorheology* **35**, 171 (1998).

-
181. L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, 2nd ed. (Wiley-Interscience, New York, 1992)
182. N. Phan-Thien, *Understanding Viscoelasticity* (Springer Science, Berlin, 2002)
183. H. Komatsugawa and S. Nosé, “Nonequilibrium molecular dynamics simulations of oscillatory sliding motion in a colloidal suspension system,” *Phys. Rev. E* **51**, 5944 (1995).
184. Z. Wang, Z. Liny, and R. Tao, “Structure and viscoelasticity of an electrorheological fluid in oscillatory shear: computer simulation investigation,” *J. Phys. D* **30**, 1265 (1997).
185. J. G. Jeon and G. A. Voth, “The dynamic stress responses to area change in planar lipid bilayer membranes,” *Biophys. J.* **88**, 1104 (2005).
186. I.-K. Yang, P.-J. Wang, and P.-H. Tsai, “Rheological investigation of microphase separation transition of polyurethane elastomer,” *J. Appl. Polym. Sci.* **103**, 2107 (2007).
187. H.-C. Tseng, J.-S. Wu, and R.-Y. Chang, *J. Chem. Phys.* (submitted).
188. E. T. J. Klompen and L. E. Govaert, “Nonlinear viscoelastic behaviour of thermorheologically complex materials,” *Mech. Time-Depend. Mater.* **3**, 49 (1999).
189. H.-C. Tseng, J.-S. Wu, and R.-Y. Chang, *J. Chem. Phys.* (submitted).
190. F. A. Morrison, *Understanding Rheology* (Oxford University Press, New York, 2001)
191. K. Foteinopoulou, N. C. Karayiannis, and V. G. Mavrantzas,

- “Primitive path identification and entanglement statistics in polymer melts: Results from direct topological analysis on atomistic polyethylene models,” *Macromolecules* **39**, 4207 (2006).
192. F. Ding and A. J. Giacomin, “Die Lines in Plastics Extrusion: Film Blowing Experiments and Numerical Simulation,” *Polym. Eng. Sci.* **44**, 1811 (2004).
193. W. W. Graessley, S. D. Glasscock, and R. L. Crawley, “Die Swell in Molten Polymers,” *J. Rheol.* **14**, 519 (1970).
194. R. I. Tanner, “A Theory of Die-Swell,” *J. Poly. Sci. Pt A-2 Poly. Phys.* **8**, 2067 (1970).
195. R. I. Tanner, “A New Inelastic Theory of Extrusion Swell,” *J. Non-Newton Fluid Mech.* **6**, 289 (1980).
196. C.-T. Han, C.-C. Tsai, T.-A. Yu, and T.-J. Liu, “A Finite Difference Technique for Solving the Newtonian Jet Swell Problem,” *Int. J. Numer. Methods Fluids* **15**, 773 (1992).
197. X.-L. Luo and R. I. Tanner, “Finite element simulation of long and short circular die extrusion experiments using integral models,” *Int. J. Numer. Methods Eng.* **25**, 9 (1988).
198. J. Sun, N. Phan-Thien, and R. I. Tanner, “Extrudate swell through an orifice die “ *Rheol. Acta* **35**, 1 (1996).
199. Y.-J. Juang, S. Wang, X. Hu, and L. J. Lee, “Dynamics of Single Polymers in a Stagnation Flow Induced by Electrokinetics,” *Phys. Rev. Lett.* **93**, 268105 (2004).
200. T. P. Perkins, D. E. Smith, and S. Chu, “Single Polymer Dynamics in an Elongational Flow,” *Science* **276**, 2016 (1997).

201. E. S. G. Shaqfeh, "The dynamics of single-molecule DNA in flow," *J. Non-Newton Fluid Mech.* **130**, 1 (2005).
202. P. J. Shrewsbury, S. J. Muller, and D. Liepmann, "Effect of Flow on Complex Biological Macromolecules in Microfluidic Devices," *Biomed. Microdevices* **3**, 225 (2001).
203. D. E. Smith, H. P. Babcock, and S. Chu, "Single-Polymer Dynamics in Steady Shear Flow," *Science* **283**, 1724 (1999).
204. D. E. Smith and S. Chu, "Response of Flexible Polymers to a Sudden Elongational Flow," *Science* **281**, 1335 (1998).
205. S. Kotake, "Molecular Mechanical Engineering," *JSME Int. J. Ser. B-Fluids Therm. Eng.* **38**, 1 (1995).
206. P. A. Thompson and M. O. Robbins, "Shear flow near solids: Epitaxial order and flow boundary conditions," *Phys. Rev. A* **41**, 6830 (1990).
207. P. A. Thompson and S. M. Troian, "A general boundary condition for liquid flow at solid surface," *Nature* **389**, 360 (1997).
208. J. Koplik and J. Banavar, "Corner flow in the sliding plate problem," *Phys. Fluids* **7**, 3118 (1995).
209. J. Koplik, J. R. Banavar, and J. F. Willemsen, "Molecular dynamics of Poiseuille flow and moving contact lines," *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1282 (1988).
210. S. A. Gupta, H. D. Cochran, and P. T. Cummings, "Shear behavior of squalane and tetracosane under extreme confinement. I. Model, simulation method, and interfacial slip," *J. Chem. Phys.* **107**, 10316 (1997).

211. S. A. Gupta, H. D. Cochran, and P. T. Cummings, “Shear behavior of squalane and tetracosane under extreme confinement. II. Confined film structure,” *J. Chem. Phys.* **107**, 10327 (1997).
212. S. A. Gupta, H. D. Cochran, and P. T. Cummings, “Shear behavior of squalane and tetracosane under extreme confinement. III. Effect of confinement on viscosity,” *J. Chem. Phys.* **107**, 10335 (1997).
213. J. D. Moore, S. T. Cui, H. D. Cochran, and P. T. Cummings, “A molecular dynamics study of a short-chain polyethylene melt. I. Steady-state shear,” *J. Non-Newton Fluid Mech.* **93**, 83 (2000).
214. J. D. Moore, S. T. Cui, H. D. Cochran, and P. T. Cummings, “A molecular dynamics study of a short-chain polyethylene melt. II. Transient response upon onset of shear,” *J. Non-Newton Fluid Mech.* **93**, 101 (2000).
215. X. J. Fan, N. Phan-Thien, N. T. Yong, and X. Diao, “Molecular dynamics simulation of a liquid in a complex nano channel flow “ *Phys. Fluids* **14**, 1146 (2002).
216. M. Goto, L. V. Zhigilei, J. Hopley, M. Kishimoto, B. J. Garrison, and H. Fukumura, “Laser expulsion of an organic molecular nanojet from a spatially confined domain,” *J. Appl. Phys.* **90**, 4755 (2001).
217. H. Shin, M. Oswald, M. M. Micci, and W. Yoon, “Influence of thermodynamics state on nanojet break-up,” *Nanotechnology* **16**, 2838 (2005).
218. Y. S. Choi, S. J. Kim, and M.-U. Kim, “Molecular dynamics of unstable motions and capillary instability in liquid nanojets,” *Phys. Rev. E* **73**, 016309 (2006).

219. T.-H. Fang, W.-J. Chang, and S.-L. Lin, “Effects of temperature and velocity of droplet ejection process of simulation nanojets onto a moving plate's surface,” *Appl. Surf. Sci.* **253**, 1649 (2006).
220. J. Koplik and J. R. Banavar, “Reentrant corner flows of Newtonian and non-Newtonian fluids,” *J. Rheol.* **41**, 787 (1997).
221. P. J. Daivis and D. J. Evans, “Computer simulation study of the comparative rheology of branched and linear alkanes,” *J. Chem. Phys.* **97**, 616 (1992).
222. F. P. Bowden and D. Tabor, *The friction and lubrication of solids* (Oxford University, New York, 1954)



附錄

附錄 1: 分子鏈勢能之作用力推演

(i) 鍵拉伸勢能 (Bond stretching potential)

$$U_{Stretch} = \sum_{i=1}^{N-1} u_{Stretch}(d_i), \quad u_{Stretch}(d_i) = \frac{k_s}{2} (d_i - d_{eq})^2$$

其中 d_{eq} 為平衡鍵常、 d_i 為粒子 $i+1$ 與 i 之間的距離， $d_i = r_i - r_{i+1}$ 。

藉由 Hamiltonian 的運動方程式，詳見方程式(4-4)，可以得到粒子 i 的拉伸勢能之作用力為

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{Stretch}^i &= -\nabla_{\mathbf{r}_i} U_{Stretch} = -\nabla_{\mathbf{r}_i} \sum_{i=1}^{N-1} u_{Stretch}(d_i) = -\sum_{i=1}^{N-1} \nabla_{\mathbf{r}_i} u_{Stretch}(d_i) \\ &= -\sum_{i=1}^{N-1} \frac{du_{Stretch}(d_i)}{dd_i} \nabla_{\mathbf{r}_i} d_i \\ \therefore \frac{du_{Stretch}(d_i)}{dd_i} &= k_s (d_i - d_{eq}) \end{aligned}$$

$$\text{且 } \nabla_{\mathbf{r}_i} d_i = \frac{\mathbf{d}_i}{d_i}$$

$$\therefore \mathbf{F}_{Stretch}^i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} U_{Stretch} = \sum_{i=1}^{N-1} -k_s (d_i - d_{eq}) \frac{\mathbf{d}_i}{d_i}$$

由牛頓第三運動定理可知：作用力等於反作用力，所以，對於

第 $i+1$ 粒子的拉伸勢能之作用力為 $\mathbf{F}_{Stretch}^{i+1} = -\mathbf{F}_{Stretch}^i$ 。

(ii) 鍵彎曲勢能 (Bond bending potential)

$$U_{Bending} = \sum_{i=3} u_{Bending}(\theta_i), \quad u_{Bending}(\theta_i) = \frac{k_b}{2} (\cos \theta_i - \cos \theta_{eq})^2$$

其中 θ_{eq} 為平衡鍵角、 θ_i 為粒子 $i-2$ 、 $i-1$ 與 i 之間的鍵角，其定義為

$$\cos \theta_i = \frac{\mathbf{d}_i \cdot \mathbf{d}_{i-1}}{|\mathbf{d}_i| |\mathbf{d}_{i-1}|}, \quad \mathbf{d}_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1} \quad \text{and} \quad \mathbf{d}_{i-1} = \mathbf{r}_{i-1} - \mathbf{r}_{i-2}$$

A. 對 i 粒子的鍵彎曲勢能之作用力為

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{Bending}^i &= -\nabla_{\mathbf{r}_i} U_{Bending} = -\nabla_{\mathbf{r}_i} \sum_{i=3} u_{Bending}(\cos \theta_i) = -\sum_{i=3} \nabla_{\mathbf{r}_i} u_{Bending}(\cos \theta_i) \\ &= -\sum_{i=3} \frac{du_{Bending}(\cos \theta_i)}{d \cos \theta_i} \nabla_{\mathbf{r}_i} \cos \theta_i \\ \frac{du_{Bending}(\cos \theta_i)}{d \cos \theta_i} &= k_b (\cos \theta_i - \cos \theta_{eq}) \end{aligned}$$

令 $c_{i,j} = \mathbf{d}_i \cdot \mathbf{d}_j \quad \therefore \mathbf{d}_i \cdot \mathbf{d}_{i-1} = c_{i,i-1}$

$$|\mathbf{d}_i| = \sqrt{\mathbf{d}_i \cdot \mathbf{d}_i} = \sqrt{c_{i,i}}, \quad |\mathbf{d}_{i-1}| = \sqrt{\mathbf{d}_{i-1} \cdot \mathbf{d}_{i-1}} = \sqrt{c_{i-1,i-1}}$$

$$\therefore \cos \theta_i = \frac{c_{i,i-1}}{\sqrt{c_{i,i} c_{i-1,i-1}}}$$

$$\nabla_{\mathbf{r}_i} \cos \theta_i = \nabla_{\mathbf{r}_i} \left[\frac{c_{i,i-1}}{\sqrt{c_{i,i} c_{i-1,i-1}}} \right] = [\nabla_{\mathbf{r}_i} c_{i,i-1}] \left[\frac{1}{\sqrt{c_{i,i} c_{i-1,i-1}}} \right] + [c_{i-1,i-1}] \left(-\frac{1}{2} \right) [c_{i,i} c_{i-1,i-1}]^{-\frac{3}{2}} \nabla_{\mathbf{r}_i} [c_{i,i} c_{i-1,i-1}]$$

[1] $\nabla_{\mathbf{r}_i} c_{i,i-1}$

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathbf{r}_i} c_{i,i-1} &= \nabla_{\mathbf{r}_i} (\mathbf{d}_i \cdot \mathbf{d}_{i-1}) \\ &= (\mathbf{d}_{i-1} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i}) \mathbf{d}_i + (\mathbf{d}_i \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i}) \mathbf{d}_{i-1} + \mathbf{d}_{i-1} \times (\nabla_{\mathbf{r}_i} \times \mathbf{d}_i) + \mathbf{d}_i \times (\nabla_{\mathbf{r}_i} \times \mathbf{d}_{i-1}) \\ &\quad [\mathbf{d}_{i-1} \times (\nabla_{\mathbf{r}_i} \times \mathbf{d}_i) = \mathbf{d}_i \times (\nabla_{\mathbf{r}_i} \times \mathbf{d}_{i-1}) = 0] \\ &= (\mathbf{d}_{i-1} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i}) (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1}) + (\mathbf{d}_i \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i}) (\mathbf{r}_{i-1} - \mathbf{r}_{i-2}) \\ &= \mathbf{d}_{i-1} \end{aligned}$$

[2] $\nabla_{r_i} c_{i,i} c_{i-1,i-1}$

$$\nabla_{r_i} c_{i,i} c_{i-1,i-1} = c_{i-1,i-1} \nabla_{r_i} c_{i,i} + c_{i,i} \nabla_{r_i} c_{i-1,i-1}$$

$$\begin{aligned} \nabla_{r_i} c_{i,i} &= \nabla_{r_i} (\mathbf{d}_i \cdot \mathbf{d}_i) = 2(\mathbf{d}_i \cdot \nabla_{r_i}) \mathbf{d}_i + 2\mathbf{d}_i \times (\nabla_{r_i} \times \mathbf{d}_i) \quad [\mathbf{d}_i \times (\nabla_{r_i} \times \mathbf{d}_i) = 0] \\ &= 2(\mathbf{d}_i \cdot \nabla_{r_i})(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1}) \\ &= 2\mathbf{d}_i \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \nabla_{r_i} c_{i-1,i-1} &= \nabla_{r_i} (\mathbf{d}_{i-1} \cdot \mathbf{d}_{i-1}) = 2(\mathbf{d}_{i-1} \cdot \nabla_{r_i}) \mathbf{d}_{i-1} + 2\mathbf{d}_{i-1} \times (\nabla_{r_i} \times \mathbf{d}_{i-1}) \quad [\mathbf{d}_{i-1} \times (\nabla_{r_i} \times \mathbf{d}_{i-1}) = 0] \\ &= 2(\mathbf{d}_{i-1} \cdot \nabla_{r_i})(\mathbf{r}_{i-1} - \mathbf{r}_{i-2}) \\ &= 0 \end{aligned}$$

$$\therefore \nabla_{r_i} c_{i,i} c_{i-1,i-1} = c_{i-1,i-1} \nabla_{r_i} c_{i,i} + c_{i,i} \nabla_{r_i} c_{i-1,i-1} = 2\mathbf{d}_i c_{i-1,i-1}$$

[3] $\nabla_{r_i} \cos \theta_i$

$$\begin{aligned} \nabla_{r_i} \cos \theta_i &= \nabla_{r_i} \left[\frac{c_{i,i-1}}{\sqrt{c_{i,i} c_{i-1,i-1}}} \right] = [\nabla_{r_i} c_{i,i-1}] \left[\frac{1}{\sqrt{c_{i,i} c_{i-1,i-1}}} \right] + [c_{i,i-1}] \left(-\frac{1}{2} \right) [c_{i,i} c_{i-1,i-1}]^{-\frac{3}{2}} \nabla_{r_i} [c_{i,i} c_{i-1,i-1}] \\ &= [\mathbf{d}_{i-1}] \left[\frac{1}{\sqrt{c_{i,i} c_{i-1,i-1}}} \right] + [c_{i-1,i}] \left(-\frac{1}{2} \right) [c_{i,i} c_{i-1,i-1}]^{-\frac{3}{2}} [2\mathbf{d}_i c_{i-1,i-1}] \\ &= \frac{1}{\sqrt{c_{i,i} c_{i-1,i-1}}} \left[\mathbf{d}_{i-1} - \frac{c_{i-1,i}}{c_{i,i}} \mathbf{d}_i \right] \end{aligned}$$

[結果]

因為， $\mathbf{F}_{Bending}^i = -\nabla_{r_i} U_{Bending} = -\sum_{i=3} \frac{du_{Bending}(\cos \theta_i)}{d \cos \theta_i} \nabla_{r_i} \cos \theta_i$ ，

且 $\frac{du_{Bending}(\cos \theta_i)}{d \cos \theta_i} = k_b (\cos \theta_i - \cos \theta_{eq})$ 與 $\nabla_{r_i} \cos \theta_i = \frac{1}{\sqrt{c_{i,i} c_{i-1,i-1}}} \left[\mathbf{d}_{i-1} - \frac{c_{i-2,i}}{c_{i,i}} \mathbf{d}_i \right]$

$$\therefore \mathbf{F}_{Bending}^i = -\sum_{i=3} k_b (\cos \theta_i - \cos \theta_{eq}) \left[\frac{1}{\sqrt{c_{i,i} c_{i-1,i-1}}} \right] \left[\mathbf{d}_{i-1} - \frac{c_{i-2,i}}{c_{i,i}} \mathbf{d}_i \right]$$

B. 對 $i-2$ 粒子的鍵彎曲勢能之作用力為

$$\begin{aligned}\mathbf{F}_{Bending}^{i-2} &= -\nabla_{\mathbf{r}_{i-2}} U_{Bending} = -\nabla_{\mathbf{r}_{i-2}} \sum_{i=3} u_{Bending}(\cos \theta_i) = -\sum_{i=3} \nabla_{\mathbf{r}_{i-2}} u_{Bending}(\cos \theta_i) \\ &= -\sum_{i=3} \frac{du_{Bending}(\cos \theta_i)}{d \cos \theta_i} \nabla_{\mathbf{r}_{i-2}} \cos \theta_i \\ \frac{du_{Bending}(\cos \theta_i)}{d \cos \theta_i} &= k_b (\cos \theta_i - \cos \theta_{eq})\end{aligned}$$

$$\nabla_{\mathbf{r}_{i-2}} \cos \theta_i = \nabla_{\mathbf{r}_{i-2}} \left[\frac{c_{i,i-1}}{\sqrt{c_{i,i} c_{i-1,i-1}}} \right] = [\nabla_{\mathbf{r}_{i-2}} c_{i,i-1}] \left[\frac{1}{\sqrt{c_{i,i} c_{i-1,i-1}}} \right] + [c_{i,i-1}] \left(-\frac{1}{2} \right) [c_{i,i} c_{i-1,i-1}]^{-\frac{3}{2}} \nabla_{\mathbf{r}_{i-2}} [c_{i,i} c_{i-1,i-1}]$$

[1] $\nabla_{\mathbf{r}_{i-2}} c_{i,i-1}$

$$\begin{aligned}\nabla_{\mathbf{r}_{i-2}} c_{i,i-1} &= \nabla_{\mathbf{r}_{i-2}} (\mathbf{d}_i \cdot \mathbf{d}_{i-1}) = (\mathbf{d}_{i-1} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_{i-2}}) \mathbf{d}_i + (\mathbf{d}_i \cdot \nabla_{\mathbf{r}_{i-2}}) \mathbf{d}_{i-1} \\ &+ \mathbf{d}_{i-1} \times (\nabla_{\mathbf{r}_{i-2}} \times \mathbf{d}_i) + \mathbf{d}_i \times (\nabla_{\mathbf{r}_{i-2}} \times \mathbf{d}_{i-1}) \quad [\mathbf{d}_{i-1} \times (\nabla_{\mathbf{r}_{i-2}} \times \mathbf{d}_i) = \mathbf{d}_i \times (\nabla_{\mathbf{r}_{i-2}} \times \mathbf{d}_{i-1}) = 0] \\ &= (\mathbf{d}_{i-1} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_{i-2}}) (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1}) + (\mathbf{d}_i \cdot \nabla_{\mathbf{r}_{i-2}}) (\mathbf{r}_{i-1} - \mathbf{r}_{i-2}) = -\mathbf{d}_i\end{aligned}$$

[2] $\nabla_{\mathbf{r}_{i-2}} c_{i,i} c_{i-1,i-1}$

$$\begin{aligned}\nabla_{\mathbf{r}_{i-2}} c_{i,i} c_{i-1,i-1} &= c_{i-1,i-1} \nabla_{\mathbf{r}_{i-2}} c_{i,i} + c_{i,i} \nabla_{\mathbf{r}_{i-2}} c_{i-1,i-1} \\ \nabla_{\mathbf{r}_{i-2}} c_{i,i} &= \nabla_{\mathbf{r}_{i-2}} (\mathbf{d}_i \cdot \mathbf{d}_i) = 2(\mathbf{d}_i \cdot \nabla_{\mathbf{r}_{i-2}}) \mathbf{d}_i + 2\mathbf{d}_i \times (\nabla_{\mathbf{r}_{i-2}} \times \mathbf{d}_i) \\ &= 2(\mathbf{d}_i \cdot \nabla_{\mathbf{r}_{i-2}}) (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1}) + 2\mathbf{d}_i \times (\nabla_{\mathbf{r}_{i-2}} \times \mathbf{d}_i) \quad [\mathbf{d}_i \times (\nabla_{\mathbf{r}_{i-2}} \times \mathbf{d}_i) = 0] \\ &= 0\end{aligned}$$

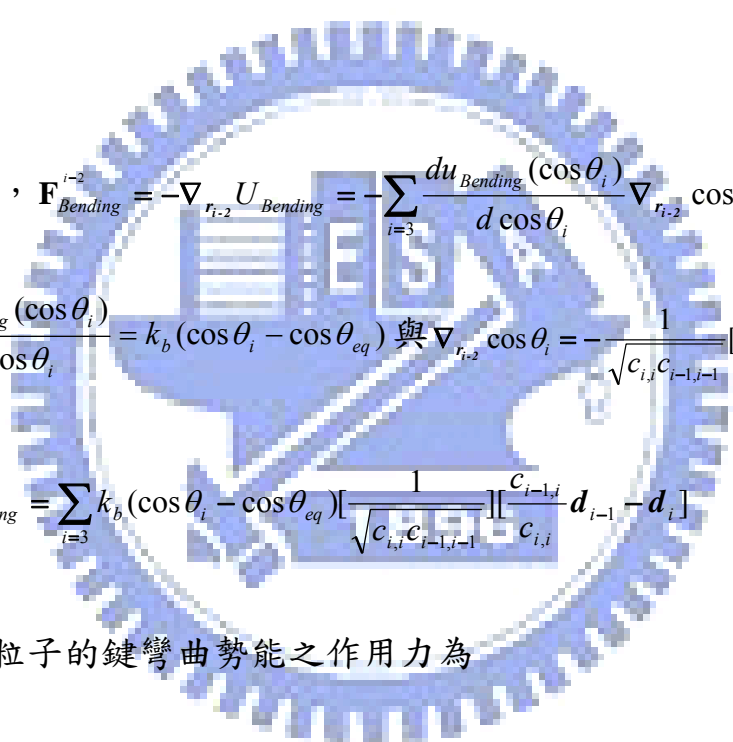
$$\begin{aligned}\nabla_{\mathbf{r}_{i-2}} c_{i-1,i-1} &= \nabla_{\mathbf{r}_{i-2}} (\mathbf{d}_{i-1} \cdot \mathbf{d}_{i-1}) = 2(\mathbf{d}_{i-1} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_{i-2}}) \mathbf{d}_{i-1} + 2\mathbf{d}_{i-1} \times (\nabla_{\mathbf{r}_{i-2}} \times \mathbf{d}_{i-1}) \quad [\mathbf{d}_{i-1} \times (\nabla_{\mathbf{r}_{i-2}} \times \mathbf{d}_{i-1}) = 0] \\ &= 2(\mathbf{d}_{i-1} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_{i-2}}) (\mathbf{r}_{i-1} - \mathbf{r}_{i-2}) \\ &= -2\mathbf{d}_{i-1}\end{aligned}$$

$$\nabla_{\mathbf{r}_{i-2}} c_{i,i} c_{i-1,i-1} = c_{i-1,i-1} \nabla_{\mathbf{r}_{i-2}} c_{i,i} + c_{i,i} \nabla_{\mathbf{r}_{i-2}} c_{i-1,i-1} = -2\mathbf{d}_{i-1} c_{i,i}$$

[3] $\nabla_{r_{i-2}} \cos \theta_i$

$$\begin{aligned} \nabla_{r_{i-2}} \cos \theta_i &= \nabla_{r_{i-2}} \left[\frac{c_{i,i-1}}{\sqrt{c_{i,i}c_{i-1,i-1}}} \right] = [\nabla_{r_{i-2}} c_{i,i-1}] \left[\frac{1}{\sqrt{c_{i,i}c_{i-1,i-1}}} \right] + [c_{i-1,i}] \left(-\frac{1}{2} \right) [c_{i,i}c_{i-1,i-1}]^{-\frac{3}{2}} \nabla_{r_{i-2}} [c_{i,i}c_{i-1,i-1}] \\ &= [-d_i] \left[\frac{1}{\sqrt{c_{i,i}c_{i-1,i-1}}} \right] + [c_{i-1,i}] \left(-\frac{1}{2} \right) [c_{i,i}c_{i-1,i-1}]^{-\frac{3}{2}} [-2d_{i-1}c_{i,i}] = -\frac{1}{\sqrt{c_{i,i}c_{i-1,i-1}}} \left[d_i - \frac{c_{i-1,i}}{c_{i-1,i-1}} d_{i-1} \right] \\ \therefore \nabla_{r_{i-2}} \cos \theta_i &= -\frac{1}{\sqrt{c_{i,i}c_{i-1,i-1}}} \left[d_i - \frac{c_{i-1,i}}{c_{i-1,i-1}} d_{i-1} \right] \end{aligned}$$

[結果]



因為， $\mathbf{F}_{Bending}^{i-2} = -\nabla_{r_{i-2}} U_{Bending} = -\sum_{i=3} \frac{du_{Bending}(\cos \theta_i)}{d \cos \theta_i} \nabla_{r_{i-2}} \cos \theta_i$

$$\frac{du_{Bending}(\cos \theta_i)}{d \cos \theta_i} = k_b (\cos \theta_i - \cos \theta_{eq}) \text{ 與 } \nabla_{r_{i-2}} \cos \theta_i = -\frac{1}{\sqrt{c_{i,i}c_{i-1,i-1}}} \left[d_i - \frac{c_{i-1,i}}{c_{i-1,i-1}} d_{i-1} \right]$$

$$\therefore \mathbf{F}_{Bending}^{i-2} = \sum_{i=3} k_b (\cos \theta_i - \cos \theta_{eq}) \left[\frac{1}{\sqrt{c_{i,i}c_{i-1,i-1}}} \right] \left[\frac{c_{i-1,i}}{c_{i,i}} d_{i-1} - d_i \right]$$

C. 對 $i-1$ 粒子的鍵彎曲勢能之作用力為

利用三個粒子之合力達到力平衡之條件，因此，

$$\mathbf{F}_{Bending}^{i-2} + \mathbf{F}_{Bending}^{i-1} + \mathbf{F}_{Bending}^i = 0, \therefore \mathbf{F}_{Bending}^i = -[\mathbf{F}_{Bending}^{i-2} + \mathbf{F}_{Bending}^{i-1}]$$

$$\text{其中 } \mathbf{F}_{Bending}^i = -\sum_{i=3} k_b (\cos \theta_i - \cos \theta_{eq}) \left[\frac{1}{\sqrt{c_{i,i}c_{i-1,i-1}}} \right] \left[d_{i-1} - \frac{c_{i-2,i}}{c_{i,i}} d_i \right]$$

$$\mathbf{F}_{Bending}^{i-2} = \sum_{i=3} k_b (\cos \theta_i - \cos \theta_{eq}) \left[\frac{1}{\sqrt{c_{i,i}c_{i-1,i-1}}} \right] \left[\frac{c_{i-1,i}}{c_{i,i}} d_{i-1} - d_i \right]$$

(iii) 鍵扭轉勢能 (Bond torsion potential)

$$U_{Torsion} = \sum_{i=4} u_{Torsion}(\phi_i), \quad u_{Torsion}(\phi_i) = \sum_{w=0}^5 \alpha_w [\cos(\phi_i)]^w$$

其中 ϕ_i 是雙面角(dihedral angle)由四個粒子 $i-2$ 、 $i-1$ 、 i and $i+1$ 所組成，其定義為

$$\cos \phi_i = -\frac{(\mathbf{d}_{i-1} \times \mathbf{d}_i) \cdot (\mathbf{d}_i \times \mathbf{d}_{i+1})}{|\mathbf{d}_{i-1} \times \mathbf{d}_i| |\mathbf{d}_i \times \mathbf{d}_{i+1}|}$$

接下來，為了方便於計算，針對 $\cos \phi_i$ 進行變數的變化：

$$\begin{aligned} \because (\mathbf{d}_{i-1} \times \mathbf{d}_i) \cdot (\mathbf{d}_i \times \mathbf{d}_{i+1}) &= (\mathbf{d}_{i-1} \cdot \mathbf{d}_i)(\mathbf{d}_i \cdot \mathbf{d}_{i+1}) - (\mathbf{d}_i \cdot \mathbf{d}_i)(\mathbf{d}_{i-1} \cdot \mathbf{d}_{i+1}) \\ &= c_{i-1,i} c_{i,i+1} - c_{i,i} c_{i-1,i+1} \end{aligned}$$

$$\therefore a_i = -(\mathbf{d}_{i-1} \times \mathbf{d}_i) \cdot (\mathbf{d}_i \times \mathbf{d}_{i+1}) = c_{i,i} c_{i-1,i+1} - c_{i-1,i} c_{i,i+1}$$

$$\Rightarrow a_i = c_{i,i} c_{i-1,i+1} - c_{i-1,i} c_{i,i+1}$$

$$b_i^1 = |\mathbf{d}_{i-1} \times \mathbf{d}_i|^2 = (\mathbf{d}_{i-1} \times \mathbf{d}_i) \cdot (\mathbf{d}_{i-1} \times \mathbf{d}_i) = c_{i-1,i-1} c_{i,i} - c_{i-1,i}^2$$

$$b_i^2 = |\mathbf{d}_i \times \mathbf{d}_{i+1}|^2 = (\mathbf{d}_i \times \mathbf{d}_{i+1}) \cdot (\mathbf{d}_i \times \mathbf{d}_{i+1}) = c_{i,i} c_{i+1,i+1} - c_{i,i+1}^2$$

$$b_i = b_i^1 b_i^2 = [c_{i-1,i-1} c_{i,i} - c_{i-1,i}^2][c_{i,i} c_{i+1,i+1} - c_{i,i+1}^2]$$

$$\Rightarrow b_i = [c_{i-1,i-1} c_{i,i} - c_{i-1,i}^2][c_{i,i} c_{i+1,i+1} - c_{i,i+1}^2]$$

$$\therefore \cos \phi_i = \frac{a_i}{\sqrt{b_i}}$$

假設某一個 j 粒子，可以代表 $i-2$ 、 $i-1$ 、 i 與 $i+1$ 粒子，其扭轉
 勢能之作用力為

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{Torsion}^j &= -\nabla_{\mathbf{r}_j} U_{Torsion} = -\nabla_{\mathbf{r}_j} \sum_{i=4} u_{Torsion}(\cos \phi_i) = -\sum_{i=4} \nabla_{\mathbf{r}_j} u_{Torsion}(\cos \phi_i) \\ &= -\sum_{i=4} \frac{du_{Torsion}(\cos \phi_i)}{d \cos \phi_i} \nabla_{\mathbf{r}_j} \cos \phi_i \end{aligned}$$

設 $f_j^{(i)} = \nabla_{\mathbf{r}_j} \cos \phi_i$ 與 $\frac{du_{Torsion}(\cos \phi_i)}{d \cos \phi_i} = \sum_{w=1}^5 \alpha_w w [\cos(\phi_i)]^{w-1}$

所以， $\mathbf{F}_{Torsion}^j = -\nabla_{\mathbf{r}_j} U_{Torsion} = \sum_{i=4} \sum_{w=1}^5 \alpha_w w [\cos(\phi_i)]^{w-1} f_j^{(i)}$ 。

以下將針對力平衡與扭矩平衡進行分析，目的要化簡得到 $i-2$ 、
 $i-1$ 、 i 與 $i+1$ 粒子之關係：

力平衡為

$$\sum_{j=i-2}^{i+1} \mathbf{F}_{Torsion}^j = 0$$

扭矩平衡為

$$\sum_{j=i-2}^{i+1} \mathbf{r}_j \times \mathbf{F}_{torsion}^j = 0$$

針對 $\sum_{j=i-2}^{i+1} f_j^{(i)} = 0$ 與 $\sum_{j=i-2}^{i+1} \mathbf{r}_j \times f_j^{(i)} = 0$ ，進行化簡之

因為 $\sum_{j=i-2}^{i+1} f_j^{(i)} = 0$ ，所以，

$$f_i^{(i)} = -f_{i-1}^{(i)} - f_{i-2}^{(i)} - f_{i+1}^{(i)}$$

因為， $\sum_{j=i-2}^{i+1} \mathbf{r}_j \times \mathbf{f}_j^{(i)} = 0$ ，

$$\sum_{j=i-2}^{i+1} \mathbf{r}_j \times \mathbf{f}_j^{(i)} = \mathbf{r}_{i-2} \times \mathbf{f}_{i-2}^{(i)} + \mathbf{r}_{i-1} \times \mathbf{f}_{i-1}^{(i)} + \mathbf{r}_i \times \mathbf{f}_i^{(i)} + \mathbf{r}_{i+1} \times \mathbf{f}_{i+1}^{(i)} = 0$$

$$\therefore \mathbf{f}_i^{(i)} = -\mathbf{f}_{i-1}^{(i)} - \mathbf{f}_{i-2}^{(i)} - \mathbf{f}_{i+1}^{(i)}$$

$$\therefore (\mathbf{r}_{i-2} - \mathbf{r}_i) \times \mathbf{f}_{i-2}^{(i)} + (\mathbf{r}_{i-1} - \mathbf{r}_i) \times \mathbf{f}_{i-1}^{(i)} + (\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i) \times \mathbf{f}_{i+1}^{(i)} = 0$$

$$\Rightarrow (\mathbf{d}_{i-1} + \mathbf{d}_i) \times \mathbf{f}_{i-2}^{(i)} + \mathbf{d}_i \times \mathbf{f}_{i-1}^{(i)} - \mathbf{d}_i \times \mathbf{f}_{i+1}^{(i)} = 0$$

取 $\mathbf{f}_{i-1}^{(i)} = \alpha \mathbf{f}_{i-2}^{(i)} + \beta \mathbf{f}_{i+1}^{(i)}$ ，所以，

$$(\mathbf{d}_{i-1} + \mathbf{d}_i) \times \mathbf{f}_{i-2}^{(i)} + \mathbf{d}_i \times (\alpha \mathbf{f}_{i-2}^{(i)} + \beta \mathbf{f}_{i+1}^{(i)}) - \mathbf{d}_i \times \mathbf{f}_{i+1}^{(i)} = 0$$

$$(\mathbf{d}_{i-1} + \mathbf{d}_i + \alpha \mathbf{d}_i) \times \mathbf{f}_{i-2}^{(i)} + (\beta \mathbf{d}_i - \mathbf{d}_{i+1}) \times \mathbf{f}_{i+1}^{(i)} = 0$$

因為以第 i 個鍵長為固定軸， $i-2$ 、 $i-1$ 與 i 粒子構成的平面對 $i-1$ 、 i 與 $i+1$ 粒子構平面之間會發生扭矩(torque)。所以， $\mathbf{f}_{i-2}^{(i)}$ 與 $\mathbf{f}_{i+1}^{(i)}$ 會垂直 \mathbf{d}_i ，因此，

$$\mathbf{d}_i \times [(\mathbf{d}_{i-1} + \mathbf{d}_i + \alpha \mathbf{d}_i) \times \mathbf{f}_{i-2}^{(i)}] + \mathbf{d}_i \times [(\beta \mathbf{d}_i - \mathbf{d}_{i+1}) \times \mathbf{f}_{i+1}^{(i)}] = 0$$

$$[\mathbf{d}_i \cdot \mathbf{f}_{i-2}^{(i)}](\mathbf{d}_{i-1} + \mathbf{d}_i + \alpha \mathbf{d}_i) - [\mathbf{d}_i \cdot (\mathbf{d}_{i-1} + \mathbf{d}_i + \alpha \mathbf{d}_i)] \mathbf{f}_{i-2}^{(i)} +$$

$$[\mathbf{d}_i \cdot \mathbf{f}_{i+1}^{(i)}](\beta \mathbf{d}_i - \mathbf{d}_{i+1}) - [\mathbf{d}_i \cdot (\beta \mathbf{d}_i - \mathbf{d}_{i+1})] \mathbf{f}_{i+1}^{(i)} = 0$$

$$[\mathbf{d}_i \cdot (\mathbf{d}_{i-1} + \mathbf{d}_i + \alpha \mathbf{d}_i)] \mathbf{f}_{i-2}^{(i)} + [\mathbf{d}_i \cdot (\beta \mathbf{d}_i - \mathbf{d}_{i+1})] \mathbf{f}_{i+1}^{(i)} = 0$$

$$[c_{i,i-1} + (1 + \alpha)c_{i,i}] \mathbf{f}_{i-2}^{(i)} + [\beta c_{i,i} - c_{i,i+1}] \mathbf{f}_{i+1}^{(i)} = 0$$

因為 $f_{i-2}^{(i)}$ 與 $f_{i+1}^{(i)}$ 不等於零，所以，

$$\alpha = -\left(1 + \frac{c_{i-1,i}}{c_{i,i}}\right) \text{ 與 } \beta = \frac{c_{i,i+1}}{c_{i,i}}$$

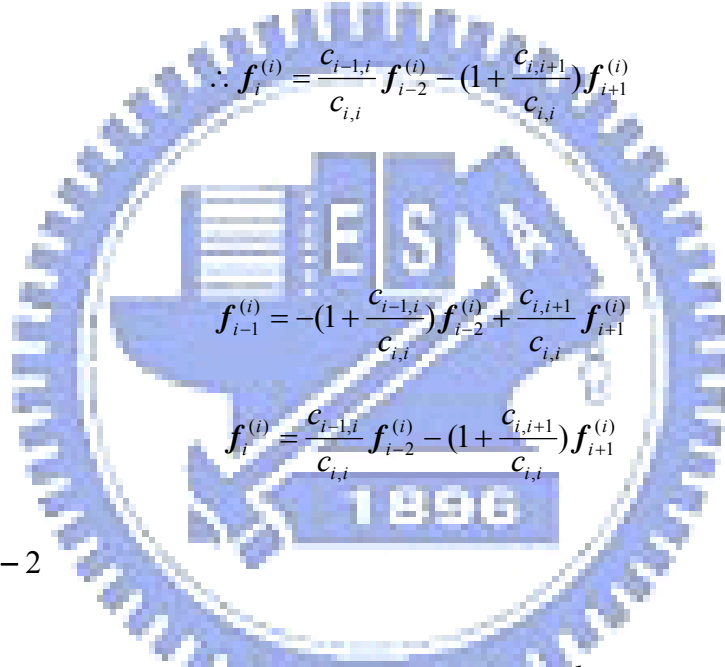
可以得到

$$f_{i-1}^{(i)} = -\left(1 + \frac{c_{i-1,i}}{c_{i,i}}\right)f_{i-2}^{(i)} + \frac{c_{i,i+1}}{c_{i,i}}f_{i+1}^{(i)}$$

$$\therefore f_i^{(i)} = -f_{i-1}^{(i)} - f_{i-2}^{(i)} - f_{i+1}^{(i)}$$

$$\therefore f_i^{(i)} = \frac{c_{i-1,i}}{c_{i,i}}f_{i-2}^{(i)} - \left(1 + \frac{c_{i,i+1}}{c_{i,i}}\right)f_{i+1}^{(i)}$$

因此，



A. 當 $j = i - 2$

$$f_{i-2}^{(i)} = \nabla_{r_{i,2}} \cos \phi_i = \nabla_{r_{i,2}} \frac{a_i}{\sqrt{b_i}} = \frac{1}{\sqrt{b_i}} \left[\nabla_{r_{i,2}} a_i - \frac{a_i}{b_i} \nabla_{r_{i,2}} \frac{b_i}{2} \right]$$

已知 $a_i = c_{i,i}c_{i-1,i+1} - c_{i-1,i}c_{i,i+1}$ 與 $b_i = [c_{i-1,i-1}c_{i,i} - c_{i-1,i}^2][c_{i,i}c_{i+1,i+1} - c_{i,i+1}^2]$

[1] $\frac{a_i}{b_i}$

$$\frac{a_i}{b_i} = \frac{c_{i-1,i+1}c_{i,i} - c_{i-1,i}c_{i,i+1}}{[c_{i-1,i-1}c_{i,i} - c_{i-1,i-1}^2][c_{i,i}c_{i+1,i+1} - c_{i,i+1}^2]}$$

$$[2] \quad \nabla_{r_{i-2}} a_i$$

$$\begin{aligned} \nabla_{r_{i-2}} a_i &= \nabla_{r_{i-2}} [c_{i-1,i+1}c_{i,i} - c_{i-1,i}c_{i,i+1}] \\ &= -\mathbf{d}_{i+1}c_{i,i} + \mathbf{d}_i c_{i,i+1} \end{aligned}$$

$$[3] \quad \nabla_{r_{i-2}} \frac{b_i}{2}$$

$$\begin{aligned} \because \nabla_{r_{i-2}} b_i &= \nabla_{r_{i-2}} \{[c_{i-1,i-1}c_{i,i} - c_{i-1,i-1}^2][c_{i,i}c_{i+1,i+1} - c_{i,i+1}^2]\} \\ &= [c_{i,i}c_{i+1,i+1} - c_{i,i+1}^2]\nabla_{r_{i-2}} [c_{i-1,i-1}c_{i,i} - c_{i-1,i-1}^2] + [c_{i-1,i-1}c_{i,i} - c_{i-1,i-1}^2]\nabla_{r_{i-2}} [c_{i,i}c_{i+1,i+1} - c_{i,i+1}^2] \\ &= [c_{i,i}c_{i+1,i+1} - c_{i,i+1}^2]\nabla_{r_{i-2}} [c_{i-1,i-1}c_{i,i} - c_{i-1,i-1}^2] \\ &= [-2\mathbf{d}_{i-1}c_{i,i} + 2c_{i-1,i}\mathbf{d}_i][c_{i,i}c_{i+1,i+1} - c_{i,i+1}^2] \\ \therefore \nabla_{r_{i-2}} \frac{b_i}{2} &= [-\mathbf{d}_{i-1}c_{i,i} + c_{i-1,i}\mathbf{d}_i][c_{i,i}c_{i+1,i+1} - c_{i,i+1}^2] \end{aligned}$$

$$[4] \quad \frac{a_i}{b_i} \nabla_{r_{i-2}} \frac{b_i}{2}$$

$$\begin{aligned} \frac{a_i}{b_i} \nabla_{r_{i-2}} \frac{b_i}{2} &= \frac{c_{i-1,i+1}c_{i,i} - c_{i-1,i}c_{i,i+1}}{[c_{i-1,i-1}c_{i,i} - c_{i-1,i-1}^2][c_{i,i}c_{i+1,i+1} - c_{i,i+1}^2]} [-\mathbf{d}_{i-1}c_{i,i} + c_{i-1,i}\mathbf{d}_i][c_{i,i}c_{i+1,i+1} - c_{i,i+1}^2] \\ &= \frac{[-c_{i-1,i+1}c_{i,i}^2 + c_{i-1,i}c_{i,i+1}c_{i,i}]\mathbf{d}_{i-1} + [c_{i-1,i}c_{i-1,i+1}c_{i,i} - c_{i-1,i}^2c_{i,i+1}]\mathbf{d}_i}{[c_{i-1,i-1}c_{i,i} - c_{i-1,i-1}^2]} \end{aligned}$$

$$[5] \quad \nabla_{r_{i-2}} a_i - \frac{a_i}{b_i} \nabla_{r_{i-2}} \frac{b_i}{2}$$

$$\begin{aligned} \nabla_{r_{i-2}} a_i - \frac{a_i}{b_i} \nabla_{r_{i-2}} \frac{b_i}{2} &= -\mathbf{d}_{i+1}c_{i,i} + \mathbf{d}_i c_{i,i+1} - \frac{[-c_{i-1,i+1}c_{i,i}^2 + c_{i-1,i}c_{i,i+1}c_{i,i}]\mathbf{d}_{i-1} + [c_{i-1,i}c_{i-1,i+1}c_{i,i} - c_{i-1,i}^2c_{i,i+1}]\mathbf{d}_i}{[c_{i-1,i-1}c_{i,i} - c_{i-1,i-1}^2]} \\ &= \frac{[-\mathbf{d}_{i+1}c_{i,i} + \mathbf{d}_i c_{i,i+1}][c_{i-1,i-1}c_{i,i} - c_{i-1,i-1}^2]}{[c_{i-1,i-1}c_{i,i} - c_{i-1,i-1}^2]} - \frac{[-c_{i-1,i+1}c_{i,i}^2 + c_{i-1,i}c_{i,i+1}c_{i,i}]\mathbf{d}_{i-1} + [c_{i-1,i}c_{i-1,i+1}c_{i,i} - c_{i-1,i}^2c_{i,i+1}]\mathbf{d}_i}{[c_{i-1,i-1}c_{i,i} - c_{i-1,i-1}^2]} \\ &= \frac{[c_{i,i}c_{i-1,i}^2 - c_{i-1,i-1}c_{i,i}^2]\mathbf{d}_{i+1} + [c_{i,i+1}c_{i-1,i-1}c_{i,i} - c_{i,i+1}c_{i-1,i}^2]\mathbf{d}_i}{[c_{i-1,i-1}c_{i,i} - c_{i-1,i-1}^2]} \\ &= \frac{[-c_{i-1,i+1}c_{i,i}^2 + c_{i-1,i}c_{i,i+1}c_{i,i}]\mathbf{d}_{i-1} + [c_{i-1,i}c_{i-1,i+1}c_{i,i} - c_{i-1,i}^2c_{i,i+1}]\mathbf{d}_i}{[c_{i-1,i-1}c_{i,i} - c_{i-1,i-1}^2]} \\ &= c_{i,i} \frac{[c_{i-1,i}^2 - c_{i,i}c_{i-1,i-1}]\mathbf{d}_i + [c_{i,i+1}c_{i-1,i-1} - c_{i-1,i}c_{i-1,i}]\mathbf{d}_{i-1} + [c_{i-1,i}^2 - c_{i,i}c_{i-1,i-1}]\mathbf{d}_{i+1}}{[c_{i-1,i-1}c_{i,i} - c_{i-1,i-1}^2]} \end{aligned}$$

[6] 所以，可以整理得到，

$$f_{i-2}^{(i)} = c_{i,i} \frac{t_1 d_{i-1} + t_2 d_i + t_3 d_{i+1}}{[c_{i-1,i-1} c_{i,i} - c_{i-1,i}^2]}$$

$$t_1 = c_{i-1,i+1} c_{i,i} - c_{i-1,i} c_{i,i+1}$$

$$t_2 = c_{i,i+1} c_{i-1,i-1} - c_{i-1,i} c_{i-1,i+1}$$

$$t_3 = c_{i-1,i}^2 - c_{i,i} c_{i-1,i-1}$$

B. 當 $j = i + 1$

$$f_{i+1}^{(i)} = \nabla_{r_{i+1}} \cos \phi_i = \nabla_{r_{i+1}} \frac{a_i}{\sqrt{b_i}} = \frac{1}{\sqrt{b_i}} [\nabla_{r_{i+1}} a_i - \frac{a_i}{b_i} \nabla_{r_{i+1}} \frac{b_i}{2}]$$

已知 $a_i = c_{i,i} c_{i-1,i+1} - c_{i-1,i} c_{i,i+1}$ 與 $b_i = [c_{i-1,i-1} c_{i,i} - c_{i-1,i}^2][c_{i,i} c_{i+1,i+1} - c_{i,i+1}^2]$

[1] $\frac{a_i}{b_i}$

$$\frac{a_i}{b_i} = \frac{c_{i-1,i+1} c_{i,i} - c_{i-1,i} c_{i,i+1}}{[c_{i-1,i-1} c_{i,i} - c_{i-1,i}^2][c_{i,i} c_{i+1,i+1} - c_{i,i+1}^2]}$$

[2] $\nabla_{r_{i+1}} a_i$

$$\begin{aligned} \nabla_{r_{i+1}} a_i &= \nabla_{r_{i+1}} [c_{i-1,i+1} c_{i,i} - c_{i-1,i} c_{i,i+1}] \\ &= d_{i-1} c_{i,i} - d_i c_{i-1,i} \end{aligned}$$

[3] $\nabla_{r_{i+1}} \frac{b_i}{2}$

$$\begin{aligned} \nabla_{r_{i+1}} b_i &= \nabla_{r_{i+1}} \{[c_{i-1,i-1} c_{i,i} - c_{i-1,i}^2][c_{i,i} c_{i+1,i+1} - c_{i,i+1}^2]\} \\ &= [c_{i,i} c_{i+1,i+1} - c_{i,i+1}^2] \nabla_{r_{i+1}} [c_{i-1,i-1} c_{i,i} - c_{i-1,i}^2] + [c_{i-1,i-1} c_{i,i} - c_{i-1,i}^2] \nabla_{r_{i+1}} [c_{i,i} c_{i+1,i+1} - c_{i,i+1}^2] \\ &= [c_{i-1,i-1} c_{i,i} - c_{i-1,i}^2][2d_{i+1} c_{ii} - 2d_i c_{i+1,i}] \end{aligned}$$

$$\nabla_{r_{i+1}} \frac{b_i}{2} = [c_{i-1,i-1} c_{i,i} - c_{i-1,i}^2][d_{i+1} c_{i,i} - d_i c_{i+1,i}]$$

$$[4] \frac{a_i}{b_i} \nabla_{r_{i+1}} \frac{b_i}{2}$$

$$\begin{aligned} \frac{a_i}{b_i} \nabla_{r_{i+1}} \frac{b_i}{2} &= \frac{c_{i-1,i+1}c_{i,i} - c_{i-1,i}c_{i,i+1}}{[c_{i-1,i-1}c_{i,i} - c_{i-1,i-1}^2][c_{i,i}c_{i+1,i+1} - c_{i,i+1}^2]} [c_{i-1,i-1}c_{i,i} - c_{i-1,i-1}^2][d_{i+1}c_{i,i} - d_i c_{i+1,i}] \\ &= \frac{[c_{i-1,i+1}c_{i,i}^2 - c_{i-1,i}c_{i,i+1}c_{i,i}]d_{i+1} + [-c_{i-1,i+1}c_{i,i}c_{i+1,i} + c_{i-1,i}c_{i,i+1}^2]d_i}{[c_{i-1,i-1}c_{i,i} - c_{i-1,i}^2]} \end{aligned}$$

$$[5] \nabla_{r_{i+1}} a_i - \frac{a_i}{b_i} \nabla_{r_{i+1}} \frac{b_i}{2}$$

$$\begin{aligned} &\because \nabla_{r_{i+1}} a_i - \frac{a_i}{b_i} \nabla_{r_{i+1}} \frac{b_i}{2} \\ &= d_{i-1}c_{i,i} - d_i c_{i-1,i} - \frac{[c_{i-1,i+1}c_{i,i}^2 - c_{i-1,i}c_{i,i+1}c_{i,i}]d_{i+1} + [-c_{i-1,i+1}c_{i,i}c_{i+1,i} + c_{i-1,i}c_{i,i+1}^2]d_i}{[c_{i-1,i-1}c_{i,i} - c_{i-1,i}^2]} \\ &= \frac{[c_{i,i+1}^2c_{i-1,i} - c_{i,i}c_{i+1,i+1}c_{i-1,i}]d_i + [c_{i+1,i+1}c_{i,i}^2 - c_{i,i+1}^2c_{i,i}]d_{i-1}}{[c_{i-1,i-1}c_{i,i} - c_{i-1,i}^2]} \\ &\quad - \frac{[c_{i-1,i+1}c_{i,i}^2 - c_{i-1,i}c_{i,i+1}c_{i,i}]d_{i+1} + [-c_{i-1,i+1}c_{i,i}c_{i+1,i} + c_{i-1,i}c_{i,i+1}^2]d_i}{[c_{i-1,i-1}c_{i,i} - c_{i-1,i}^2]} \\ &= c_{i,i} \frac{[c_{i,i}c_{i+1,i-1} - c_{i,i+1}^2]d_{i-1} + [c_{i-1,i+1}c_{i,i+1} - c_{i+1,i+1}c_{i-1,i}]d_i + [c_{i-1,i}c_{i,i+1} - c_{i-1,i+1}c_{i,i}]d_{i+1}}{[c_{i-1,i-1}c_{i,i} - c_{i-1,i}^2]} \end{aligned}$$

$$\therefore \nabla_{r_{i+1}} a_i - \frac{a_i}{b_i} \nabla_{r_{i+1}} \frac{b_i}{2}$$

$$= c_{i,i} \frac{[c_{i,i}c_{i+1,i-1} - c_{i,i+1}^2]d_{i-1} + [c_{i-1,i+1}c_{i,i+1} - c_{i+1,i+1}c_{i-1,i}]d_i + [c_{i-1,i}c_{i,i+1} - c_{i-1,i+1}c_{i,i}]d_{i+1}}{[c_{i-1,i-1}c_{i,i} - c_{i-1,i}^2]}$$

[6] 所以，可以整理得到，

$$f_{i+1}^{(i)} = c_{i,i} \frac{t_4 d_{i-1} + t_5 d_i + t_6 d_{i+1}}{[c_{i-1,i-1}c_{i,i} - c_{i-1,i}^2]}$$

$$t_4 = c_{i,i}c_{i+1,i-1} - c_{i,i+1}^2, \quad t_5 = c_{i-1,i+1}c_{i,i+1} - c_{i-1,i}c_{i+1,i+1}, \quad t_6 = -c_{i-1,i}c_{i,i} + c_{i-1,i}c_{i,i+1} = -t_1$$

C. 歸納整理為，

$$\mathbf{F}_{Torsion}^j = -\nabla_{r_j} U_{Torsion} = \sum_{i=4}^5 \sum_{w=1} \alpha_n w [\cos(\phi_i)]^{w-1} \nabla_{r_j} \cos \phi_i \mathbf{f}_j^{(i)}$$

其中 $i-2$ 、 $i-1$ 、 i 與 $i+1$

$$\mathbf{f}_{i-1}^{(i)} = -\left(1 + \frac{c_{i-1,i}}{c_{i,i}}\right) \mathbf{f}_{i-2}^{(i)} + \frac{c_{i,i+1}}{c_{i,i}} \mathbf{f}_{i+1}^{(i)}$$

$$\mathbf{f}_i^{(i)} = \frac{c_{i-1,i}}{c_{i,i}} \mathbf{f}_{i-2}^{(i)} - \left(1 + \frac{c_{i,i+1}}{c_{i,i}}\right) \mathbf{f}_{i+1}^{(i)}$$

$$\mathbf{f}_{i-2}^{(i)} = c_{i,i} \frac{t_1 \mathbf{d}_{i-1} + t_2 \mathbf{d}_i + t_3 \mathbf{d}_{i+1}}{[c_{i-1,i-1} c_{i,i} - c_{i-1,i}^2]}$$

$$\mathbf{f}_{i+1}^{(i)} = c_{i,i} \frac{t_4 \mathbf{d}_{i-1} + t_5 \mathbf{d}_i + t_6 \mathbf{d}_{i+1}}{[c_{i-1,i-1} c_{i,i} - c_{i-1,i}^2]}$$

$$t_1 = c_{i-1,i+1} c_{i,i} - c_{i-1,i} c_{i,i+1}$$

$$t_2 = c_{i,i+1} c_{i-1,i-1} - c_{i-1,i} c_{i-1,i+1}$$

$$t_3 = c_{i-1,i}^2 - c_{i,i} c_{i-1,i-1}$$

$$t_4 = c_{i,i} c_{i+1,i+1} - c_{i,i+1}^2$$

$$t_5 = c_{i-1,i+1} c_{i,i+1} - c_{i-1,i} c_{i+1,i+1}$$

$$t_6 = -c_{i-1,i} c_{i,i} + c_{i-1,i} c_{i,i+1} = -t_1$$

附錄 2: Tight-Binding 勢能之作用力推演

$$\begin{aligned}\mathbf{F}_i &= -\nabla_{r_i} E_c = -\nabla_{r_i} \left[\sum_i -[E_b^j + E_r^j] \right] \\ &= \sum_i \nabla_{r_i} E_b^j + \sum_j \nabla_{r_i} E_r^j = \mathbf{F}_i^b + \mathbf{F}_i^r \\ \text{令 } \mathbf{F}_i^b &= \sum_j \nabla_{r_i} E_b^j, \quad \mathbf{F}_i^r = \sum_j \nabla_{r_i} E_r^j\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i^b + \mathbf{F}_i^r = \sum_j F_{ij} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}$$

$$[\mathbf{a}] \quad \mathbf{F}_i^b = \sum_j \nabla_{r_i} E_b^j$$

$$\because E_b^j = -\left\{ \sum_k \xi^2 \exp[-2q(\frac{r_{jk}}{r_0} - 1)] \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$\begin{aligned}\mathbf{F}_i^b &= \sum_j \nabla_{r_i} E_b^j = \sum_j \nabla_{r_i} \left\{ \sum_k \xi^2 \exp[-2q(\frac{r_{jk}}{r_0} - 1)] \right\}^{\frac{1}{2}} \\ &= -\sum_j \frac{\partial}{\partial r_{jk}} \left\{ \sum_k \xi^2 \exp[-2q(\frac{r_{jk}}{r_0} - 1)] \right\}^{\frac{1}{2}} \nabla_{r_i} r_{jk} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_j \left\{ \sum_k \xi^2 \exp[-2q(\frac{r_{jk}}{r_0} - 1)] \right\}^{-\frac{1}{2}} \sum_k \exp[-2q(\frac{r_{jk}}{r_0} - 1)] \left(-\frac{2q}{r_0} \right) \nabla_{r_i} r_{jk} \\ &= \xi \frac{q}{r_0} \sum_j \left\{ \sum_k \exp[-2q(\frac{r_{jk}}{r_0} - 1)] \right\}^{-\frac{1}{2}} \sum_k \exp[-2q(\frac{r_{jk}}{r_0} - 1)] \nabla_{r_i} r_{jk} \\ &= \xi \frac{q}{r_0} \sum_j \left\{ \sum_k \exp[-2q(\frac{r_{jk}}{r_0} - 1)] \right\}^{-\frac{1}{2}} \sum_k \exp[-2q(\frac{r_{jk}}{r_0} - 1)] \left[\frac{\mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}} (\delta_{ij} - \delta_{ik}) \right] \\ &= \xi \frac{q}{r_0} \sum_j \left\{ \sum_k \exp[-2q(\frac{r_{jk}}{r_0} - 1)] \right\}^{-\frac{1}{2}} \sum_k \exp[-2q(\frac{r_{jk}}{r_0} - 1)] \frac{\mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}} \delta_{ij} \\ &\quad - \xi \frac{q}{r_0} \sum_j \left\{ \sum_k \exp[-2q(\frac{r_{jk}}{r_0} - 1)] \right\}^{-\frac{1}{2}} \sum_k \exp[-2q(\frac{r_{jk}}{r_0} - 1)] \frac{\mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}} \delta_{ik} \\ &= \xi \frac{q}{r_0} \sum_k \left\{ \sum_k \exp[-2q(\frac{r_{ik}}{r_0} - 1)] \right\}^{-\frac{1}{2}} \exp[-2q(\frac{r_{ik}}{r_0} - 1)] \frac{\mathbf{r}_{ik}}{r_{jk}} \\ &\quad - \xi \frac{q}{r_0} \sum_j \left\{ \sum_k \exp[-2q(\frac{r_{ji}}{r_0} - 1)] \right\}^{-\frac{1}{2}} \exp[-2q(\frac{r_{ji}}{r_0} - 1)] \frac{\mathbf{r}_{ji}}{r_{ji}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \mathcal{T}^{ake} \phi_m(\lambda) &= \sum_l \exp[-\lambda(\frac{r_{ml}}{r_0} - 1)] \\
 \mathbf{F}_i^b &= \xi \frac{q}{r_0} \sum_k \phi_i(2q)^{-\frac{1}{2}} \exp[-2q(\frac{r_{ik}}{r_0} - 1)] \frac{\mathbf{r}_{ik}}{r_{ik}} \quad (k \rightarrow j) \\
 &\quad - \xi \frac{q}{r_0} \sum_j \phi_j(2q)^{-\frac{1}{2}} \exp[-2q(\frac{r_{ji}}{r_0} - 1)] \frac{\mathbf{r}_{ji}}{r_{ji}} \quad (r_{ij} = r_{ji}, \mathbf{r}_{ij} = -\mathbf{r}_{ji}) \\
 &= \xi \frac{q}{r_0} \sum_j \phi_i(2q)^{-\frac{1}{2}} \exp[-2q(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1)] \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} + \xi \frac{q}{r_0} \sum_j \phi_j(2q)^{-\frac{1}{2}} \exp[-2q(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1)] \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \\
 &= \xi \frac{q}{r_0} \sum_j \{[\phi_i(2q)^{-\frac{1}{2}} + \phi_j(2q)^{-\frac{1}{2}}] \exp[-2q(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1)] \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}
 \end{aligned}$$

$$\therefore \mathbf{F}_i^b = \sum_j \nabla_{r_i} E_b^j(r_{jk}) = \xi \frac{q}{r_0} \sum_j \{[\phi_i(2q)^{-\frac{1}{2}} + \phi_j(2q)^{-\frac{1}{2}}] \exp[-2q(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1)] \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}$$

$$\mathbf{[b]} \quad \mathbf{F}_i^r = \sum_j \nabla_{r_i} E_r^j$$

$$\because E_r^j = \sum_k A \exp[-p(\frac{r_{jk}}{r_0} - 1)]$$

$$\begin{aligned}
 \mathbf{F}_i^r &= \sum_j \nabla_{r_i} E_r^j = \sum_j \nabla_{r_i} \sum_k A \exp[-p(\frac{r_{jk}}{r_0} - 1)] = A \sum_j \sum_k \nabla_{r_i} \exp[-p(\frac{r_{jk}}{r_0} - 1)] \\
 &= A \sum_j \sum_k \frac{\partial}{\partial r_{jk}} \exp[-p(\frac{r_{jk}}{r_0} - 1)] \nabla_{r_i} r_{jk} = A \sum_j \sum_k \exp[-p(\frac{r_{jk}}{r_0} - 1)] (\frac{-p}{r_0}) \nabla_{r_i} r_{jk} \\
 &= -A \frac{p}{r_0} \sum_j \sum_k \exp[-p(\frac{r_{jk}}{r_0} - 1)] \nabla_{r_i} r_{jk} = -A \frac{p}{r_0} \sum_j \sum_k \exp[-p(\frac{r_{jk}}{r_0} - 1)] \frac{\mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}} (\delta_{ij} - \delta_{ik}) \\
 &= -A \frac{p}{r_0} \sum_j \sum_k \exp[-p(\frac{r_{jk}}{r_0} - 1)] \frac{\mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}} \delta_{ij} + A \frac{p}{r_0} \sum_j \sum_k \exp[-p(\frac{r_{jk}}{r_0} - 1)] \frac{\mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}} \delta_{ik} \\
 &= -A \frac{p}{r_0} \sum_k \exp[-p(\frac{r_{ik}}{r_0} - 1)] \frac{\mathbf{r}_{ik}}{r_{ik}} \quad (k \rightarrow j) \\
 &\quad + A \frac{p}{r_0} \sum_j \exp[-p(\frac{r_{ji}}{r_0} - 1)] \frac{\mathbf{r}_{ji}}{r_{ji}} \quad (r_{ij} = r_{ji}, \mathbf{r}_{ij} = -\mathbf{r}_{ji}) \\
 &= -A \frac{p}{r_0} \sum_j \exp[-p(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1)] \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} - A \frac{p}{r_0} \sum_j \exp[-p(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1)] \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \\
 &= -2A \frac{p}{r_0} \sum_j \exp[-p(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1)] \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}
 \end{aligned}$$

$$\mathbf{F}_i^r = \sum_j \nabla_{r_i} E_r^j = -2A \frac{p}{r_0} \sum_j \exp[-p(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1)] \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}$$

[c] $\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i^b + \mathbf{F}_i^r$

$$\mathbf{F}_i^b = \xi \frac{q}{r_0} \sum_j \{[\phi_i(2q)^{-\frac{1}{2}} + \phi_j(2q)^{-\frac{1}{2}}] \exp[-2q(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1)]\} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}$$

$$\mathbf{F}_i^r = -2A \frac{p}{r_0} \sum_j \exp[-p(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1)] \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i^b + \mathbf{F}_i^r &= \xi \frac{q}{r_0} \sum_j \{[\phi_i(2q)^{-\frac{1}{2}} + \phi_j(2q)^{-\frac{1}{2}}] \exp[-2q(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1)]\} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} - 2A \frac{p}{r_0} \sum_j \exp[-p(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1)] \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \\ &= \sum_j \left\{ -\frac{2Ap}{r_0} \exp[-p(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1)] + \frac{q\xi}{r_0} [\phi_i^{-\frac{1}{2}}(2q) + \phi_j^{-\frac{1}{2}}(2q)] \exp[-2q(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1)] \right\} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} = \sum_j F_{ij} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \end{aligned}$$

故

$$\mathbf{F}_i = \sum_j F_{ij} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}$$

$$F_{ij} = -\frac{2Ap}{r_0} \exp[-p(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1)] + \frac{q\xi}{r_0} [\phi_i^{-\frac{1}{2}}(2q) + \phi_j^{-\frac{1}{2}}(2q)] \exp[-2q(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1)]$$

附錄 3: 證明 Lissajous 橢圓

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \cos \theta$$

$$\tau = \tau_0 \sin(\theta + \delta), \quad \delta \in [0, \frac{\pi}{2})$$

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \cos \theta \Rightarrow \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_0} \right)^2 = \cos^2 \theta$$

$$\tau = \tau_0 \sin(\theta + \delta) \Rightarrow \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^2 = \sin^2(\theta + \delta)$$

Assume $\sin^2(\theta + \delta) = \sin^2 \theta + A(\theta, \delta)$

$$\left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_0} \right)^2 + \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^2 = \cos^2 \theta + \sin^2(\theta + \delta) = \cos^2 \theta + \sin^2 \theta + A(\theta, \delta) = 1 + A(\theta, \delta)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{1}{\sqrt{1+A}} \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_0} \right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{1+A}} \frac{\tau}{\tau_0} \right)^2 = 1, \text{ 為斜橢圓方程式, 長短軸不與 } xy \text{ 座}$$

標軸平行。

假如流體為完全彈性， $\delta = 0$ ， $A = 0$ ，

$$\Rightarrow \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_0} \right)^2 + \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^2 = 1$$

為正橢圓方程式，長短軸與 xy 座標軸平行。

假如流體為完全黏性， $\delta = \frac{\pi}{2}$ ， $\tau = \tau_0 \sin(\theta + \delta) = \tau_0 \cos \theta$

$$\frac{\dot{\gamma}}{\tau} = \frac{\dot{\gamma}_0 \cos \theta}{\tau_0 \cos \theta} = \frac{\dot{\gamma}_0}{\tau_0} \Rightarrow \tau = \tau_0 \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_0}, \text{ 為線性方程式。}$$

作者簡歷

姓名：曾煥鋁

生日：民國 66 年 02 月 04 日

永久住址：新竹市田美二街 37 號

聯絡電話：(03) 5328103

學歷：

89.9~97.12 國立交通大學應用化學所博士

84.9~89.6 國立台北科技大學化學工程系學士

81.9~84.6 省立新竹高工化學工程科



著作目錄

Journal Papers

◆ Published

1. Huan-Chang Tseng, Jiann-Shing Wu, and Rong-Yeu Chang, “Shear thinning and shear dilatancy of liquid *n*-hexadecane via equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics simulations: Temperature, pressure, and density effects,” *Journal of Chemical Physics*, **129**, 014502 (2008). (SCI; impact factor: 3.044)

◆ In Press

1. Huan-Chang Tseng, Jiann-Shing Wu, and Rong-Yeu Chang, “Nano-contraction flows of short-chain polyethylene via molecular dynamics simulations,” *Molecular Simulation*. (SCI; impact factor: 1.133)

◆ Revised

1. Huan-Chang Tseng, Jiann-Shing Wu, and Rong-Yeu Chang, “Master curves and radial distribution functions for shear dilatancy of liquid *n*-hexadecane via non-equilibrium molecular dynamics simulations,” *Journal of Chemical Physics*. (SCI; impact factor: 3.044)

◆ Under Review

1. Huan-Chang Tseng, Jiann-Shing Wu, and Rong-Yeu Chang, “Material functions of liquid *n*-hexadecane under steady shear via non-equilibrium molecular dynamics simulations: Temperature, pressure, and density effects,” *Journal of Chemical Physics*. (SCI; impact factor: 3.044)

◆ Submitted

1. Huan-Chang Tseng, Jiann-Shing Wu, and Rong-Yeu Chang, “Linear viscoelasticity and thermorheological simplicity of *n*-hexadecane under sinusoidal oscillatory shear via non-equilibrium molecular dynamics simulations,” *Journal of Chemical Physics*. (SCI; impact factor: 3.044)

Conference Papers

◆ Revised

1. Huan-Chang Tseng, Jiann-Shing Wu, and Rong-Yeu Chang, “Linear viscoelastic properties of n-hexadecane under oscillatory shear via non-molecular dynamics simulations,” ANTEC 2009, SPE’S 67th Annual Technical Conference, Chicago, U.S.A, June 22-24.

◆ Published

1. Huan-Chang Tseng , Jiann-Shing Wu, and Rong-Yeu Chang, “Application of Molecular Dynamics Simulation on Phenomena of Nano-scale Polymer of Extrusion Flows,” 2005 Cross-Strait Academic Workshop on Advanced Technology of Materials Forming and Die/Mold, Xi’An, China, Aug 12-14, 2005.
2. Huan-Chang Tseng, Jiann-Shing Wu, and Rong-Yeu Chang, “Rheology phenomena of nano-extrudate flow,” ANTEC 2006, SPE’S 64th Annual Technical Conference, Charlotte, U.S.A, May 7-11, 2006.
3. 曾煥鋁, 吳建興, 張榮語, ”短鏈聚苯乙烯於奈米擠出流動之分子動力學模擬” 第 31 屆高分子研討會 (Jan. 18-29, 2008, Hsinchu, Taiwan).
4. Huan-Chang Tseng , Jiann-Shing Wu, and Rong-Yeu Chang, “Prediction of Nano-rheological Properties in Extrusion Process via Molecular Dynamics Simulations,” 2008 Cross-Strait Academic Workshop on Advanced Technology of Materials Forming and Die/Mold, Beijing, China, Nov. 15-17, 2008.