

# 國立交通大學

應用化學系

碩士論文

水及鹽類水溶液之熱力學性質、鍵結行為及系統結構之探討：分子動力學模擬的研究

Studies on the Thermal Dynamic Properties, Bonding Behavior and Structure of Water and Ionic Aqueous Systems: A Molecular Dynamics Simulation Study

研究生：周東和

指導教授：吳建興 教授

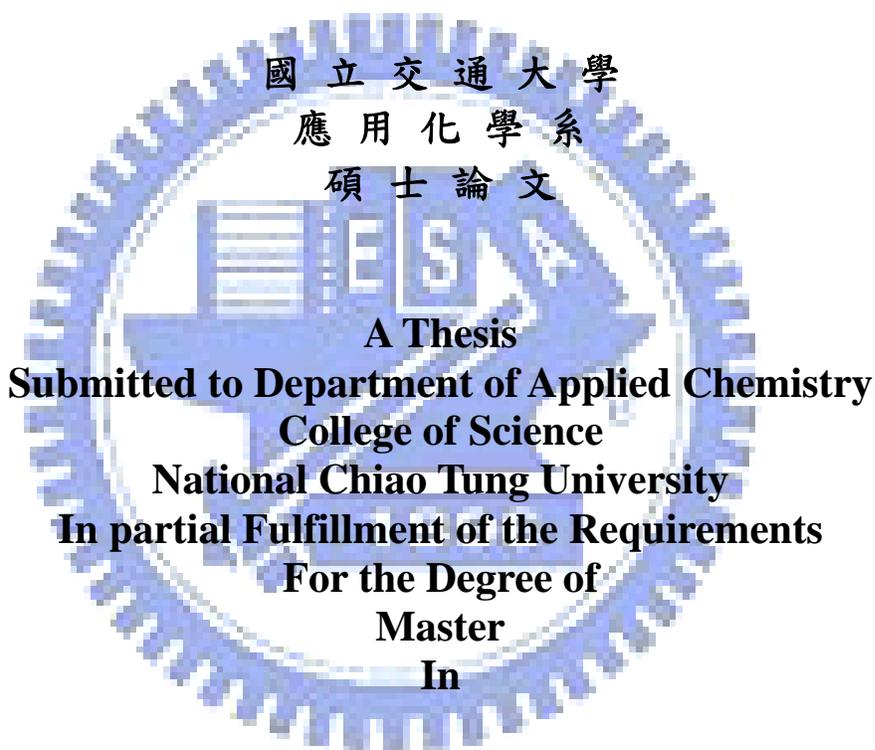
中華民國九十六年六月

水及鹽類水溶液之熱力學性質、鍵結行為及系統之探討：分子動力學模擬

**Studies on the Thermal Dynamic Properties, Bonding Behavior and Structure of Water and Ionic Aqueous Systems: A Molecular Dynamics Simulation Study**

研究生：周東和  
指導教授：吳建興

Student : Dong-Han Chou  
Advisor : Jiann-Shing Wu



**Applied Chemistry**

**June 2007**

**Hsinchu, Taiwan, Republic of China**

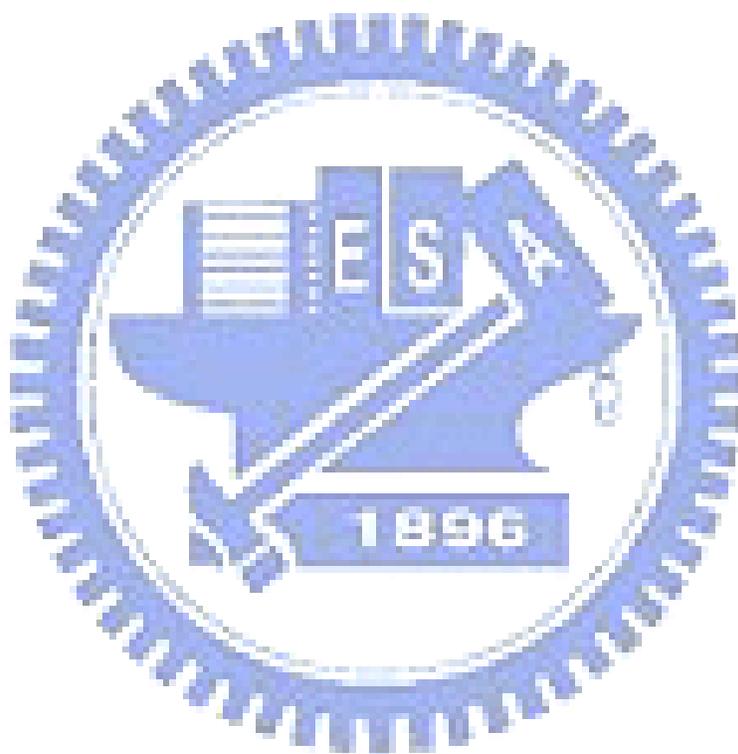
中華民國九十六年六月

## 中文摘要

本論文之目的，是找出一個適合模擬高分子溶液(Polymer solution)的水分子模型(Water model)並且以此模型建立一水溶液(包含離子)模擬系統。相較於其他水分子模型，Flexibile three center (F3C) model 已經用於大尺度的巨分子(Macromolecules)溶液的模擬，並且相當符合實驗結果。由於其勢能的短距離截斷(Short range truncation)的補償計算相當好，因此它適合於需要高計算速度的模擬系統。在統計性質上，如水溶液的結構、動態與熱力學性質在不同溫度、壓力以及系統尺度，都與實驗結果相當符合。本研究在相同模擬系統下，統計性質也與文獻相當符合。

研究分為三部分：帶電的水溶液(Charged aqueous solutions)的結構與動態性質；改變溫度、加入不同的離子種類與數量對奈米液滴的影響；給予帶電水溶液的液滴不同的合併速度，對於液滴合併過程的影響。目前對於帶電荷的奈米液滴的結構性質、碰撞以及合併過程的瞭解相當少。研究結果顯示，水合作用(Hydration)對水溶液性質影響甚劇，主要是因為庫倫靜電力影響水分子的空間排列與方位，直接影響氫鍵的形成。但是，由於Cl...H 鍵結相當的強，因此能加強水分子在溶液中的結構性質。而模擬帶電水溶液的奈米液滴(液滴半徑約 1nm)在真空系統中，是模擬液滴擁有不同種類與數量的離子，如 Sodium ions、Chloride ions 或兩種離子等量存在。純水溶液或是僅含有 Sodium ions 的液滴皆無法在 330-360K 的真空環境下，維持奈米液滴的形狀。給予兩液滴額外的速度在特定方向，可觀察兩液滴合併的過程。結果顯示，給予不同的速度，5 m/s、50 m/s、150 m/s 與 200 m/s，兩液滴會從僅僅靠近乃至於完全合併。在 150 m/s 時，兩液滴間會產生數個水分子所形成的架橋結構(Bridge structure)。而液滴的表面積與體積是相當重要的參考依據，本研究藉由 Molecular modeling software：Tinker，以 Solvent accessible surface 的演算法計算表面積與體

積，得到了單一個液滴、兩液滴合併以及與合併液滴是相同狀態的液滴，  
後二者的液滴的表面積對體積比率，確定此合併液滴是一穩定結構。



## Abstract

This study investigates on obtaining a water model suited to long simulation time of macromolecules in solution and constructing a simulation system of aqueous solutions. Comparison between other models revealed that flexible three-center model has been already used in many large-scale simulation and it's provided with experimental data. Because the model works well with short-range truncation suited to high-speed computation. It's tested by comparing the structural, dynamic and thermodynamic properties of water in aqueous solution, at several temperature and density, with the other models and experimental data. Our program also was tested by calculation such properties and fitted these literature very well.

Therefore, the aims of research divide into three parts: First is tested for many water properties comparing with literature ; Second investigates on the structural and dynamic properties of brine solutions ; the other simulates charged aqueous nanodroplets for different condition, which were different temperatures, the number of ions, the type of ion and the size of droplets, in vacuum and these nanodroplets were given some additional velocity ranging from 1 m/s to 200 m/s to observe two nanodroplets bumped into or merged each other or merged . Studies show that ionic solvation shell effects strongly on the water structure in aqueous solution, like  $\text{Cl}^-$  anion makes water more slow meaning ionic solvation shells are rigid. Computation of Bond time correlation functions shows that  $\text{Cl}^-$ -water pair can hold longer than water-water pair. The rigidity can play an important role in charged aqueous nanodroplets. At several conditions, the nanodroplet including  $\text{Cl}^-$  ions were stable. Giving two nanodroplets a velocity in a direction to overcome the

surface energy of the droplet made a formation of bridge structure and giving more kinetic energy performed the merged process. To calculate the surface area and volume of a nanodroplet, there are the merged nanodroplet and a nanodroplet had the same number water molecules and ions of the merged nanodroplet, we use the molecular modeling software TINKER implemented the algorithms of solvent accessible surface. The result of computation can prove the merged nanodroplet is the stable structure.



## 誌謝

光陰冉冉似浮光，在即將畢業的前夕，回顧碩士生涯感觸良多。首先，感謝指導教授，吳建興博士的指導與關懷，其學業上的諄諄教誨與事必躬親的態度，使學生獲益良多；特別在學術研究上、其細心、仔細與專注的程度，更令學生印象深刻，且深深體會學海無涯，為勤是岸的道理，在往後的研究或工作生涯中，必定時時警惕自己。另外，更要感謝清大化工系張榮語教授，在 CAE 研究室中，張教授提供最完善的資源與良好的研究環境。每週撰寫研究與成果報告的訓練，更讓學生收穫不少，在口語表達以及報告撰寫的能力大幅提升。另外，其學者風範與工程師的反應能力，也深植學生腦海，期許自我能夠成為兼具工程師與科學家能力的人才。十分有緣能夠與各位學長姐、同學以及學弟妹渡過這些共同研究、成長與玩樂的時光，藉由謝誌一一表達對你們的感謝與祝福；煥鋁、阮沈、文彥、鎮杰以及啟夫學長祝你們的研究能順順利利；穎玫、明熙以及丘宏同學祝你們在未來的人生旅途上能夠平平安安；建超、長福、煜智以及玉蕙祝你們寫程式能夠順心如意，跑程式時，不當機、不發散以及結果符合物理意義，順利地畢業。感謝我的父母親以及女友，幫助我跨越許多的挑戰與難關。最後，由衷感謝各位！儘管光陰似箭，歲月如梭，但與大家回憶及情誼深深烙印在心田中，難以忘懷！

周東和

民國九十六年五月二十八日星期一

# 目錄

中文摘要.....	III
Abstract.....	V
誌謝.....	VII
目錄.....	VIII
圖目錄.....	IX
表目錄.....	XIII
符號說明.....	XIV
第 1 章、緒論.....	1
第 2 章、文獻回顧.....	5
2.1 分子動力學模擬.....	5
2.2 勢能模型.....	8
2.3 鹽類水溶液的性質.....	11
2.4 水溶液的奈米液滴(Aqueous Nanodroplets).....	14
第 3 章、研究方法.....	16
3.1 理論基礎與模擬流程圖.....	16
3.2 勢能模型.....	18
3.3 計算與分析的方法.....	21
第 4 章、結果與討論.....	35
4.1 水分子之徑向分佈函數的模擬結果.....	35
4.2 模擬水溶液的超臨界狀態.....	41
4.3 水溶液的擴散係數.....	46
4.4 鹽類水溶液(Ionic Aqueous Solutions)的性質.....	48
4.5 帶電水溶液的奈米液滴(Charged Aqueous Nanodroplets).....	62
4.5.1 液滴性質.....	62
4.5.2 液滴的運動與合併(Merged)過程.....	73
第 5 章、結論與未來展望.....	87
第 6 章、參考文獻.....	89

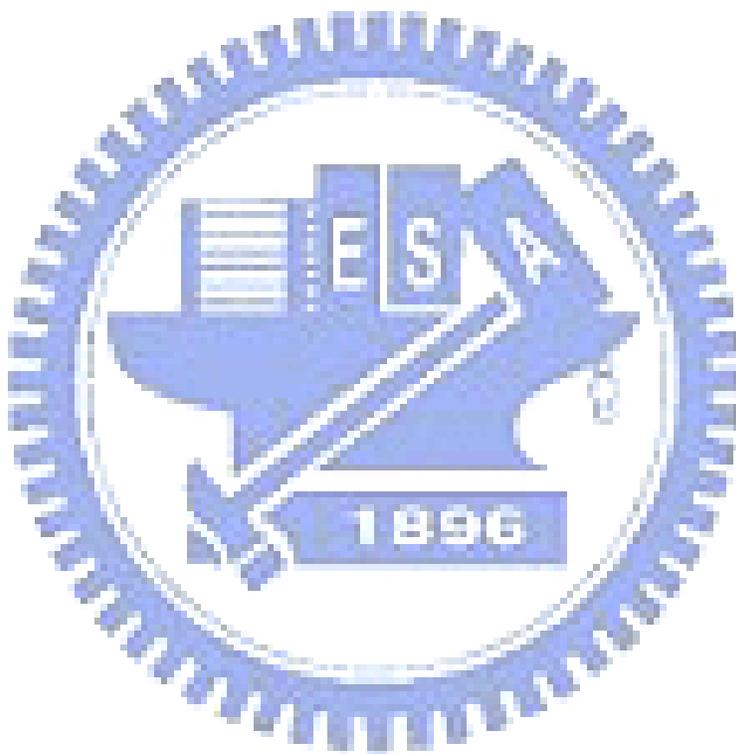
## 圖目錄

Fig. 1-1 噴流系統示意圖。.....	3
Fig. 1-2 左邊圖為日本Sony公司 2007 年所發表的電子紙。.....	4
Fig. 2-1 最簡化的勢能形式。.....	7
Fig. 2-2 Engineering Village 2 資料庫搜尋以Molecular dynamics simulation 為關鍵字的文獻數量與發表年代之長條圖。.....	7
Fig. 2-3 氫鍵形成時的幾何限制。.....	12
Fig. 3-1 本研究的模擬步驟流程圖。.....	17
Fig. 3-2 水溶液系統初始化結果圖 (216 個水分子及 4 個氯離子)。.....	21
Fig. 3-3 二維週期性邊界作用示意圖。.....	23
Fig. 3-4 二維週期性邊界作用示意圖。.....	24
Fig. 3-5 二維週期性邊界作用示意圖。.....	24
Fig. 3-6 鄰近列表法示意圖。.....	27
Fig. 3-7 徑向分佈函數物理示意圖。.....	31
Fig. 3-8 方均根位移統計的方法。.....	32
Fig. 3-9 氫鍵形成的幾何限制條件。.....	34
Fig. 4-1 依據文獻[2]的系統設定。.....	36
Fig. 4-2 文獻[2]的O...O徑向分佈函數結果。.....	37
Fig. 4-3 本研究的O...O徑向分佈函數結果。.....	37
Fig. 4-4 文獻[2]的O...H徑向分佈函數結果。.....	38
Fig. 4-5 本研究的O...H徑向分佈函數結果。.....	38
Fig. 4-6 文獻[2]的O...H徑向分佈函數結果。.....	39
Fig. 4-7 本研究的O...H徑向分佈函數結果。.....	39
Fig. 4-8 依據Liew[63]對液氣界面之模擬系統設定。.....	42
Fig. 4-9 計算不同溫度下，氣液介面的密度分佈情形。.....	43
Fig. 4-10 Liew[63]以可撓性勢能(SPC-MTR)模擬氣液界面的密度分佈結 果。.....	43
Fig. 4-11 將各溫度液氣界面厚度(Thickness between liquid and vapor interface)繪製成X-Y圖。.....	44
Fig. 4-12 將統計之結果與文獻模擬的結果[63]以及實驗數據(NBS/NRC Steam Tables, Hemisphere, WA, 1984)進行比較。.....	45
Fig. 4-13 各溫度之方均根位移的收斂情形。.....	47
Fig. 4-14 各溫度下，計算MSD斜率求得的擴散係數。擴.....	47
Fig. 4-15 記錄各離子對在水溶液中運動軌跡情形。.....	49

Fig. 4-16 Levitt[2]的紀錄離子運動的結果。	49
Fig. 4-17 水分子的速度相關函數。	50
Fig. 4-18 Chloride ions的速度相關函數。	50
Fig. 4-19 氫鍵與Cl...H鍵結的連續鍵結時間相關函數(Continuous bonded time correlation)。	51
Fig. 4-20 氫鍵與Cl...H鍵結的間歇的鍵結時間相關函數(Intermittent bonded time correlation)。	51
Fig. 4-21 全部氫鍵數目統計方法示意圖。	52
Fig. 4-22 全部數目氫鍵數目徑向分佈對Sodium ion-水分子的徑向分佈結果。	53
Fig. 4-23 全部數目氫鍵數目徑向分佈對Sodium ion-水分子的徑向分佈結果。	53
Fig. 4-24 系統溫度 298K至 638K時，時間以及分子數目平均之氫鍵數目統計結果圖。	54
Fig. 4-25 全部數目氫鍵數目徑向分佈對應Chloride ion-水分子的徑向分佈結果(258K)。	55
Fig. 4-26 全部數目氫鍵數目徑向分佈對應Chloride ion-水分子的徑向分佈結果(298K)。	55
Fig. 4-27 離子濃度(Chloride ion)對於平均氫鍵數目的影響。	56
Fig. 4-28 Chloride ion的水合作用力幫助水分子排列成四面體空間結構。	57
Fig. 4-29 模擬溫度從 273K到 638K的O...O徑向分佈函數。	59
Fig. 4-30 將Chloride ions水溶液系統之溫度對應O...O徑向分佈函數之第一波峰(Rv1)值繪製成圖。	59
Fig. 4-31 將Chloride ions水溶液系統之不同溫度對應Cl...H徑向分佈函數值繪製成圖。	60
Fig. 4-32 將Chloride ions水溶液系統之不同溫度對應Cl...O徑向分佈函數圖。	60
Fig. 4-33 離子濃度變化(0.0091g/cm <sup>3</sup> 至 0.273g/cm <sup>3</sup> )對Cl...O徑向分佈的影響。似乎影響不大(約 5%以內的變化)。	61
Fig. 4-34 離子濃度變化(0.0091g/cm <sup>3</sup> 至 0.273g/cm <sup>3</sup> )對Cl...H徑向分佈的影響。似乎也影響不大(約 5%以內的變化)。	61
Fig. 4-35 加入適當數量的Chloride ions 可在高溫時，穩定維持液滴的形狀。	65
Fig. 4-36 相同溫度與初始化位置的狀態下，沒有加入Chloride ions 的奈	

米液滴在高溫時，無法形成液。	65
Fig. 4-37 模擬奈米液滴運動之系統溫度變化情形。	66
Fig. 4-38 奈米液滴平均氫鍵數目分佈統計(273K)。	66
Fig. 4-39 奈米液滴平均氫鍵數目分佈統計(330K)。	67
Fig. 4-40 奈米液滴平均氫鍵數目分佈統計(360K)。	67
Fig. 4-41 奈米液滴平均水分子密度分佈統計(273K)。	68
Fig. 4-42 奈米液滴平均水分子密度分佈統計(330K)。	68
Fig. 4-43 液滴水分子平均密度分佈(Square)與離子位置分佈機率(長條圖)的共繪圖。	69
Fig. 4-44 液滴水分子平均密度分佈(Square)與離子位置分佈機率(長條圖)的共繪圖。	69
Fig. 4-45 液滴水分子平均密度分佈(Square)與離子位置分佈機率(長條圖)的共繪圖。	70
Fig. 4-46 離子位置分佈機率圖(273K)。	70
Fig. 4-47 離子位置分佈機率圖(273K, 1320 個水分子)。	71
Fig. 4-48 離子位置分佈機率圖(360K, 1320 個水分子)。	71
Fig. 4-49 水分子平均密度對應離子位置分佈機率圖(330K、1320 個水分子、13 個Chloride ions)。	72
Fig. 4-50 奈米液滴的運動軌跡瞬照圖(330K)。	75
Fig. 4-51 奈米液滴的運動軌跡瞬照圖(330K)。	75
Fig. 4-52 奈米液滴的運動軌跡瞬照圖(360K)。	76
Fig. 4-53 奈米液滴的運動軌跡瞬照圖(390K)。	76
Fig. 4-54 奈米液滴的運動軌跡瞬照圖(330K)。	77
Fig. 4-55 4 個Chloride ions與 4 個Sodium ions加入 50 個水分子之中。	77
Fig. 4-56 8 個Chloride ions加入有 50 個水分子的奈米液滴(330K)。	78
Fig. 4-57 8 個Chloride ions加入有 50 個水分子的奈米液滴(360K)。	78
Fig. 4-58 給予兩液滴特定速度相撞(+5 m/s, -5 m/s)。	81
Fig. 4-59 給予兩液滴特定速度相撞(+5 m/s, -5 m/s)。液滴平均動能變化。	81
Fig. 4-60 給予兩液滴特定速度相撞(+50 m/s, -50 m/s)。	82
Fig. 4-61 給予兩液滴特定速度相撞(+50 m/s, -50 m/s)。液滴平均動能變化。	82
Fig. 4-62 給予兩液滴特定速度相撞(+150 m/s, -150 m/s)。	83
Fig. 4-63 給予兩液滴特定速度相撞(+150 m/s, -150 m/s)。液滴平均動能變化。	83

Fig. 4-64 給予兩液滴特定速度相撞(+150 m/s, -150 m/s)。形成架橋結構。	84
Fig. 4-65 給予兩液滴特定速度相撞(+200 m/s, -200 m/s)。液滴會合併，達到質心-質心間距離的最小值(約 1.3nm)，形成合併的結果。	84
Fig. 4-66 給予兩液滴特定速度相撞(+200 m/s, -200 m/s)。	85
Fig. 4-67 建立 100 個水分子(含有 16 個Chloride Ions)的液滴。	86



## 表目錄

Table. 2-1 F3C model在各種性質模擬計算之結果[2]，在與實驗結果有良好的準度，與其他勢能比較上(文獻值)，兩者結果大約相近，F3C甚至更接近實驗值(其中gp1 表示徑向分佈函數中第一波峰、gv1 表示第一波谷、rp1 表示第一波峰的距離、以及rv1 表示第一波谷的距離)。	10
Table. 2-2 Ewald sum和截斷勢能法之比較[37]。	10
Table. 3-1 原子質量參數	19
Table. 3-2 鍵結拉伸能量參數	20
Table. 3-3 鍵結彎曲能量參數	20
Table. 3-4 凡得瓦能量參數	20
Table. 3-5 各原子的帶電價數	20
Table. 4-1 溫度與密度改變對水分子結構的影響	35
Table. 4-2 模擬巨觀性質之系統設定，不同溫度對應之密度。	36
Table. 4-3 鹽類水溶液之徑向分佈函數的文獻結果	40
Table. 4-4 有關於鹽類水溶液之配位數的文獻結果	40
Table. 4-5 擬合曲線之氣液相密度	44
Table. 4-6 不同種類的勢能模擬結果	44
Table. 4-7 離子與離子間受到最強作用力的距離	49
Table. 4-8 液滴合併前後以及表面積對體積比率之關係	85

## 符號說明

$\alpha$	水分子對水分子間之 $\angle HOO$
$A_{sc}$	截斷函式之補償係數
$CN$	配位數
$C_v$	速度自相關函數
$C_{HB}(t)$	間歇氫鍵相關函數(Intermittent hydration bond correlation function)
$D$	擴散係數
$d$	氣液界面厚度之參數
$\Delta t$	步進時間(Timestep)
$\varepsilon$	Lennard-Jones (Van der Waal) potential 能量參數
$g(r), Gr$	徑向分佈函數(Radial distribution function)
$\xi$	Nose-Hoover thermostat 之摩擦參數
$F$	作用力場(Force Field)
$f$	真空介電係數 (Vacuum permittivity)
$g$	系統自由度
$h(t)$	紀錄時間 t 鍵結是否存在的函數
$H(t)$	紀錄起始時間至時間 t, 鍵結是否連續存在的函數
$k$	波茲曼常數
$K_{\alpha\beta}$	動能項(計算壓力用)
$L$	週期性系統(Periodic boundary condition)的邊長
$N$	系統粒子總數
$N_K$	K 時間時的徑向分佈結果
$m_i$	粒子 i(原子或分子)的質量
$p_i$	粒子 i(原子或分子)的動量向量
$Q$	Nose-Hoover thermostat 之控溫參數
$r_i$	粒子 i(原子或分子)的位置向量
$\dot{r}_i, v_i$	粒子 i(原子或分子)的速度向量
$\ddot{r}_i, a_i$	粒子 i(原子或分子)的加速度向量
$r_{ij}$	粒子 i 與粒子 j 之距離向量
rp1	徑向分佈函數第一波峰值
rv1	徑向分佈函數第一波谷值
$S$	截斷位移函式(Truncation shift function)
$S_{HB}(t)$	連續氫鍵相關函數(Continue hydration bond correlation)

	function)
$\sigma$	Lennard-Jones (Van der Waal) potential 平衡距離參數
$T_D$	控溫欲達到之溫度
$U$	勢能場(Potential Field)
$W_{\alpha\beta}$	維里項
$z$	吉布氏分離表面之參數(Gibb's dividing surface)
$\langle \dots \rangle$	累計次數平均



# 第1章、緒論

藉由分子動力學 (Molecular dynamics, MD) 模擬研究各種材料的結構、流變、動態及熱力學等性質的文獻正以爆炸性的速度發表。在那些連續理論方程式不能良好描述或近似實際結果的部分、實驗的方法相當困難或不易觀察的部分、以及一些特殊的微特徵的研究，電腦模擬能提供一個強大的研究工具，深入地瞭解這些現象與性質。分子動力學將分子視為數個粒子 (All atom model)，以牛頓與漢米頓力學的運動方程式，選擇模擬材料的勢能函式 (Potential function)，搭配適當的數值方法 (設定積分的步進時間間隔)，解得粒子的運動軌跡、速度與受力等。其能夠仔細地顯示運動軌跡，提供上述情形在微觀 (原子階層) 的觀察與統計熱力學的分析。

本研究室致力於奈米加工模擬領域，開發奈米製程的模擬技術。目前相當看好奈米液滴應用範圍與學術研究的價值。如以奈米噴流加工製程 (Nanojet printing process) 或奈米噴墨列印製程 (Nano ink-jet printing process) 技術產生奈米液滴，並且用於光電元件的製程，如 Fig. 1-1所示。遂將其研究背景分為以下幾點：

1. 奈米液滴是藉由奈米噴流加工製程所產生 (其製程可大量節省成本，並且適合溶液製程，特別適合光電高分子材料的應用)。
2. 產業界需要相關奈米製程技術之研究與開發，爭取奈米軟性電子產品的商機。如日本Sony公司以領先全球的製程技術，首先發表電子紙 (參考 Fig. 1-2) 的高科技產品。此產品廣受矚目，公司股價隨之上升。
3. 奈米液滴能廣泛應用，例如製造奈米光子材料 (如 Quantum dot)、奈米金屬導線、奈米焊點與奈米矽基材 (Substrate) 等等方面的奈米光電元件。另外，其他方面的應用，還包含質譜儀分析技術 (電灑游離質譜法會產生許多帶電荷的液滴)，噴

霧塗佈 (Spray coating) 、噴霧冷卻 (Spray cooling) 以及噴霧成形 (Spray forming) 等等方面。

另外一方面，過去研究所使用的水分子模型 (Water model) [1]在本研究中重新考慮計算效率與結果準確性的平衡；過去研究中，計算庫倫靜電力的分子有一困難的挑戰，便是其數學模型在庫倫靜電力的處理(非收斂性)；過去的演算法是相當複雜且計算量龐大，導致耗費時間成本高。然而，Flexible three center point model (F3C model) 計算此類遠距離作用力，具有高效率 (截斷勢能) 與高準確度 (補償方程式)。根據 Levitt 等人[2](1997)指出，F3C 是被建立成能夠有效率地模擬巨分子 (Macromolecules) 在溶液中的運動軌跡 (Trajectories) 的勢能模型，此最大的不同之處在於能量的收斂性與非鍵結截斷技巧，能夠讓計算時間大幅減少。目前已經用於模擬許多長時間的巨分子溶液的運動軌跡，並且在數種溫度與密度下，模擬結果與實驗結果相當符合[2]。

本研究將以 F3C 模擬純水溶液、鹽類水溶液以及帶電水溶液的奈米液滴 (Charged aqueous nanodroplets)。在純水溶液與鹽類水溶液的系統中，控制的變因有溫度、密度 (離子數目)、加入離子種類 ( $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 和  $\text{NaCl}$  離子對)。統計的性質包括：壓力、擴散係數 (Diffusion coefficient)、超臨界溫狀態的模擬、徑向分佈函數 (Radial distribution function)、平均氫鍵數目、氫鍵時間相關函數 (Hydrogen bond time correlation function) 以及速度自相關函數 (Velocity-Velocity correlation function) 等等。

研究的最後一部份，是模擬帶電水溶液的奈米液滴 (Charged aqueous nanodroplets) 的運動行為與合併 (Merged) 過程。水溶液是最廣泛使用的溶液之一。從 1970 年開始，微米尺度的水溶液的液滴之性質或運動過程，已經透過理論分析[3-6]，實驗觀察[7-10]與電腦模擬[11, 12]等方面進行研究。近年來在奈米尺度的液滴 (純水、帶有電荷或高分子溶液的液滴)，以理論分析[13, 14]與分子動力學模擬[15-18]的研究正在發展中。目前在這方面，有許多物理化學性質，運動過程與機

制尚待更深入的瞭解與釐清。模擬帶電水溶液的奈米液滴 (Charged aqueous nanodroplets) 對於研究室自行開發的程式更有兩點貢獻：

1. 建立適合計算高分子溶液的水分子模型之分子動力學模擬的程式，其具高速的計算能力與性質的準確性 (請參考 Table. 2-1 與 Table. 2-2) 。
2. 建立多種統計性質之程式架構：如徑向分佈函數 (Radial distribution function)、時間相關函數 (Time correlation function)、氫鍵鍵結的統計、液滴表面積與體積的計算等等 方面 (請參考第三章) 。

帶電水溶液的奈米液滴 (Charged aqueous nanodroplets) 的研究可分為：

- 改變液滴的溫度、尺寸 (Size)、離子數量以及帶電荷類型分析液滴結構的改變。
- 觀察液滴-液滴間的吸引或排斥的運動過程，並且提供特定方向一額外的動能模擬液滴的合併過程。



Fig. 1-1 噴流系統示意圖。藉由微奈米尺度的噴嘴系統製造出奈米液滴，是目前受到重視的高潛力加工製程系統之一。

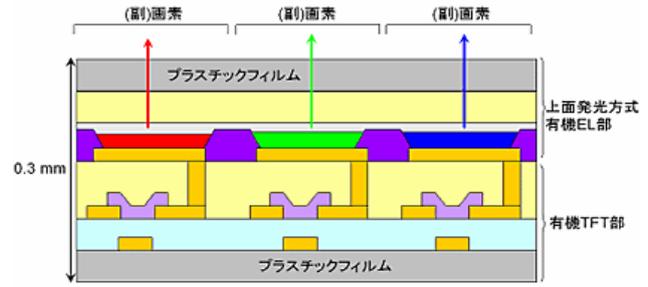


Fig. 1-2 左邊圖為日本 Sony 公司 2007 年所發表的電子紙。中間圖為該產品內部結構示意圖，是以該公司所自行開發的微加工製程技術所製造。

資料來源：<http://www.sony.co.jp/sonyinfo/News/Press/200705/07-053/index.html>

本研究並非以套裝軟體 (如 Materials Studio 4.2) 或開放源程式碼 (如 DL\_POLY 214 program) 進行研究，而是先瞭解分子動力學模擬的邏輯架構與物理意義，將數學方程式轉譯為 C Double Plus 程式碼，並且設計系統條件的設定方法與建立不同的統計性質所需要的演算法，處理隨模擬時間輸出資料，如分子的位置、速度與作用力等數值，最後統計得到所有的數據結果。



## 第2章、文獻回顧

### 2.1 分子動力學模擬

分子動力學理論是 Irving[19]等人(1950)提出，以勢能函數模型 (Potential model) 表示粒子 (包含分子基團或原子) 系統的能量關係，以數值演算法解出牛頓運動方程式，可決定步進時間的各個粒子軌跡、速度及加速度等結果，而結果的變化性質可用於計算系統的性質。Alder [20, 21] 等人以硬球 (Hard spheres) 勢能模擬粒子的運動，硬球的物理模型是當兩粒子接觸瞬間才有作用力產生，其後發展出軟球 (Soft Spherers) 勢能，又稱為 Lennard Jones potential，而 Rahman[22] 等人 (1964) 用其模擬液態氫的運動與計算氣體的性質。分子動力學模擬的對象逐漸從原子，理想氣體、簡單液體、牛頓流體、非牛頓流體、金屬、半導體、以及高分子等等。尤其近數十年來，拜電子計算機的運算能力大幅提昇，分子模擬逐漸受到重視。以分子動力學理論的數學模式 (包含分子勢能、數值積分演算法與統計熱力學性質)，可就實驗上觀察到的微觀系統的現象與性質，進一步驗證或說明，深入瞭解實驗結果的意義；對於實驗數據提供內插或外插的結果，尤其是對於一些特殊的量測區域或難度高的實驗上，更是強力的工具[23]。

就文獻發表數量來看，以分子動力學模擬為關鍵字的文獻成等比級數上升(1998 到 2007)，如 Fig. 2-2所示，意味分子動力學模擬廣泛地被研究與受到重視。特別在原子尺度 (Atomic Level) 的現象的觀察上，提供了許多前瞻性與開創性的研究與觀察結果。例如，從 Microsecond到Nanosecond的蛋白質的詳細的摺疊路徑[24]、水分子結晶動態過程[25]、水通過奈米碳管的運動與性質[26]與奈米噴流成形、斷裂與理論分析[14]等文獻皆發表在Nature或Science等期刊中。

然而，粒子的物理模型一複雜，其數學式也就越難處理。在分子動力學中，基本勢能的形式如 Fig. 2-1所示，其他勢能如Amber[27]與

Compass[28] model等，數學模型極為複雜且計算繁瑣，在轉譯程式碼的工作上，面臨極大的困難與挑戰。因此，本研究首先需尋找合適的勢能，在計算量與結果準確程度取得平衡，將其數學函式轉譯為程式語言。自行撰寫程式有幾個優點：

1. 程式架構能夠根據研究目的而設計，依據模擬結果進行設計與改良。
2. 參數的設定自由度高，不受限於軟體開發者所預設的勢能參數，可依據最新發表的文獻更改參數與設定。
3. 方便加入各種統計性質的程式碼，調整統計細節設定與控制輸出結果。

本文將就勢能函式、離子水溶液的性質、以及奈米液滴等文獻進行回顧。



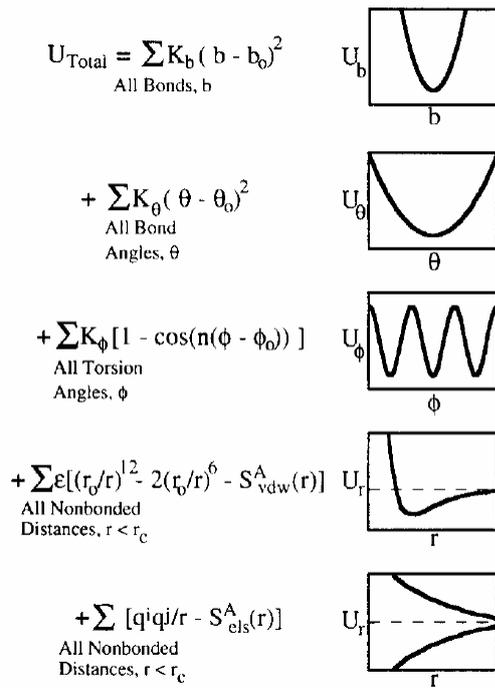


Fig. 2-1 最簡化的勢能形式。包含拉伸、彎曲、扭轉與非鍵結形式的凡得瓦和庫倫勢能(Potential function)[8]

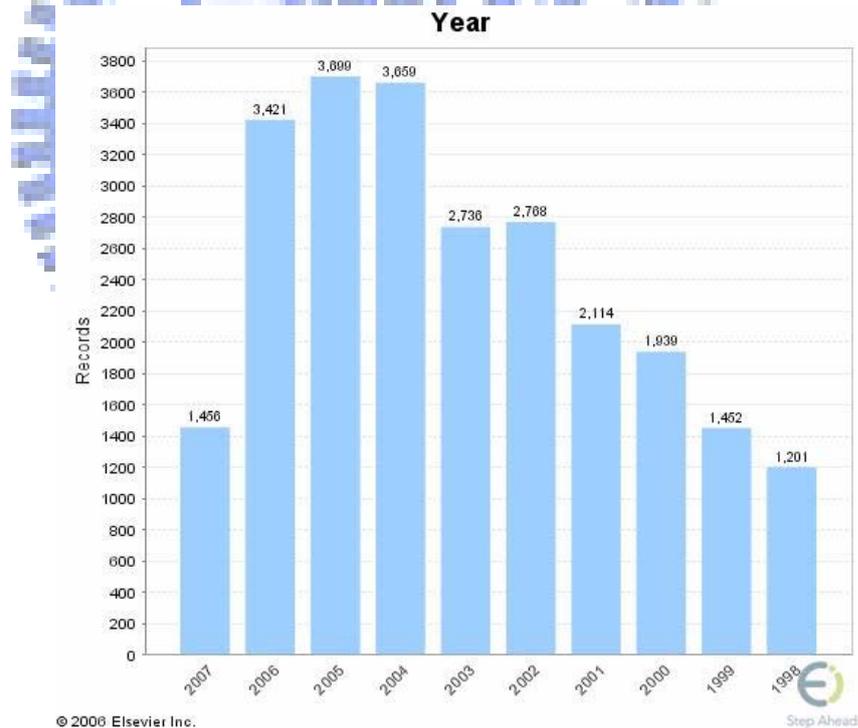


Fig. 2-2 Engineering Village 2 資料庫搜尋以 Molecular dynamics simulation 為關鍵字的文獻數量與發表年代之長條圖。  
資料來源: EiV2 資料庫。

## 2.2 勢能模型

水是自然界中最重要的溶劑，由於其多種特殊 (Anomalies) 的物理性質，如加入特定的離子會有表面張力-濃度的最小化傾向或是阻礙液滴 (Bubbles) 的結合 (Coalescence)。另外，高黏度 (水在 25°C 黏度為 0.89cp，而 Pentane 為 0.22cp)、高表面張力 (水在 20°C 時表面張力為 72.75mJ/m<sup>2</sup>，而 CCl<sub>4</sub> 為 26.6mJ/m<sup>2</sup>) 與受到氫鍵鍵結影響甚劇等等，因此水分子的物理性質與結構廣泛地受到分析與研究。Kusalik[29] 等人 (1994) 首先以分子動力模擬研究水分子的空間秩序 (Spatial Order)，過去液態結構通常會以原子間的徑向分佈函數 (Radial distribution functions) 特徵化，實驗上藉由 X-ray 繞射 (X-ray diffraction) 與中子散射 (Neutron scattering) 或透過電腦模擬也可以得到，然而這些還不能十分清楚的證實液態分子的空間秩序。然而，由分子動力學模擬，透過計算勢能得到運動軌跡，其模擬結果可以仔細地由三維圖形來顯示局部原子密度與結構的情形，這類結果可以幫助瞭解更多有關於水的性質與解釋微觀現象。

在分子動力學中，可用於模擬計算水分子之相關性質的模擬有許多種類，已知約有數十種以上，但其中常見的有：

1. Three Point model : SPC/E model[30]或F3C model[2, 31-34]
2. Multicenter model : TIP4P model[35]
3. Polarizable model : PLO1 model[36]

每一種勢能的計算情形略有不同，如 SPC/E 與 TIP4P model 一般以固定鍵長與鍵角的演算法計算運動方程式，而 F3C model 鍵長及鍵角可撓，具有較大的彈性。勢能本身的形式對於計算速度影響甚劇。本文選擇 F3C model[2, 31-34]，其理由如下：

1. 勢能的形式簡單；F3C 勢能經過簡化，特別在遠距離作用力(如

凡得瓦力與庫倫力)的計算方面，經過 Levitt 等人[2, 31-34]的研究下，建立一組截斷勢能與補償的 (Compensated) 方程式，後者隨者截斷半徑的改變，調整一比例係數 ( $A_{sc}$ )，目的為減少凡得瓦與庫倫靜電排斥能量 (Repulsive energy)，補償因截斷半徑造成的吸引力損失。而截斷勢能可大幅加快計算速度，節省計算時間。

2. 在結構性質 (Structural properties)，動態性質 (Dynamics properties) 與熱力學性質 (Thermodynamics properties) 都能準確地模擬計算而得，換句話說，一般的勢能可能只對某些特定性質的模擬計算，在其他方面的性質可能就與實驗結果相差甚遠。然而，Levitt 等人[2, 31-34]所發展的 ENCAD Package 中，所使用的 F3C model，卻能夠具有準確的模擬各種性質，如 Table. 2-1 所示，因為此研究團隊先前建立了龐大的分子模擬與實驗數據資料庫的關係，藉由完整的理論 (量子計算與分子動力學) 與大量的實驗數據建立了 F3C model。

本研究選用 Levitt[2, 31-34] 等人所提出 Flexible three center point model (簡稱 F3C)，主要因為該模型的數學計算在處理長距離作用力 (作用力為距離的 1 到 3 次方的函數，) 已經截斷處理，且將誤差值考慮於其補償函數中，而計算 216 顆水分子時，時間可節省一倍以上[37] (計算量與粒子數的平方成正比，意味數量越多，計算時間差距將大於兩倍)。但是，其勢能的缺點便是在能量計算的準確性略低於 Ewald Sum (為一種計算非收斂性作用力的方法，請參考[37-39])，如 Table. 2-1 與 Table. 2-2 所示。文獻[37]也指出，因為兩種勢能所得到運動方程式之解幾乎相同 (運動軌跡)，所以即使改變溫度與密度，兩者計算出來的結構性質都近乎相同。

就一般而言，F3C model 是相當優秀的勢能，目前知道的研究議題有：Protein 與 Nucleic acids 在溶液的分子動力學之類的溶液系統模擬 [2]、水分子在奈米金球體與金原子平板的界面的行為[15, 40-44]、特殊

高分子溶液[45]等等，其應用範圍相當廣泛。更重要的是，F3C model 是一種很適合用於模擬分子數量高（數萬顆），系統尺度（數百奈米）大的奈米加工系統之勢能。

Table. 2-1 F3C model 在各種性質模擬計算之結果[2]。在與實驗結果有良好的準度，與其他勢能比較上(文獻值)，兩者結果大約相近，F3C 甚至更接近實驗值(其中 gp1 表示徑向分佈函數中第一波峰、gv1 表示第一波谷、rp1 表示第一波峰的距離、以及 rv1 表示第一波谷的距離)。

model	Thermodynamic			Kinetic $D \times 10^4 (\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$	Structural			Positions(Å)		
	T(k)	U(kcal mol <sup>-1</sup> )	Cv(cal mol <sup>-1</sup> k <sup>-1</sup> )		Go...o Heights			Rp1	Rv1	Rp2
					Gp1	Gv1	Gp2			
F3C[2]	298	-9.6	26	0.24	3.19	0.83	1.07	2.8	3.3	4.4
TIP4P[46]	298	-10.1	19	0.32	3.0	0.81	1.12	2.8	3.4	4.5
SPCE[30]	300	-10.8		0.25	3.0	0.8	1.10	2.7	3.3	4.7
實驗值	298	-9.9	18	0.23	2.91	0.73	1.14	2.9	3.3	4.5

Table. 2-2 Ewald sum 和截斷勢能法之比較[37]。

方法	總能(kj/mol)	位能(kj/mol)	動能(kj/mol)	計算時間(sec/step)
Ewald Sum	-34.23598	-41.82354	7.3937	2.44
截斷勢能法	-32.79025	-40.23228	7.25216	1.21

## 2.3 鹽類水溶液的性質

水是最常見的溶劑之一，結構看似簡單卻具有許多奇特 (Anomalies) 的性質，尚未有深入與清楚的瞭解。本研究藉由分子動力學模擬，系統地研究水分子與鹽類水溶液的結構、動態與熱力學性質。其中，鹽類水溶液的許多性質，例如黏度、擴散性與配位數等等由實驗與理論的方式證實為濃度的函數，這是因為離子影響水分子結構。一般認為水分子在短距離 (Short range) 具有不規則的 (Random) 網狀氫鍵結構，Hao[47]等人 (2007) 而帶電性質 (離子種類的半徑也會影響，但本研究不做探討) 與濃度改變時，離子會以不同方式改變水分子的網狀結構。

影響水分子性質最重要因素是改變了氫鍵結構；一般而言，水分子的氫鍵半徑 (H...O距離 $1.80\text{\AA}$ ) 遠比氧原子與氫原子的凡德瓦半徑合 ( $1.40 + 1.20 = 2.60\text{\AA}$ ) 小，但又比一般之氫氧單鍵 ( $0.97\text{\AA}$ ) 來得大。氫鍵的鍵能約在15到20 kJ/mol 之間，而一般的共價鍵的鍵能大約是400 kJ/mol，一般室溫 ( $25^{\circ}\text{C}$ ) 的熱能大約等於2.5 kJ/mol。Chandrasekhar[46]等人 (1984)模擬Alkali metal ion的稀薄水溶液，對於溶質-溶劑、溶劑-溶劑，以及第一與第二水合層的能量關係說明液態水溶液的結構資訊，離子作用力擾動第一水合層內的氫鍵結構，尤其以 $\text{Li}^+$ 與 $\text{Na}^+$ 影響最大。Sivaraja[48]等人 (1992) 以分子動力學模擬液態水分子的氫鍵缺陷對傳輸 (Transport) 與流動行為的影響。Corong[49, 50]等人 (1993) 模擬6種溫度下的水合配位數(Hydration number)隨離子與水分子間作用力距離的變化。Koishi[51]等人 (2005) 以分子動力學模擬奈米尺度的雙層疏水性薄膜之間，計算水分子的氫鍵半衰期 (Lifetime)，而氫鍵結構受到溶液環境影響甚劇。而各種不同系統下，氫鍵的定義也略有不同，決定於其作用力的第一水合層半徑，如Koishi[51]等人 (2005) 定義鍵結態生成時，O...H距離小於 $2.2\text{\AA}$ 且作用力能量 (Interaction Energy) 低於 $-10\text{kJ/mol}$ ，計算結果約為0.2-0.5ps (一

般情況約為1ps)；另外，如Caleman[52]等人 (2006) 則以O...O距離小於3.5Å，以及氫鍵提供者 (Donor) 與接受者 (Acceptor) 夾角小於30°的幾何條件定義氫鍵的產生；或者如Hanasaki等人 (2006) [53]添加O...H距離小於2.4Å的限制。本文所使用的定義是參考Ju[15]等人 (2005)所使用的幾何條件，Ju等人以F3C勢能對純水溶液的奈米液滴的氫鍵結構進行研究。該幾何限制條件為：

1. O...O的距離小於3.4Å。
2. O...H的距離小於2.4Å。
3.  $\alpha$  ( $\alpha = \angle HOO$ ) 小於30°

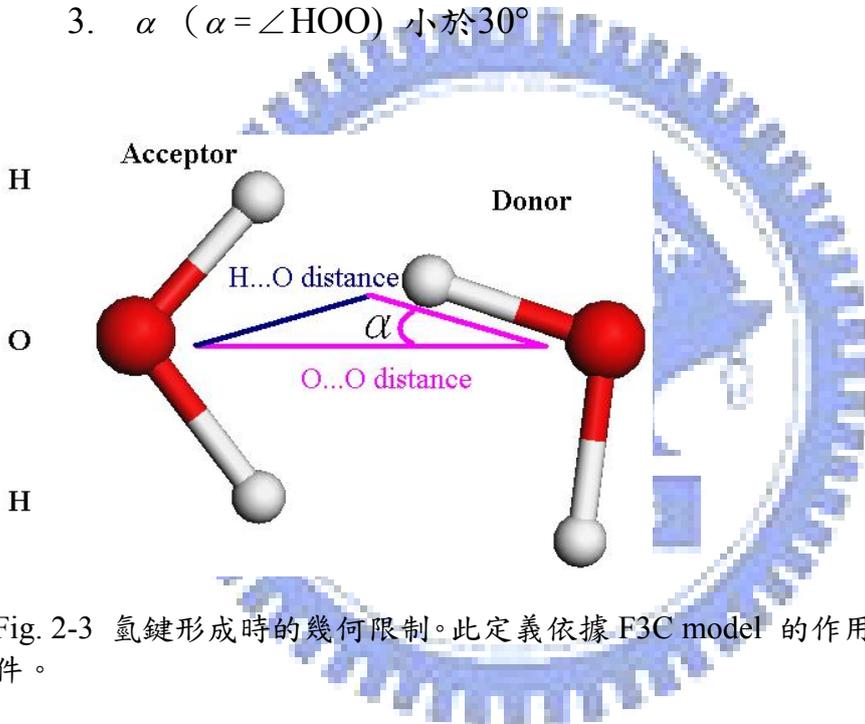


Fig. 2-3 氫鍵形成時的幾何限制。此定義依據 F3C model 的作用力情形所定義的條件。

通常會依據勢能的徑向分佈函數 (Radial distribution function) 結果設定氫鍵的截斷距離 (Cut-Off distance)。另外，絕大部分的文獻都會採用徑向分佈函數及配位數的統計結果 (其數學式參見第三章)，分析水分子的局部結構，方便瞭解水溶液在空間秩序分佈的情形，其細節將在第三章詳述。

關於離子水和 (Ion hydration) 方面，離子與水分子有長距離作用力，會形成水合層。Nguyen[54]等人 (1984) 率先以分子動力學模擬鹼金屬離子 (Alkali cations)，如Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>與K<sup>+</sup>以及鹵素離子 (Halide

anions) ，如F<sup>-</sup>與Cl<sup>-</sup>的運動。Straatsma[55]等人 (1988) 藉由分子動力學模擬分析離子水溶液的自由能差距，其研究提供計算自由能的熱力學積分技巧(Thermodynamic integration technique )。Rasaiah[56]等人 (1996) 以SPC/E勢能模擬常溫下，離子 (Alkali和Halide ion) 的移動性 (Mobility) ，證明不同大小與種類的離子，其移動性是掉落在分離的曲線(Separated curve) 。Obst[57]等人 (1996) 以CHARMM22作用力場，以分子動力學模擬水合的Alkaline以及Alkaline-Earth 金屬陽離子，研究顯示，在徑向分佈函數與配位數的統計結果方面與實驗值相當吻合，計算擴散係數皆略高於實驗結果，氫鍵的殘存時間 (Residence time) 大略隨離子半徑增加而減少，但是Mg<sup>2+</sup>卻是例外。White[58]等人 (2000) 以First principles molecular dynamics simulations (or Ab initio) 模擬Na<sup>+</sup>的溶解情形，第一水合層 (First solvation shell) 與實驗量測結果符合 (平均有5.2個水分子) ，並且試圖找到任何Na<sup>+</sup>影響超出水合層之水分子方位 (Orientation) 的結果，但是沒有找到。在這之前，不曾以模擬方式預測水合層的結構性質。Bakker[59]等人 (2001) 以實驗的方式，觀察水分子在水溶液水合層(Aqueous solvation shell) 的化學環境的動力學，需先加入電解質 (KF、NaCl或NaI等等) 於溶液中，再進一步以非線性光譜技術 (Nonlinear spectroscopic technology) 觀察選擇的水分子群組，受到Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>或I<sup>-</sup>對水分子的氫鍵的動力學性質之影響，並且發表在2001年Science上。Guardia [60]等人 (2005) 分析水溶液的離子溶液的氫鍵特徵，模擬Alkali metal以及halide 的水溶液系統，藉由在第一水合層與第二水合層的統計結果，發現離子種類會影響氫鍵的半衰期 (Lifetime) 。在第一離子的水合層中存在水分子的四面體結構，且間歇性 (Intermittent) 的氫鍵半衰期會因離子而增加。Rasaiah[47]等人 (2007) 以SPC/E模型模擬Alkali halide 溶液在結構與動態性質的不同之處。研究顯示，水分子會有親水性作用力 (Li<sup>+</sup>) 或類似疏水性作用力 (Rd<sup>+</sup>或Cs<sup>+</sup>) 的行為，種類不同的離子對 (如RdCl與LiCl比較) 及濃度會以相當不同的方式影響系統的平衡狀態與結構性質。

## 2.4 水溶液的奈米液滴(Aqueous Nanodroplets)

Ju[15]等人 (2006) 研究中指出，目前對於水分子的結構性質還是瞭解不足，特別在溫度與尺寸 (Size) 的影響。由於微觀尺度並沒有建立良好的理論幫助我們瞭解這些問題，因此分子動力學模擬能提供有效的近似結果。而 Ju[15]等人 (2006) 分析溫度與尺寸 (Size) 變因對於奈米純水液滴的影響，研究中指出，液滴可分為兩個區域，其中內部區域的性質就像是塊材 (Bulk) 一般，沒有特定方位以及尺寸影響。在外部區域中，液滴的尺寸大大影響水分子分佈情形，在較大尺寸的液滴表面，因為具有較大的表面張力，氫鍵鍵結數量也較大；反之，較小尺寸的液滴表面因表面張力較小，氫鍵數量也較少。隨著溫度上升，兩個區域內氫鍵數目皆下降，但是表面區域的分子數有上升的情形。

電噴霧技術 (產生帶電液滴) 是具有重要實際應用價值的技術，如用於高分子溶液的電泳分離 (Electrophoresis in a concentrated dispersion of polymeric drops)、蛋白質與核酸的質譜分析 (MS)、產生帶電墨滴再加以控制、以及乳化劑等等，都是重要且相當實際的應用。如電噴霧可使溶液中的分子帶電而離子化，深入電噴霧的巨觀過程，有兩種機制：離子揮發 (Ion evaporation) 以及帶電殘存機制 (Charge residue mechanism)，但在奈米尺度下，學者尚未有定論。而斷裂是電噴霧離子化 (Electrospray ionization) 以及 Electrospray mass spectrometry (ESMS) 的基礎，更可應用於帶電奈米噴流行為。對於奈米液滴而言，Ion evaporation、Coulomb explosion 以及 Charge residue model 等 model 都尚未能解釋奈米尺度的行為[17]。利用分子動力學模擬研究水溶液奈米液滴 (Aqueous nanodroplets) 的斷裂機制，就我們所知到，Maginean[17]等人 (2003) 的研究，是最早以分子動力學模擬帶電液滴的斷裂機制，並且統計液滴的應力張量分佈。

由於可以輕易的觀察到時間變化下，奈米液滴揮發的情形。例如

在斷裂前的液滴尺寸與帶電價數能夠被紀錄下來，關於這樣臨界斷裂狀態的研究可以參考 Consta[18]等人 (2006)。他們也指出，液滴能夠擁有 (Hold) 多少的價數而不斷裂以及庫倫爆炸極限 (Coulomb explosion limit) 是目前他們所關心的議題。其研究藉由 Rayleigh' s charged droplet theory，在相同條件下，除了統計液滴半徑與表面積外，還統計不同分子數目與溫度下，液滴斷裂次數與半徑變化。研究顯示，分子動力學模擬的結果大於理論方程式的預測結果，這可能是因為 Rayleigh' s theory 沒有考慮到離子分佈對於液滴熱力學性質的影響；與 Born' s theory 不同之處在於，含有一或二個離子的液滴半徑與液滴初始分子數無關 (也就是液滴半徑是沒有規則)。其研究也指出，過去相關模擬文獻，離子分佈位置傾向液滴表面附近 (單一顆離子)，在其研究結果中 (多顆離子)，卻是傾向分佈在液滴的中心部分。其液滴斷裂機制是以形成類似時架橋 (Bridge) 結構，慢慢形成角錐形狀在斷裂開來。



## 第3章、研究方法

### 3.1 理論基礎與模擬流程圖

本研究模擬以F3C模型模擬水溶液與奈米液滴（分別有純水系統、含有 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 或 $\text{NaCl}$ 離子對共存的水溶液系統）的運動過程，計算結構、動態與熱力學性質，以溫度、密度以及不同電性的離子對於系統性質的影響。

分子動力學是以牛頓力學與漢米頓力學計算作用力，預測分子或粒子在相空間的軌跡 (Phase-Space Trajectories) 變化，其有幾點假設：

1. 所有粒子（包含分子基團或原子）皆遵守古典牛頓力學的運動定律：將粒子間交互的作用力單純的簡化在勢能方程式上，忽略其他效應的作用現象。
2. 粒子的交互作用滿足疊加原理：意即將所有對粒子作用的各種效應累加在一起，包括量子效應和多體作用力 (Many body force)，將其整合於一勢能函式上，因此，當以量子力學或其他散射實驗測量方法所求得的粒子的勢能函式，即總括了所有的粒子受力效應，之後再利用古典力學來建立粒子的運動方程式。
3. 假設每個粒子均為球型，並以質心作計算。

了解上述的基本假設後，首先要先建立研究的數學模型，藉由文獻所提出的勢能模型 (Potential model)，以漢米頓力學的方式得到作用力函式 (Force filed)，接著建立合適的數值演算法、控溫演算法及統計方法，將一一說明之。程式的計算流程如Fig. 3-1所示：

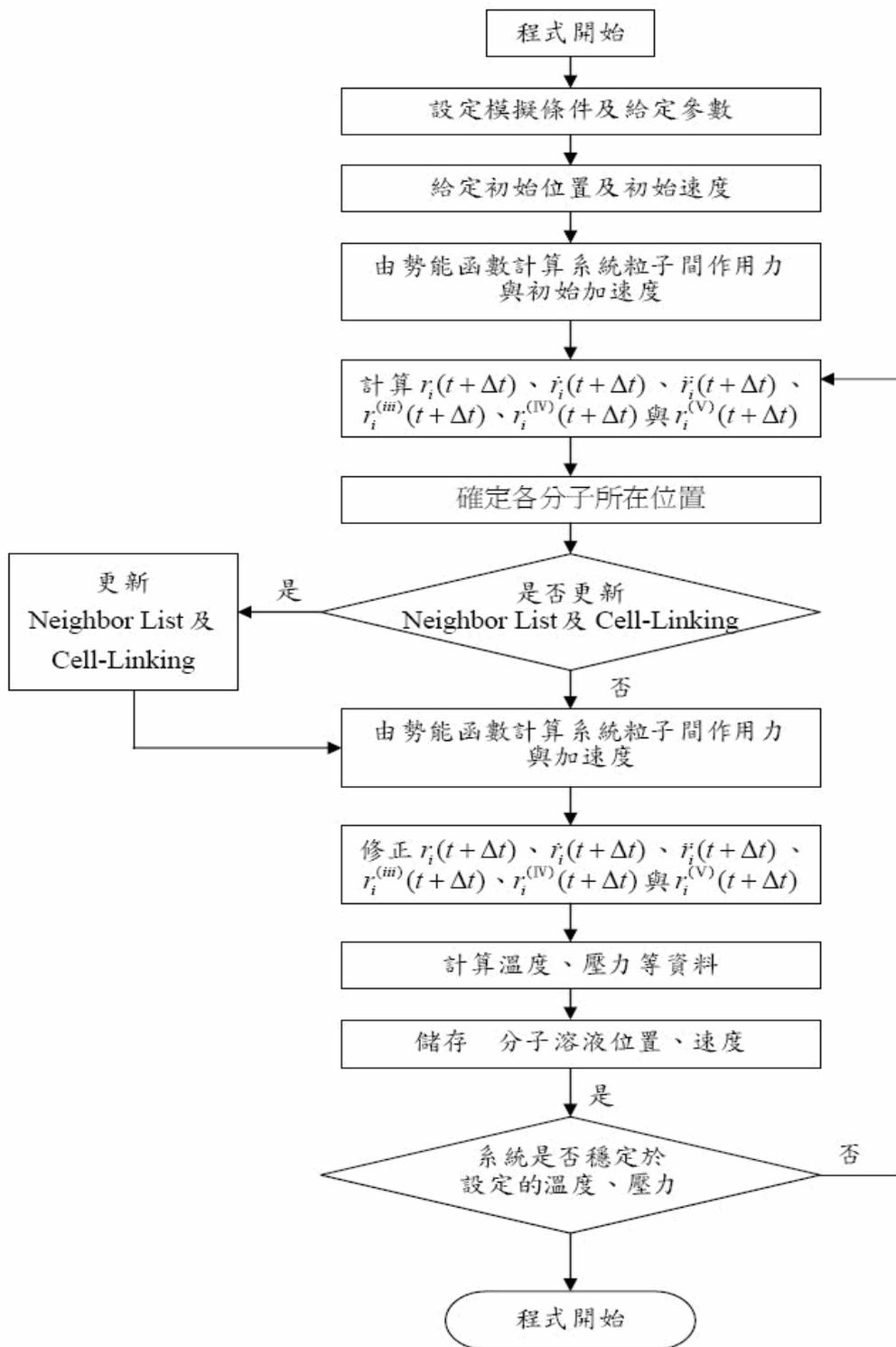


Fig. 3-1 本研究的模擬步驟流程圖。在溶液分子的製備，則是達到設定溫度、密度或壓力（呈穩定震盪收斂值）。

## 3.2 勢能模型

本研究使用Levitt[2, 31-34]等人所發展的Flexible Three-Centered water model (簡稱為F3C model)。各原子質量參數與編號請參考Table. 3-1，以下分別說明各種作用力的數學形式：

1. 拉伸作用力 (Stretching interaction) 是以式 (3-1) 代表拉伸勢能(Stretching potential)，假想一彈簧可描述鍵結間的簡協運動，用虎克定律來描述其運動行為。式 (3-1) 中  $K_s$  為伸縮常數， $d_{eq}$  為平衡鍵長。由式 (3-1) 微分得到拉伸作用力，如式(3-2) 所示。能量參數參考

2.

3. Table. 3-2。

$$U_{stretch} = K_b (r - r_{eq})^2 \quad (3-1)$$

$$\mathbf{F}_i = m\ddot{\mathbf{r}}_i = -\partial U / \partial \mathbf{r}_i \quad (3-2)$$

4. 彎曲勢能 (Bending interaction) 是以式 (3-3) 為鍵角的彎曲勢能，亦相似虎克定律，不同的是描述鍵結間鍵角的簡協運動，其中  $K_\theta$  為鍵角彎曲常數， $\theta$  為三個鄰近原子間的鍵角， $\theta_{eq}$  為平衡鍵角。經由式 (3-3) 微分得到粒子的作用力函式， $i$ 、 $i+1$  與  $i+2$  粒子的彎曲作用力分別為式 (3-4)、式 (3-5) 以及(3-7)。能量參數參考Table. 3-3。

$$U_{Bending} = K_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 \quad (3-3)$$

$$F_{Bending}^i = 2k_\theta (\theta_{i,i+1,i+2} - \theta_{eq})(u/v) \quad (3-4)$$

$$u = d_{i+2} / \sqrt{c_{i,i} c_{i+2,i+2}} - (c_{i,i+2} d_i c_{i+2,i+2}) (c_{i,i} c_{i+2,i+2})^{-3/2}$$

$$v = \sqrt{1 - (c_{i,i+2} / c_{i,i} c_{i+2,i+2})}$$

$$F_{Bending}^{i+2} = 2k_\theta (\theta_i - \theta_{eq})(w/t) \quad (3-5)$$

$$w = d_i / \sqrt{c_{i,i} c_{i+2,i+2}} - (c_{i,i+2} d_{i+2} c_{i,i}) (c_{i,i} c_{i+2,i+2})^{-3/2}$$

$$t = \sqrt{1 - (c_{i,i+2} / c_{i,i} c_{i+2,i+2})}$$

$$\therefore F_{Bending}^i + F_{Bending}^{i+1} + F_{Bending}^{i+2} = 0 \quad (3-6)$$

$$\therefore F_{Bending}^{i+1} = -\left(F_{Bending}^i + F_{Bending}^{i+2}\right) \quad (3-7)$$

其中  $d_i = r_i - r_{i+1}$ ,  $d_{i+2} = r_{i+2} - r_{i+1}$ ,  $c_{ii} = d_i \cdot d_i$ ,  $c_{i,i+1} = d_i \cdot d_{i+1}$ ,  $c_{i+2,i+2} = d_{i+2} \cdot d_{i+2}$

5. 非鍵結作用力 (凡得瓦與庫倫作用力) 是以非鍵結力，包含式 (3-8) 凡得瓦力 (Van der Waal force) 以及式 (3-9) 庫倫力勢能；在F3C model中， $A_{sc}$ 為一補償係數 (原理請參考2.2節，數值列於Table. 3-4)， $S$ 函數為截斷勢能項 (Truncation shift function)， $f$ 為電場收斂因子 (Converting factor)。兩勢能的能量參數 (如  $\epsilon, \sigma, r_0$  and  $q^i$  等等) 對應不同原子種類列於Table. 3-4 及Table. 3-5。

$$U_{vdw}(r_{ij}) = C_1 (r_0/r_{ij})^{12} - C_2 (r_0/r_{ij})^6 - S_{vdw}(r_{ij}) \quad (3-8)$$

$$S_{vdw}(r_{ij}) = \left[ C_1 (r_0/r_c)^{12} - C_2 (r_0/r_c)^6 \right] - 6(r_{ij} - r_c)/r_c \left[ 2C_1 (r_0/r_c)^{12} - C_2 (r_0/r_c)^6 \right]$$

(  $C_1 = A_{sc} \epsilon_{ij}$ ,  $C_2 = 2\epsilon_{ij}$  )

$$U_{Coulomb} = f \left[ q^i q^j / r_{ij} - S_{els}(r_{ij}) \right] \quad (3-9)$$

$$S_{els}(r_{ij}) = (q^i q^j / r_c) - (r_{ij} - r_c) (q^i q^j / r_c^2)$$

Table. 3-1 原子質量參數

原子種類	原子編號	質量(amu)	附註
氫	HW	1.008	水分子的氫
氧	OW	15.999	水分子的氧
鈉	Na	22.989	鈉離子
氯	Cl	35.450	氯離子

Table. 3-2 鍵結拉伸能量參數

拉伸鍵結編號	$K_b(\text{kcal/mol-Å}^2)$	$R_0(\text{Å})$
OW-HW	250	1.000

Table. 3-3 鍵結彎曲能量參數

彎曲鍵結編號	$K_\theta(\text{kcal/mol-rad}^2)$	$\theta_0(\text{Degree})$
HW-OW-HW	60	109.47

Table. 3-4 凡得瓦能量參數

原子編號	原始		調整( $A_{sc}=0.84$ for 截斷半徑= $6\text{Å}$ ) <sup>1</sup>	
	$r_0(\text{Å})$	$\epsilon(\text{kcal/mol})$	$r_0(\text{Å})$	$\epsilon(\text{kcal/mol})$
HW	0.900	0.01	0.8742	0.01190
OW	3.55322	0.18479	3.35260	0.26190
Na	2.7000	0.18479	2.62267	0.2200
Cl	4.7000	0.1000	4.56539	0.11905

Table. 3-5 各原子的帶電價數

原子編號	價數(e)
HW	0.410
OW	-0.820
Na	+1
Cl	-1

<sup>1</sup> 其他截斷半徑對應之  $A_{sc}$  值請參考[15]

### 3.3 計算與分析的方法

在得到作用力函式之後，就可以依照分子動力學模擬的流程圖，如Fig. 3-1，進行鹽類水溶液的相關模擬研究。鹽類水溶液的模擬分子有Sodium ion、Chloride ion以及水分子，將其混和於一個系統，可組成帶負電系統 (Cl+Water)、帶正電系統 (Na<sup>+</sup>+Water) 以及兩種中性系統 (即純水或NaCl系統)。由於計算步驟繁雜，此節僅將指出主要的模擬流程步驟，細節將於後面章節一一說明：

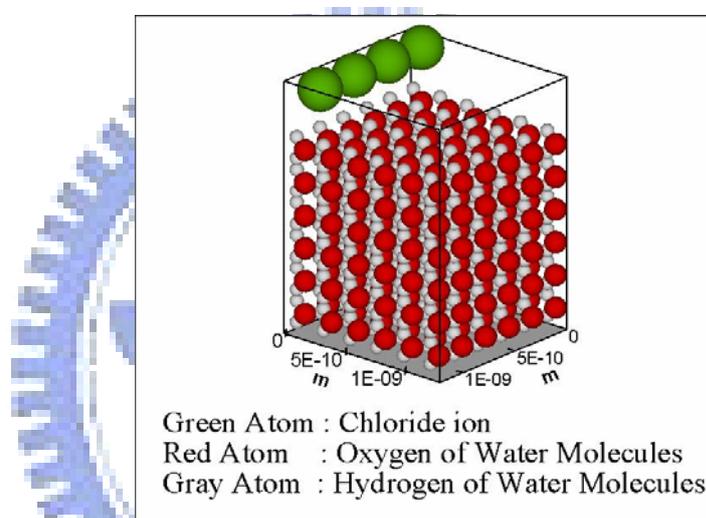


Fig. 3-2 水溶液系統初始化結果圖 (216個水分子及4個氯離子)。先設定模擬的水分子數量，依據不同溫度下的實際密度，計算出模擬盒子的體積，採用FCC排列的方式，計算出適當晶格長度初始化水分子位置座標；離子則排列於適當位置 (可與水溶液系統產生作用力)。實線表示週期性邊界，細節請參考式 (3-11) 與 (3-12) 的說明。

1. 首先要初始化位置與速度，統計數據前，模擬系統需達到其組態與溫度的平衡，然而組態取決於粒子 (包括分子基團或原子) 的相對位置，溫度取決於粒子的速度，在系統沒有特殊需求的情況下，初始化條件只需給定粒子的隨機位置與速度。其中配置系統粒子的位置之適當性，將會影響到系統的收斂穩定性 (Stability of converge) 與否，即不適當的初始位置 (不符合真實環境下的組態) 將會使系統無法在穩定狀態下進行模擬。因

此，我們將對於配置粒子的初始位置與速度之準則，在以下說明。系統位置初始化，最簡易的初始化方法是結晶型態初始化，常見三種堆積結構，分別是面心立方晶體結構 (FCC)、體心立方晶體結構 (BCC)、六方最密堆積晶體結構 (HCC)。研究是以FCC初始化水溶液位置後再擷取需要的尺度大小，完成初始化系統位置的工作，如Fig. 3-2所示。至於分子或原子的速度初始化設定，最常使用的方法是採用亂數給定速度。一般合乎真實物理狀態，會根據Maxwell分布函數來篩選亂數 (速度值) 的給定，並將亂數限定在一個範圍內。此外，一般模擬上會在初始化速度時，將系統的總動量歸零 (相對於質心速度)。先將所有粒子的初始動量累加，再平均求得每個粒子的平均動量，將每個粒子減去此平均動量，則初始總動量即歸零，如式 (3-10) 所示。

$$\mathbf{v}_i^{new} = \left( m_i \mathbf{v}_i - \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N m_k \mathbf{v}_k \right) / m_i \quad (3-10)$$

2. 系統的控制是根據模擬系統的類型，需針對此模擬系統狀態條件分別作控制，控制的部分可對溫度 (T) 控制、壓力 (P) 控制或體積 (V) 控制。本研究為正則系綜 (Canonical ensemble)，也就是NVT ensemble，模擬過程中，粒子數 (N)、系統體積 (V) 以及系統溫度 (T) 為固定值，其中系統體積與系統溫度控制方法在下面說明：

A. 系統體積控制：可藉由週期性邊界 (Periodic boundary condition) 或虛擬牆 (Virtual wall) 的邊界設定控制。週期性邊界為分子動力學中經常被採用計算巨觀性質的邊界條件，消除由於模擬系統邊界造成的表面分子影響效應 (Surface effect)，Fig. 3-5顯示二維週期邊界示意圖，Virtual Cell之分子是由Main cell之分子映像而得 (位置、速度及加速度等同於Main cell之粒子)，其細節可分為：

- i. 粒子位置週期性：當粒子運動超出系統，則依據式 (3-11)與式 (3-12) 將粒子平移至系統內部，如Fig. 3-3 以及Fig. 3-4所示。

$$\begin{cases} r_{ij} > L/2, r_{ij} = r_{new} = r_{ij} - L \\ r_{ij} < -L/2, r_{ij} = r_{new} = r_{ij} + L \end{cases} \quad (3-11)$$

$$\begin{cases} x_i > L, x_{new} = x_i - L \\ x_i < -L, x_{new} = x_i + L \end{cases} \quad (3-12)$$

- ii. 最小鏡向作用力：當粒子間距離超過截斷半徑，則考慮 Virtual與Main cell之粒子間作用力，如式 (3-11)， $r_{ij}$  表示粒子間距離， $L$ 為系統邊長，其值設定大於2倍的截斷半徑。如Fig. 3-5所示。

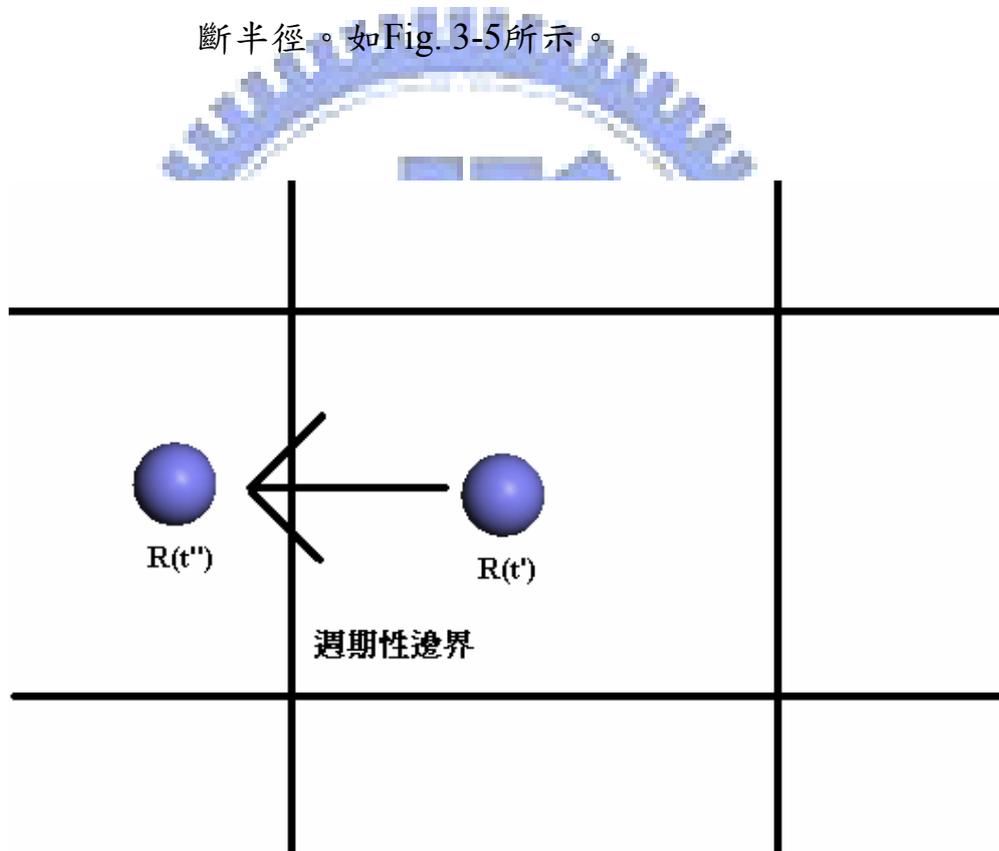


Fig. 3-3 二維週期性邊界作用示意圖。粒子位置從  $R(t')$ 運動至  $R(t'')$ ，該位置超出系統邊界。

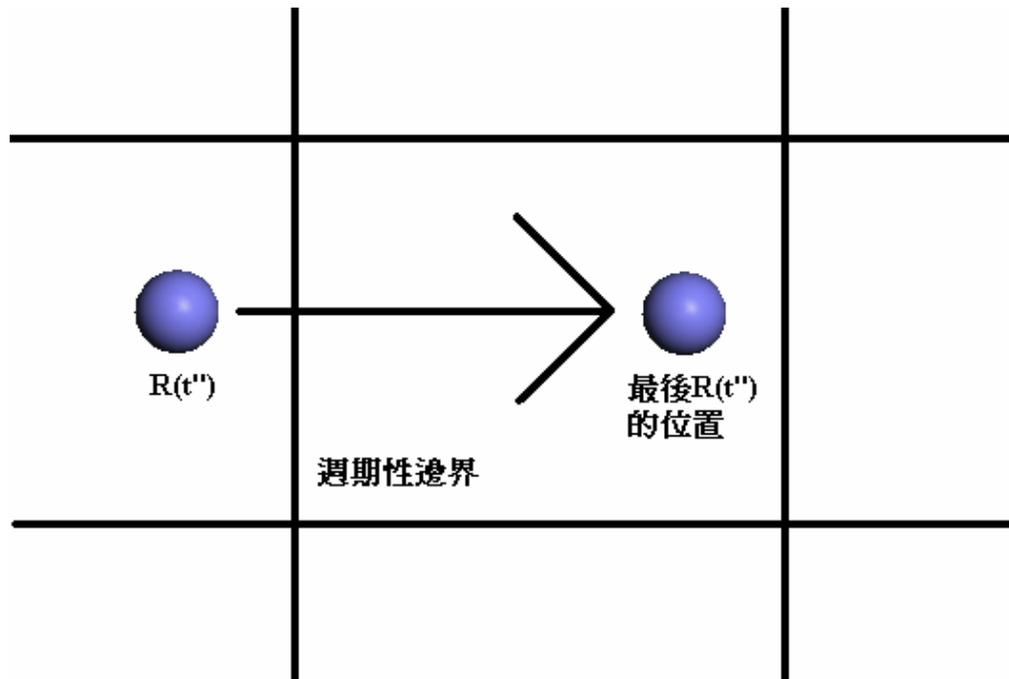


Fig. 3-4 二維週期性邊界作用示意圖。粒子位置從 $R(t'')$ 透過式(3-11)或式(3-12)平移至最終 $R(t'')$ 的位置，完成週期性邊界。

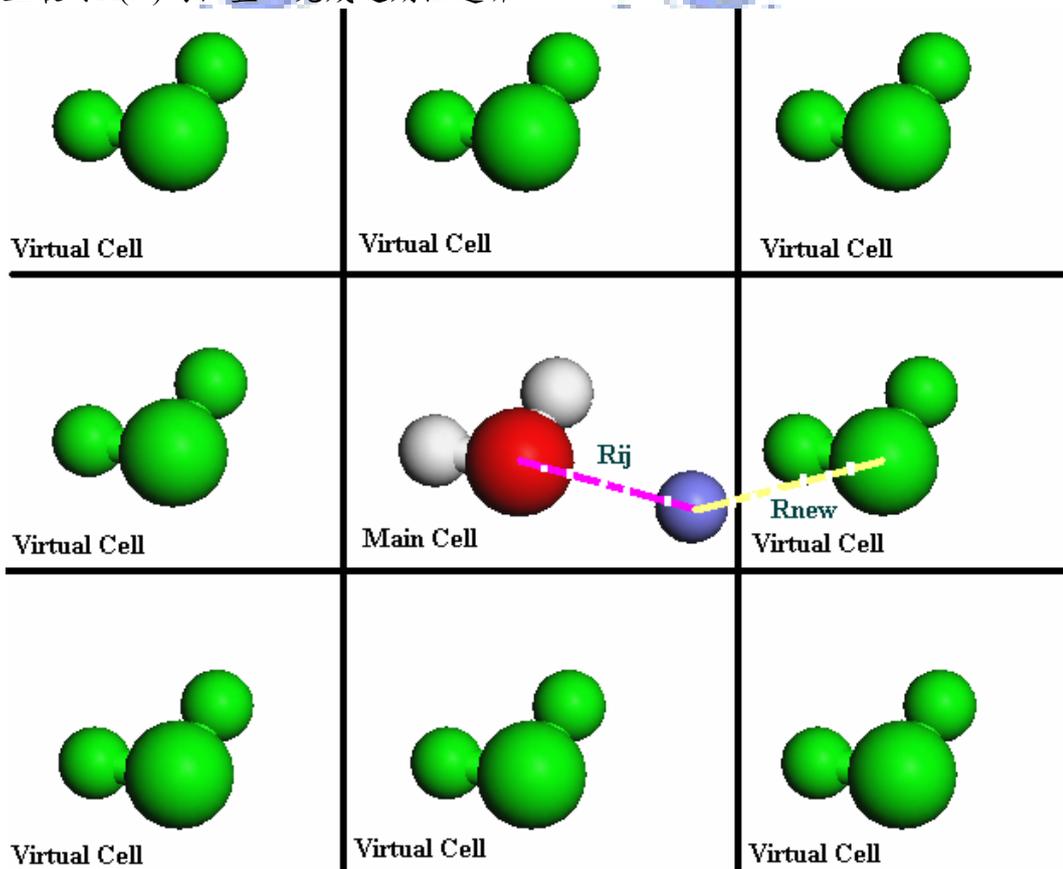


Fig. 3-5 二維週期性邊界作用示意圖。Main cell具有一水分子與另一粒子，水分子與粒子間的作用力距離是最小鏡向距離，其條件參考式(3-11)。

- 溫度控制：透過分子速度的調整，即可維持系統的溫度，藉由 Nose-Hoover thermostat[61]控制，方程式如式(3-13)至式(3-15)

所示。其中 $\zeta$ 稱為摩擦係數， $g$ 為系統自由度， $Q$ 為溫控質量  
 $Q = gkT_D\tau^2$

$$\mathbf{v}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (3-13)$$

$$\mathbf{p}_i = \mathbf{F}_i - \zeta \cdot \mathbf{p}_i \quad (3-14)$$

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{1}{Q} \left[ \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - gkT_D \right] \quad (3-15)$$

， $\tau$ 為控溫的特徵時間，利用式 (3-13) 至式 (3-15) ，可修正每個分子的受力關係，進而達到修正系統的速度來控制系統的溫度，就可將其值帶入數值積分法中，就可帶入下個Timestep的計算。Nose-Hoover thermostat是NVT系統中最常被使用的方法。此方法的優點在於能夠維持系統能量恆定，較能描述真實分子運動之行為。上述是用於需控制溫度的系統才進行此步驟，如果不需控溫，在其計算流程中就不需要此處理。

4. 分子受力的計算為分子動力學的核心，根據牛頓運動定律並配合適當的分子勢能函式，計算出系統分子在當時所受加速度 $\mathbf{a}$ ，以便對下個時間分子運動軌跡作預測。然而，分子動力學的過程相當耗費計算時間，搜尋粒子計算距離是佔主要部分。另外，模擬系統的大小和模擬時間的長短也使得需要龐大的計算時間。可以預期，未來必定朝向分子數目龐大的系統，且模擬的時間間隔數通常也在數千萬Timestep以上 (ns)，因此適當的簡化計算過程為分子動力學中重要的一環，否則很難將模擬時間控制在合理的範圍內，如此一來，即使能正確模擬出重要的現象，但無法在合理時間內完成模擬也是不合實際的。

#### 5. 加速計算

- A. 截斷半徑法：不論粒子間使用的勢能方程式為何種類型，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，可以設定一個截斷距離 (Cut-off distance,  $R_{cut}$ )，當粒子間的距離大於此距離時，直接假設

此兩粒子間的作用力為零，如此一來，就可節省要計算遠距離的粒子作用力，且因於截斷距離外之粒子作用力影響微乎其微，對粒子預測幾乎不造成影響，卻由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分子，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 $2.5\sigma\sim 3.0\sigma$ 之間， $\sigma$ 為兩分子間平衡距離；反之，若考慮具有電荷的粒子行為時，一般則截斷距離會選擇在 $5\sigma$ 以上甚至超過 $10\sigma$ ，不過沒有一定的設定值，主要還是取決於研究文獻所提供的參數。

- B. 加速搜尋法：分子動力學模擬最耗時的部分在於判斷兩分子間距離，當系統特別龐大時，判斷會更為耗時，運算量會隨著分子數目的平方成正比關係，即便是分子勢能截斷法，也需先求得分子間距離。因此一旦系統內分子數過多時，則會大量拖累運算速度；於是在Verlet (1967) 提出鄰近列表法來減少判斷分子間距離之運算 (另外，可搭配Cell link法[62]，因本研究系統較小，加速效果有限，故不使用與說明)。
- i. 鄰近列表法的基本觀念：在系統中的任一分子，其周圍的分子於短時間內變動 (一般為 $5\text{fs}$ 內) 並不會太大，意即於此段時間內，此分子僅需和周圍鄰近固定的分子計算作用力，可以不用對整個系統的分子作計算；當此方法使用在越大的系統時，加速的效果更為顯著。
  - ii. 鄰近列表法的使用方法：先將1號粒子列表半徑 (List distance,  $r_l$ ) 內的粒子都列入清單中 (如Fig. 3-6)，直到重新更新列表名單之前，1號粒子只與清單上的粒子計算作用力。鄰近列表法可控制更新表單的時間間隔，在

計算效率與準確度之間取得適當的平衡。其中列表半徑大小和更新列表的頻率是相互影響的，一般而言，當粒子的移動速度越快，更新頻率則要越高或者是列表半徑要增大。

- iii. 鄰近列表法示意圖說明：如Fig. 3-6所示，以1號分子為中心，Dash-Dash圓圈為1號粒子的截斷半徑範圍，Dash-Dot-Dot圓圈則為1號粒子列表半徑的範圍。在更新表單前，1號分子要計算的粒子編號為2號以及3號，這表示2號與3號在更新表單前大概都會在1號粒子的列表半徑範圍內，而4號粒子可能無法進入截斷半徑內，因此不考慮列入計算。

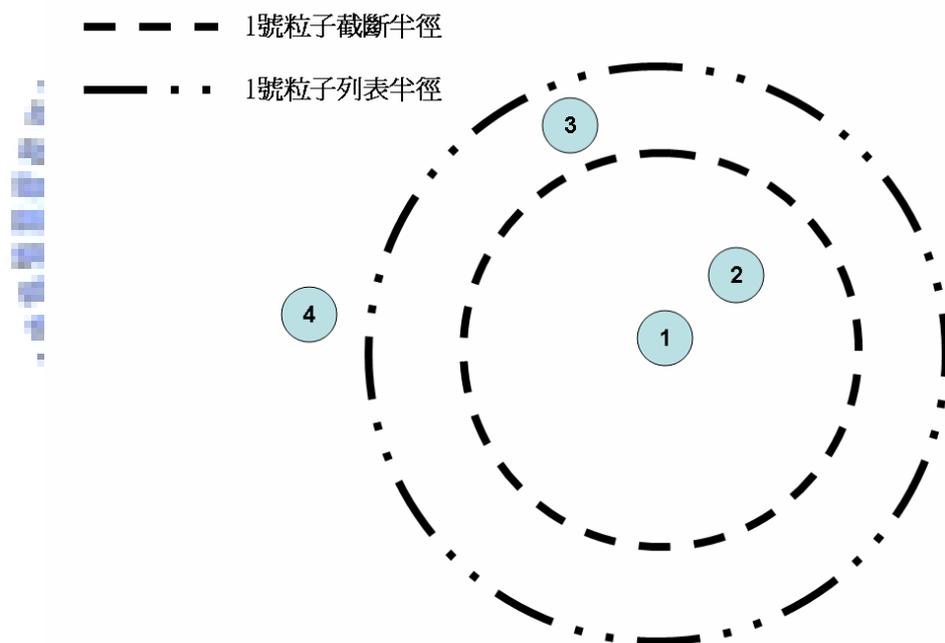


Fig. 3-6 鄰近列表法示意圖。此為分子動力學模擬中常用之加速技巧之一；如果在更大尺寸系統，通常會搭配 Cell link 法。

6. 解運動方程式的數值積分法：本研究已知初始條件，粒子位置和速度，再加上由計算粒子的作用力所得的加速度，採用Gear的五階Predictor-Corrector algorithm之數值方法，即可預測在下一個步階時間下，求得粒子的新位置與速度。其中Gear的五階Predictor-Corrector algorithm的原理主要是利用五階泰勒

級數之展開式，預測每個粒子的位置和速度，分別對應式 (3-16) 及式 (3-17)。再根據此二式，推導出Gear Predictor-Corrector algorithm Gear的五階Predictor-Corrector algorithm的處理過程可以分成三個部分，分別為預測 (Prediction)、計算 (Evaluation) 作用力和修正 (Correction)：

- A. 預測：首先使用泰勒展開式對位置  $\mathbf{r}(t)$ 、速度  $\mathbf{v}(t)$ 、加速度  $\ddot{\mathbf{r}}(t)$  以及加入 3 個時間微分項  $\mathbf{r}^{(iii)}(t)$ ， $\mathbf{r}^{(iv)}(t)$ ， $\mathbf{r}^{(v)}(t)$  作下個時間步階之預測，其計算展開式為矩陣，式 (3-18) 表示之。
- B. 計算作用力：由牛頓第二運動定律求出在新預測位置  $\mathbf{r}(t+\Delta t)$  上每個粒子所受到的作用力  $\mathbf{F}(t+\Delta t)$ ，並轉換為粒子加速度  $\ddot{\mathbf{r}}(t+\Delta t)$ ，式 (3-19) 與式 (3-20) 表示作用力與加速度的計算。
- C. 修正：將Predictor步驟計算出的  $\ddot{\mathbf{r}}(t+\Delta t)$  與計算作用力的步驟中的  $\ddot{\mathbf{r}}(t+\Delta t)$  相減，求出兩者之間的差值  $\Delta\ddot{\mathbf{r}}(t+\Delta t)$ ，如下所示，因此我們可以獲得到一個修正項，如式 (3-21) 及 (3-22) 所示。
- D. 最後，我們可以將第一步驟所得到的預測值加以修正，如式 (3-23) 所示：其中為  $\alpha_0$ 、 $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ 、 $\alpha_3$ 、 $\alpha_4$ 、以及  $\alpha_5$  為 Gear Predict-Corrector 的參數，會隨著演算法計算階數 (q) 不同而改變參數值，其數值列於 Table. 3.1。

$$\mathbf{r}(t+\Delta t) = \mathbf{r}(t) + \dot{\mathbf{r}}(t)\Delta t + \ddot{\mathbf{r}}(t)\frac{\Delta t^2}{2!} + \mathbf{r}^{(iii)}(t)\frac{\Delta t^3}{3!} + \mathbf{r}^{(iv)}(t)\frac{\Delta t^4}{4!} + \mathbf{r}^{(v)}(t)\frac{\Delta t^5}{5!} \quad (3-16)$$

$$\dot{\mathbf{r}}(t+\Delta t) = \dot{\mathbf{r}}(t) + \ddot{\mathbf{r}}(t)\Delta t + \mathbf{r}^{(iii)}(t)\frac{\Delta t^2}{2!} + \mathbf{r}^{(iv)}(t)\frac{\Delta t^3}{3!} + \mathbf{r}^{(v)}(t)\frac{\Delta t^4}{4!} \quad (3-17)$$

$$\begin{bmatrix} \mathbf{r}(t+\Delta t) \\ \mathbf{v}(t+\Delta t) \\ \ddot{\mathbf{r}}(t+\Delta t) \\ \mathbf{r}^{(iii)}(t+\Delta t) \\ \mathbf{r}^{(iv)}(t+\Delta t) \\ \mathbf{r}^{(v)}(t+\Delta t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & \Delta t & \frac{\Delta t^2}{2!} & \frac{\Delta t^3}{3!} & \frac{\Delta t^4}{4!} & \frac{\Delta t^5}{5!} \\ 0 & 1 & \Delta t & \frac{\Delta t^2}{2!} & \frac{\Delta t^3}{3!} & \frac{\Delta t^4}{4!} \\ 0 & 0 & 1 & \Delta t & \frac{\Delta t^2}{2!} & \frac{\Delta t^3}{3!} \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \Delta t & \frac{\Delta t^2}{2!} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & \Delta t \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{r}(t) \\ \mathbf{v}(t) \\ \ddot{\mathbf{r}}(t) \\ \mathbf{r}^{(iii)}(t) \\ \mathbf{r}^{(iv)}(t) \\ \mathbf{r}^{(v)}(t) \end{bmatrix} \quad (3-18)$$

(上標羅馬數字代表微分次數)

$$\mathbf{F}(t + \Delta t) = -\frac{\partial U(\mathbf{r}(t + \Delta t))}{\partial \mathbf{r}} \quad (3-19)$$

$$\ddot{\mathbf{r}}(t + \Delta t) = \frac{\mathbf{F}(t + \Delta t)}{m_i} \quad (3-20)$$

$$\Delta \ddot{\mathbf{r}}(t + \Delta t) = [\ddot{\mathbf{r}}_i(t + \Delta t) - \ddot{\mathbf{r}}_i^P(t + \Delta t)] \quad (3-21)$$

$$\Delta \mathbf{R} \equiv \frac{\Delta t^2}{2} \Delta \ddot{\mathbf{r}} \quad (3-22)$$

$$\begin{bmatrix} \mathbf{r} \\ \mathbf{v}\Delta t \\ \ddot{\mathbf{r}} \frac{\Delta t^2}{2} \\ \mathbf{r}^{(iii)} \frac{\Delta t^3}{3!} \\ \mathbf{r}^{(iv)} \frac{\Delta t^4}{4!} \\ \mathbf{r}^{(v)} \frac{\Delta t^5}{5!} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{r} \\ \mathbf{v}\Delta t \\ \ddot{\mathbf{r}} \frac{\Delta t^2}{2} \\ \mathbf{r}^{(iii)} \frac{\Delta t^3}{3!} \\ \mathbf{r}^{(iv)} \frac{\Delta t^4}{4!} \\ \mathbf{r}^{(v)} \frac{\Delta t^5}{5!} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \alpha_0 \\ \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \\ \alpha_4 \\ \alpha_5 \end{bmatrix} \Delta \mathbf{R} \quad (3-23)$$

Table 3-1 三~五階 Gear Predict-Corrector Algorithm 參數表

$\alpha_i$	q = 3	q = 4	q = 5
$\alpha_0$	$\frac{1}{6}$	$\frac{19}{120}$	$\frac{3}{16}$
$\alpha_1$	$\frac{5}{6}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{251}{360}$
$\alpha_2$	1	1	1
$\alpha_3$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{11}{18}$
$\alpha_4$	—	$\frac{1}{12}$	$\frac{1}{6}$
$\alpha_5$	—	—	$\frac{1}{60}$

7. 計算性質參數:在計算上預測粒子運動行為時,可以得到每個步階時間下每個粒子的  $\mathbf{r}$ 、 $\mathbf{v}$ 、 $\mathbf{a}$  等相關數值,將這些數值經過適當的統計方法之平均,就可以得到巨觀性質如結構、熱力性質等...。分子動力學可以準確利用牛頓定律模擬粒子行為狀態,但所得資訊原先僅有表觀狀態,即粒子運動軌跡狀態而非巨觀所觀測到的性質,因此需要經過統計力學相關推導才能引入巨觀的性質行為,其定義如下所示:

A. 溫度:對於溫度的計算,已在前面描述 NVT 系統中有所描

述。本研究所模擬的系統，皆在密閉系統中。

- B. 壓力：在分子動力學模擬中，自一個給定的作用力場計算瞬間的壓力張量的過程，是想像一個截斷平面上有許多粒子通過，計算其動量流量 (Momentum flux)，如式 (3-24) 所示，其中  $K_{\alpha\beta} = 1/2 \sum_{i=1}^N m_i v_{i\alpha} v_{i\beta}$  以及  $W_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^N r_{i\alpha} F_{i\beta}$  ( $V$  為體積； $m_i$ ,  $\mathbf{r}_i$ ,  $\mathbf{v}_i$ , 和  $\mathbf{F}_i$  分別為  $i$  粒子的質量、位置、速度以及作用力。 $W$  為維里項， $\alpha, \beta$  落在  $x, y, z$  的範圍)，最後推得式 (3-25)。

$$P_{\alpha\beta} = 1/V (2K_{\alpha\beta} + W_{\alpha\beta}) \quad (3-24)$$

$$P = 1/3V \sum_{i=1}^N (m_i v_i^2 + \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i) \quad (3-25)$$

- C. 徑向分佈函數 (Radial distribution function,  $g(r)$ ) 與配位數 (Hydration number, CN)：式 (3-26) 表示一個粒子質心位在距另一個粒子質心  $r + \Delta r$  之球殼之內的機率，其中  $N$  為粒子數目， $V$  為球殼體積。而式 (3-27) 顯示出鄰近球殼 ( $r + \Delta r$ ) 出現幾個粒子，而徑向分佈函數可顯示出一個粒子在時間平均下，鄰近原子的位置分佈情況，如 Fig. 3-9 所示。

以離子為中心，沿徑向統計水分子的氫鍵數目以及水分子密度，計算出平均氫鍵數目(隨水分子與離子間的距離與改變)

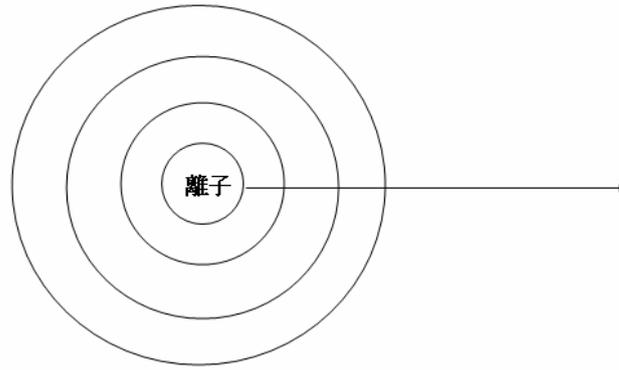


Fig. 3-7 徑向分佈函數物理示意圖。若以離子為中心，依據方程式統計相關位置關係，即可得到溶液結構性質。

$$\frac{\rho}{N-1} g(r) V(r, \Delta r) \quad (3-26)$$

$$g(r) = 2 \langle N(r, \Delta r) \rangle / N \rho V(r, \Delta r) \quad (3-27)$$

從模擬資料計算的該函數，則將式 (3-27) 改寫為式 (3-28)，其中， $N_k$  表示每個Timestep統計的結果，M表示統計M個Timesteps。而配位數是從  $g(r)$  積分而得，式 (3-29) 表示配位數。

$$g(r) = \sum_{k=1}^M N_k(r, \Delta r) / M \frac{1}{2} N \rho V(r, \Delta r) \quad (3-28)$$

$$CN = 4\pi\rho \int_0^{R_1} g_{io}(r) r^2 dr \quad (3-29)$$

(CN) 的計算方法，其中  $g_{io}$  代表離子與水分子中的氧。積分半徑設在第一水合層波谷 ( $rv1$ )，就可以明白計算出離子與水分子間或水分子與水分子間的水合配位數。CN 與  $g(r)$  提供可分析溶液結構的結果，且都能近乎實驗結果 (實驗的方式是以 X-Ray 繞射與中子散射取得材料結構)。

- D. 擴散係數 (Diffusion coefficient)：以愛因斯坦方程式計算擴散係數，如式 (3-30) 所示，在微特徵性質上是重要的參數，如奈米孔洞材料中，流體的擴散係數是重要的參數。其計算方式列於式 (3-30)，需要較長的模擬時間，才能取得足夠的數據，本研究系統大於需180ps以上方能收斂。式

(3-30) 中， $\langle \rangle$  代表累計次數的平均，而且  $\sum_i^N [r_i(t) - r(0)]^2$  一式就是方均根位移 (Mean square displacement, MSD)。

$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left\langle \sum_i^N [r_i(t) - r(0)]^2 \right\rangle \quad (3-30)$$

Delay Tiem = 2 Time unit

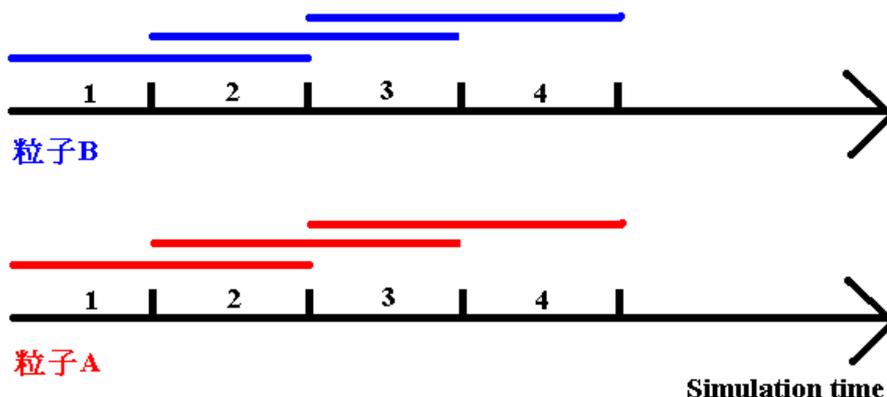


Fig. 3-8 方均根位移統計的方法。是對各分子取平均，另外再對時間取平均而得。

- E. 臨界性質的計算：為了取得氣液相共存的模擬結果，研究中參考Liew[63]等人 (1998) 模擬的方法，初始化系統如 Fig. 4-8 所示，將不同溫度的模擬數據，擬合到一個 Hyperbolic tangent function，如式 (3-31) 所示， $\rho_v$  與  $\rho_L$  表示氣相密度與液相密度， $z$  是Gibb's dividing surface、以及  $d$  是液氣介面的厚度參數。在得到非等向性 (Orthobaric) 的密度分佈數據，就能進一步計算水分子的臨界狀態的性質，最後將密度資料代入到The law of rectilinear diameter 以及 The scaling law of density 方程式中，便是式 (3-32) 及式 (3-33)，其中  $T_c$  為臨界溫度， $\rho_c$  為臨界密度， $C_1, C_2, \beta_c$  為擬合參數[63]，即可得到臨界狀態的密度與溫度。

$$\rho(z) = 0.5(\rho_L + \rho_v) - 0.5(\rho_L - \rho_v) \tanh[(z - z_0)/d] \quad (3-31)$$

$$T - T_c = C_1(\rho_L - \rho_v)^{1/\beta_c} \quad (3-32)$$

$$(\rho_L + \rho_V)/2 = \rho_c + C_2(1 - T/T_c) \quad (3-33)$$

- F. 速度自相關函數 (Velocity-Velocity Correlation Function) : 考慮速度在時間t與0時的相關程度, 統計V(t)與V(0)的乘積關係, 若系統最後為混亂的, 則 $C_V=0$  (時間0與時間t的狀態無關),  $C_V = 1$  則表示高度相關 (High correlation)。如式 (3-34) 所示。

$$C_v(t) = \frac{\langle v_i(t) \cdot v_i(0) \rangle}{\langle v_i(0) \cdot v_i(0) \rangle} \quad (3-34)$$

- G. 氫鍵時間相關函數 (Hydrogen bond time correlation function) : 可分為連續氫鍵相關函數 (Continue hydrogen bond correlation function), 如式 (3-35); 間歇性氫鍵相關函數 (Intermittent hydrogen bond correlation function), 如式(3-36)。 $\langle \dots \rangle$ 表示對全部離子-水分子或水分子-水分子的配對數目取平均,  $h(t)=1$ 表示在時間t時, 氫鍵 (或是Chloride ions對氫原子的鍵結) 存在, 反之 $h(t)=0$ ; 若 $H(t)=1$ 則表示該鍵結從初始時間到時間t皆存在, 反之則 $H(t)=0$ 。S函數的收斂時間, 可代表鍵結的平均存在時間 (Bond average lifetime); C函數的收斂時間, 可視為水分子 (或離子) 穿越可生成鍵結 (與其他水分子) 的區域, 到達不會產生鍵結的區域, 所花費的時間, 亦為鍵結的鬆弛時間 (Relaxation time)。

$$S_{HB}(t) = \frac{\langle h(0) \cdot H(t) \rangle}{\langle h(0) \cdot h(0) \rangle} \quad (3-35)$$

$$C_{HB}(t) = \frac{\langle h(0) \cdot h(t) \rangle}{\langle h(t) \cdot h(t) \rangle} \quad (3-36)$$

- H. 氫鍵與Cl...H鍵結的計算: 為了進一步瞭解水溶液的結構, 氫鍵或是Cl...H鍵提供了相當重要的參考依據, 因為水溶液特殊的行為與性質大多是因為氫鍵的存在。氫鍵的幾何限制定義如2.3所述, 分為三個條件:

- i. O...O距離小於 $3.4\text{\AA}$ ，或者Cl...O距離小於 $3.95\text{\AA}$ 。
- ii. O...H的距離小於 $2.4\text{\AA}$ ，或者Cl...H距離小於 $2.95\text{\AA}$ 。
- iii.  $\alpha$  ( $\alpha = \angle\text{HOO}$ ) 小於 $30^\circ$ ，或者 $\angle\text{HClO}$ 小於 $30^\circ$

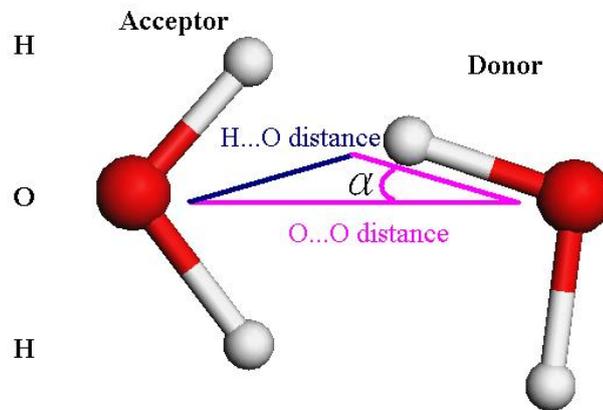


Fig. 3-9 氫鍵形成的幾何限制條件。參考 Ju[15]等人(2006)。



## 第4章、結果與討論

### 4.1 水分子之徑向分佈函數的模擬結果

首先，比較研究模擬所得與F3C model文獻[2, 31-34]的徑向分佈函數結果。分佈結果表示水分子的區域分佈情形，代表溶液系統的結構性質，而系統的空間分佈是由作用力決定。相同的分佈結果能驗證模擬程式與文獻無誤，接者程式才能供後續研究使用。水分子統計結構性質，分別氧-氧原子、氧-氫原子及氫-氫原子的徑向分佈函數。

模擬系統有216顆水分子，密度設定如Table. 4-1，而各溫度下的系統密度，請參考Table. 4-2。以Nose-Hoover thermostat控制溫度，系統為三維週期性邊界。截斷半徑為6-8 Å、 $A_{sc}=0.84$ 以及積分的步進時間為1fs至0.5fs。

Fig. 4-1為不同系統狀態下，壓力統計結果，與文獻[2]的結果相當接近。Fig. 4-2、Fig. 4-4以及Fig. 4-6，分別為不同溫度下 (298K、423K及573K)，氧對氧、氫對氫以及氫對氧的徑向分佈函數結果。比較研究所得結果，Fig. 4-3、Fig. 4-5以及Fig. 4-7，可驗證模擬結果與文獻結果相符合。藉由Gr的結果，積分得到離子水合數(配位數)，並且與文獻值作比較，結果在合理的範圍之中，如Table. 4-3以及Table. 4-4所示。

Table. 4-1 溫度與密度改變對水分子結構的影響

溫度(K)	密度(g/cm <sup>3</sup> )	$g_{oo}$ 高度		對應距離(Å)	
		gp1	gv2	rp1	rv2
298	0.997	3.31	0.8	2.8	3.3
423	0.916	2.57	0.91	2.8	3.8
573	0.717	2.20	0.9	2.8	4.0

Table. 4-2 模擬巨觀性質之系統設定，不同溫度對應之密度。

溫度(K)	273	298	323	348	373	398	423	448	473	498	573
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.999	0.997	0.988	0.975	0.958	0.939	0.916	0.890	0.861	0.829	0.717

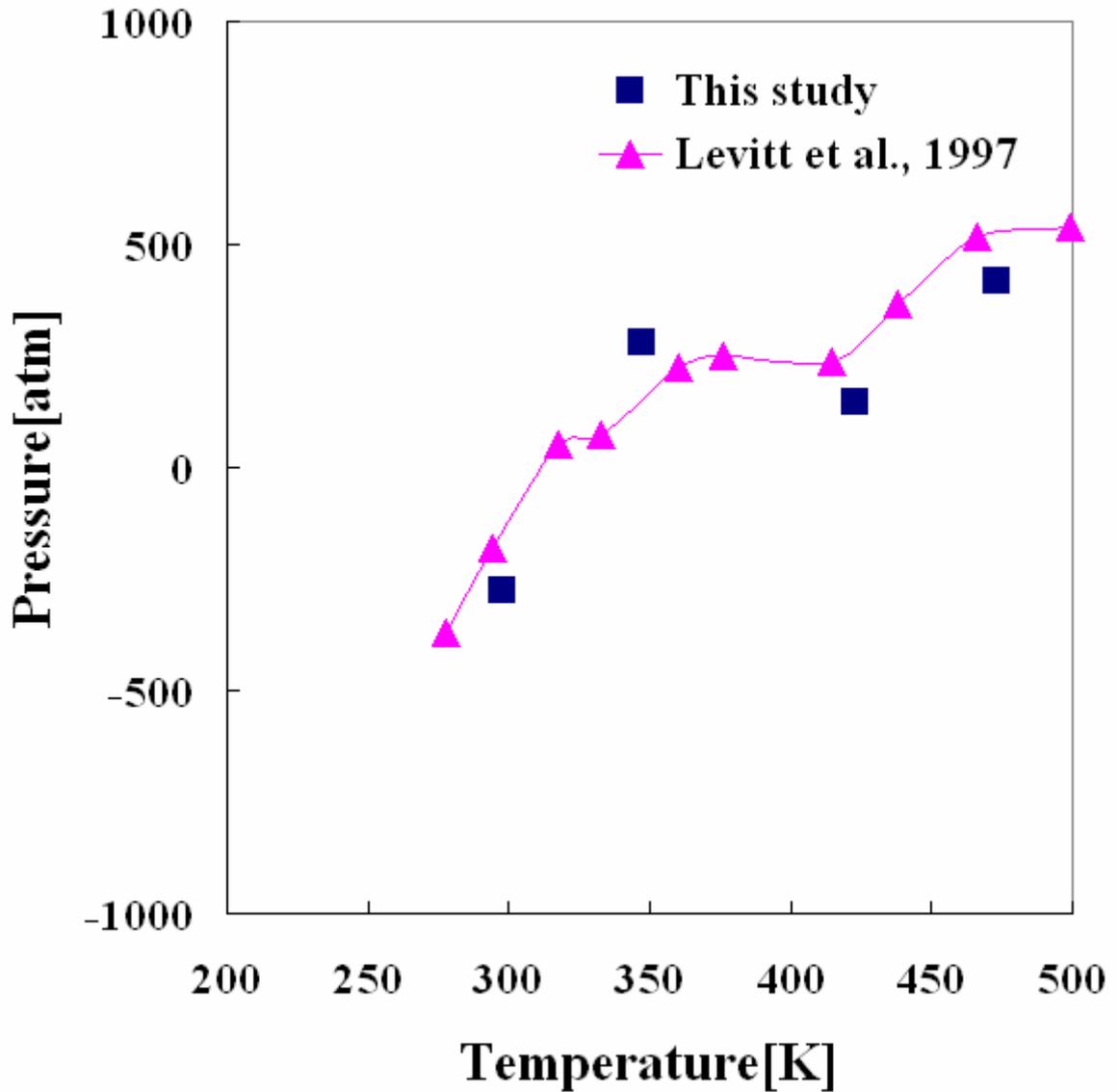


Fig. 4-1 依據文獻[2]的系統設定。包含溫度與密度，與文獻設定相同。對不同狀態之模擬系統統計壓力，並且與文獻的結果比對。

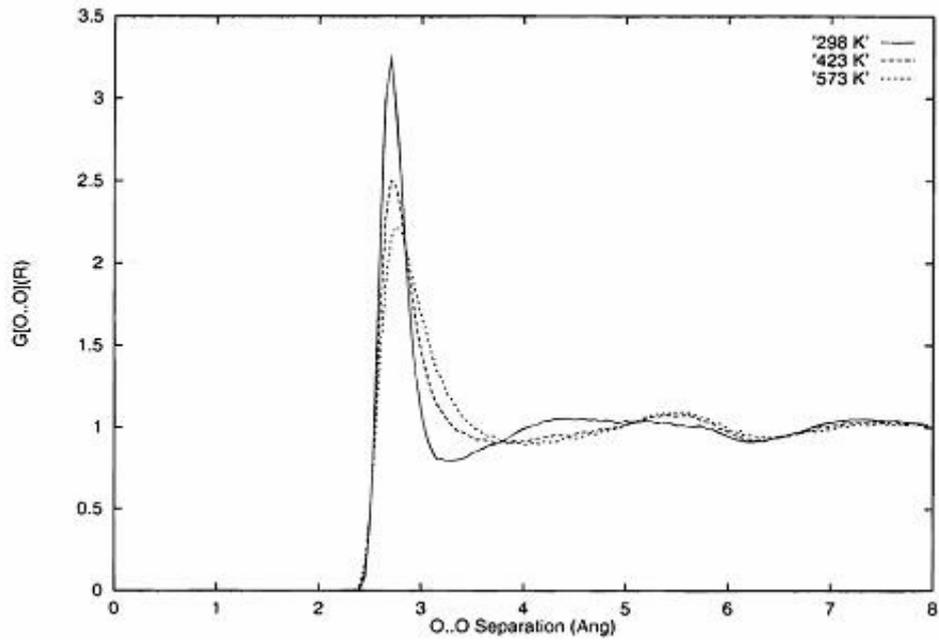


Fig. 4-2 文獻[2]的O...O徑向分佈函數結果。統計298K(Solid line)、423K(Dash-Dash)以及573K(Dot-Dot)的結構性質。

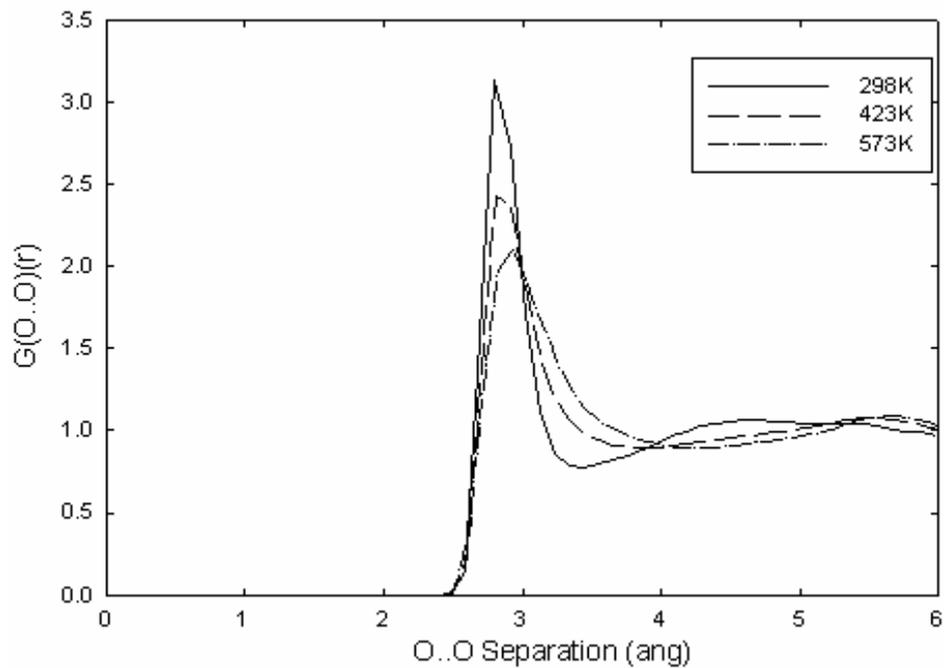


Fig. 4-3 本研究的O...O徑向分佈函數結果。統計298K(Solid line)、423K(Dash-Dash)以及573K(Dash-Dot)的結構性質。

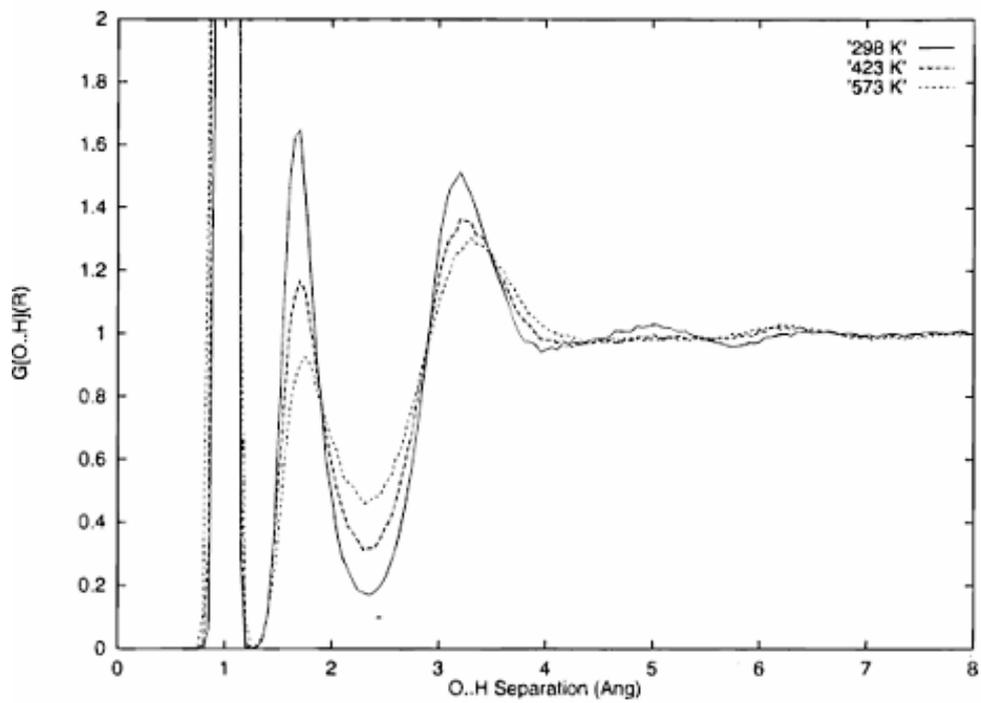


Fig. 4-4 文獻[2]的O...H徑向分佈函數結果。統計298K(Solid line)、423K(Dash-Dash)以及573K(Dash-Dot)的結構性質。

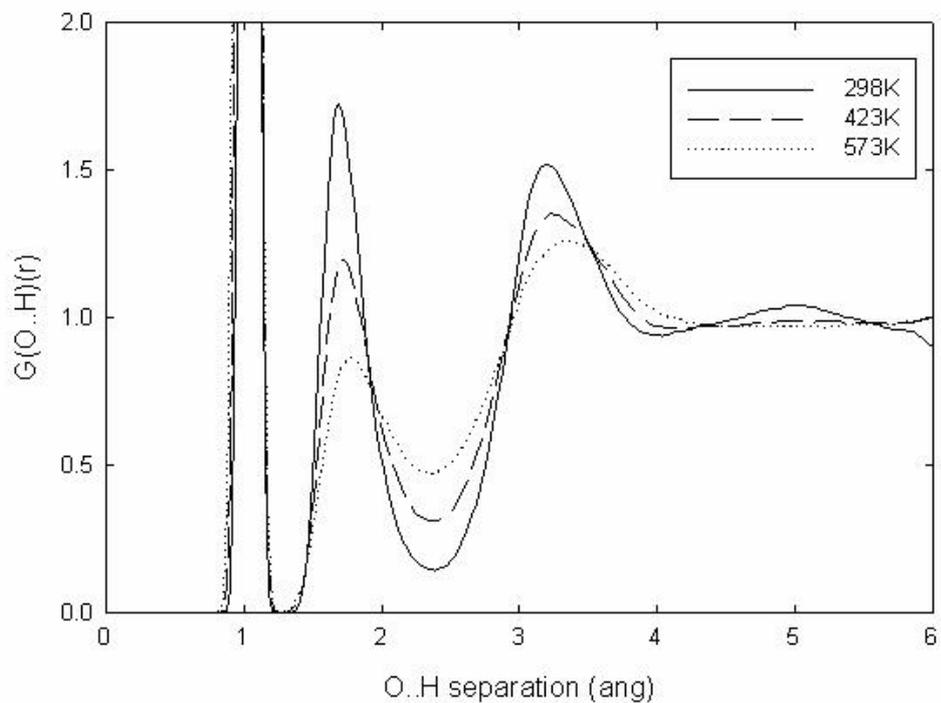


Fig. 4-5 本研究的O...H徑向分佈函數結果。統計298K(Solid line)、423K(Dash-Dash)以及573K(Dash-Dot)的結構性質。

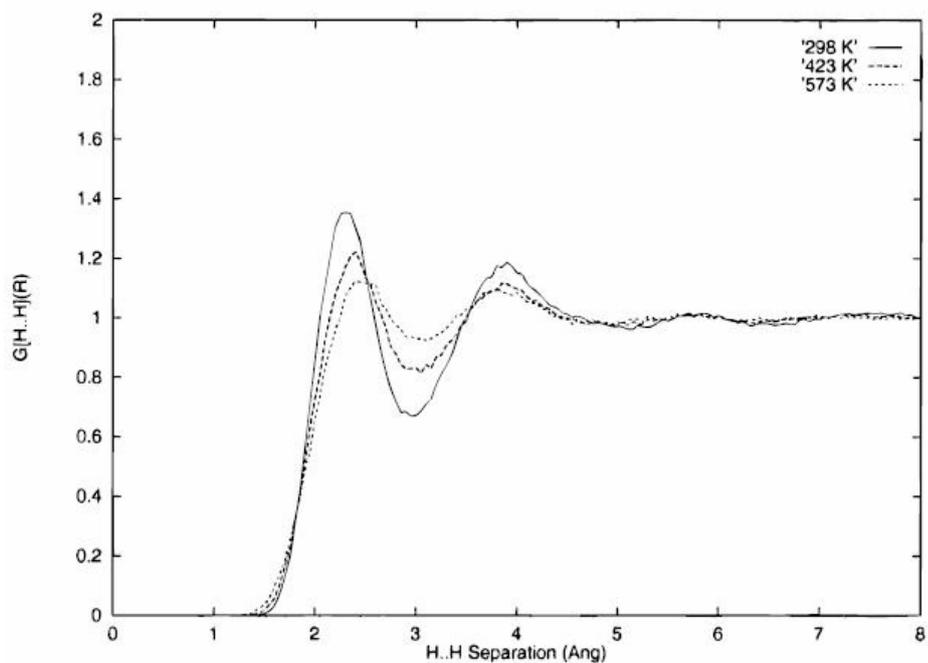


Fig. 4-6 文獻[2]的O...H徑向分佈函數結果。統計298K(Solid line)、423K(Dash-Dash)以及573K(Dash-Dot)的結構性質。

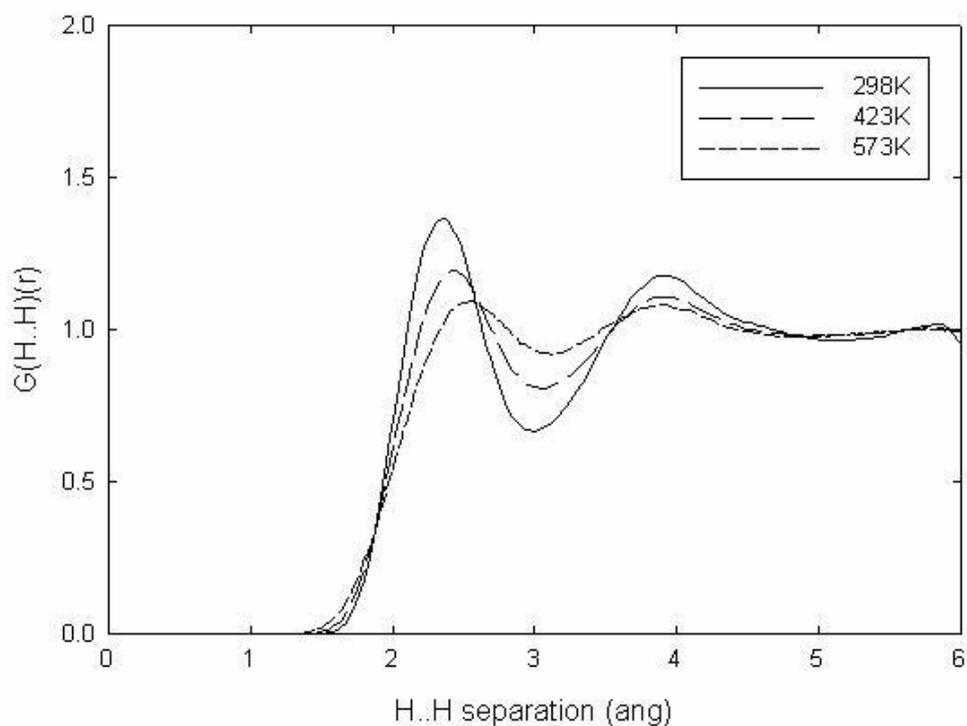


Fig. 4-7 本研究的O...H徑向分佈函數結果。統計298K(Solid line)、423K(Dash-Dash)以及573K(Dash-Dot)的結構性質。

Table. 4-3 鹽類水溶液之徑向分佈函數的文獻結果

第一水合層(First Solvation Shell)距離(Å)				
Na <sup>+</sup> -Oxygen	Cl <sup>-</sup> -Oxygen	Na <sup>+</sup> -H	Cl <sup>-</sup> -H	參考文獻
2.33	3.21	2.9	2.25	Chandrasekhar [46]
2.45	3.2			Rasaiah[56]
2.27		2.65		Guardia[60]
			2.5	Dubois[64]
2.4	3.24	3.1	2.2	Chandra[65]
<b>2.40</b>	<b>3.11</b>	<b>3.11</b>	<b>2.22</b>	<b>This study(F3C)</b>

Table. 4-4 有關於鹽類水溶液之配位數的文獻結果

Na <sup>+</sup>		Cl <sup>-</sup>		參考文獻
配位數 (Coordination Number)	第一波 谷 (Rv1) 距離 (Å)	配位數 (Coordination Number)	第一波谷 (Rv1)距 離(Å)	
6.0	3.0	7.4	3.9	Chandrasekhar[46]
6.0	3.2			施靜萍[37]
5.2	3.2			White[58]
5.9	3.25	7.4	3.8	Rasaiah[56]
5.82	3.2	7.2	4	Chandra[65]
<b>5.91</b>	<b>3.04Å</b>	<b>7.21</b>	<b>3.88</b>	<b>This Study(F3C)</b>

## 4.2 模擬水溶液的超臨界狀態

以Liew[63]等人 (1998) 模擬臨界性質的步驟，系統初始化如 Fig. 4-8，系統之水分子數目 500 個至 800 個，系統邊界長分別為 2.5nm-2.5nm-12.5nm (x, y, and z)，使用 3 維週期性邊界，為了防止模擬狀態的錯誤，z 軸方向的盒子長度為其他方向的 5 倍，模擬氣液介面。Nose-Hoover thermostat 控制溫度，模擬時間為 50ps (所有系統設定依據 [63])。該文獻主要研究 Flexible SPC/E model，可撓性勢能則表示該添加了拉伸與彎曲兩種作用力。研究指出，由於可撓性勢能的關係，在狀態性質的計算結果方面 (從液態至靠近臨界狀態)，都優於 SPC/E 與 TIP4P (固定鍵長與鍵角) 的結果 [63]。另外，SPC/E 與 TIP4P 在非收斂性作用力的計算上，通常使用 Ewald sum (請參考 [37-39])，Flexible SPC/E model 亦是使用此計算方法，但是計算量龐大且複雜，而 F3C model 以截斷勢能，但是大大降低計算時間的耗費，且與模擬文獻的結果相近，與實驗值的臨界溫度以及臨界密度數值相差約 2%。

將擬合曲線式 (3-31) 得到的氣液相密度整理成 Table. 4-4，將各溫度下的密度代入式 (3-32)，求得臨界溫度 ( $T_c$ )，再將臨界溫度與各溫度下的密度代入式 (3-33)，求得臨界密度，與文獻比較列於 Table. 4-5，得知計算的臨界溫度及密度近似實驗結果後，接著將不同溫度下的氣液相密度與文獻結果 (模擬以及實驗值) 共同繪製，得到 Fig. 4-12，並與實驗結果相當接近，若將這些資料點連接起來，可得到水分子的相圖 (密度對溫度)。在 F3C model 模擬水系統中，若密度大於  $0.3125 \text{ g/cm}^3$  以及溫度高於  $365.08^\circ\text{C}$ ，此系統處於為超臨界狀態。模擬結果與文獻的資料請參考 Table. 4-5。F3C model 僅需其他勢能計算時間的二分之一，能夠獲得良好的計算結果。

。

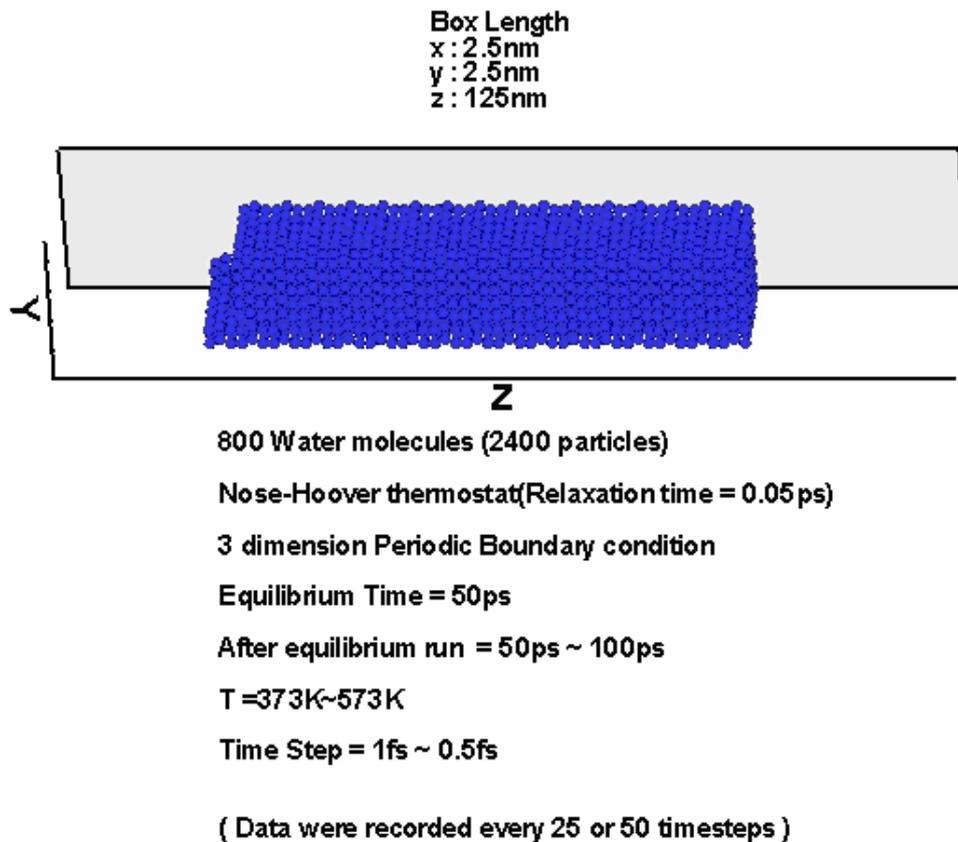


Fig. 4-8 依據 Liew[63]對液氣界面之模擬系統設定。模擬氣液界面的形成，取得密度分佈(Density profile)資料計算熱力學性質。

另外，模擬結果也顯示大約在 275°C 以下的氣液界面系統，氣液界面厚度與溫度呈現線性關係，此結果與 Pan[66]等人 (2005) 相符合。而大約超過 275°C 之後，氣液界面厚度隨溫度快速增厚，當系統狀態趨於臨界狀態，分界越不明顯，厚度快速增加。依據目前模擬數據可知，溫度超過 275°C，厚度伴隨溫度大幅度增加。

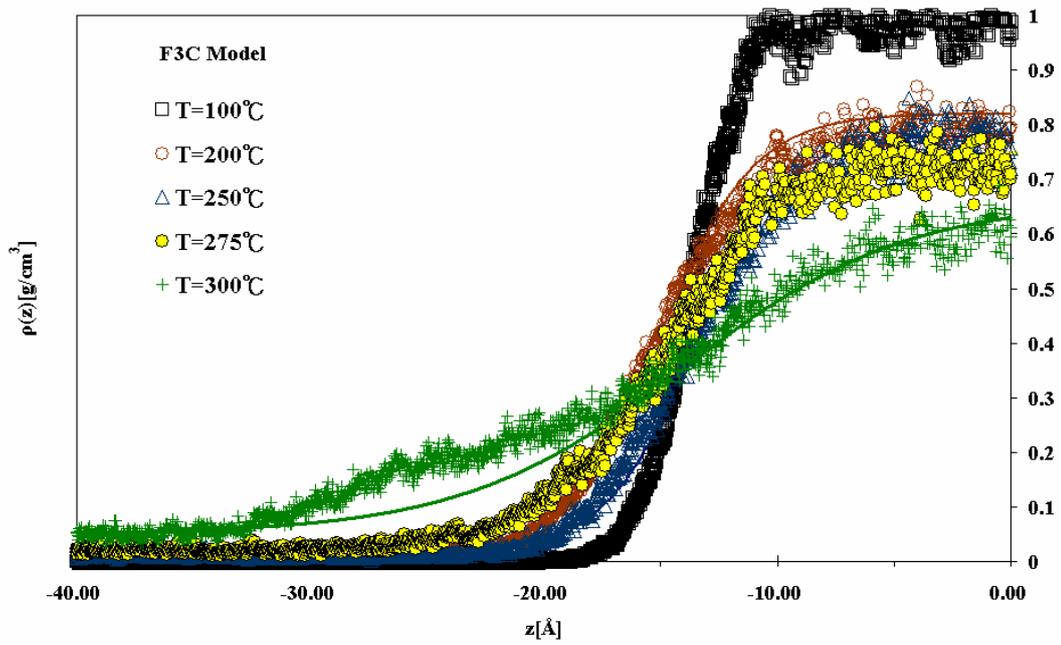


Fig. 4-9 計算不同溫度下，氣液介面的密度分佈情形。截斷半徑為  $8\text{\AA}$ 。各點為模擬結果，實線為擬合式(3-31)的結果。

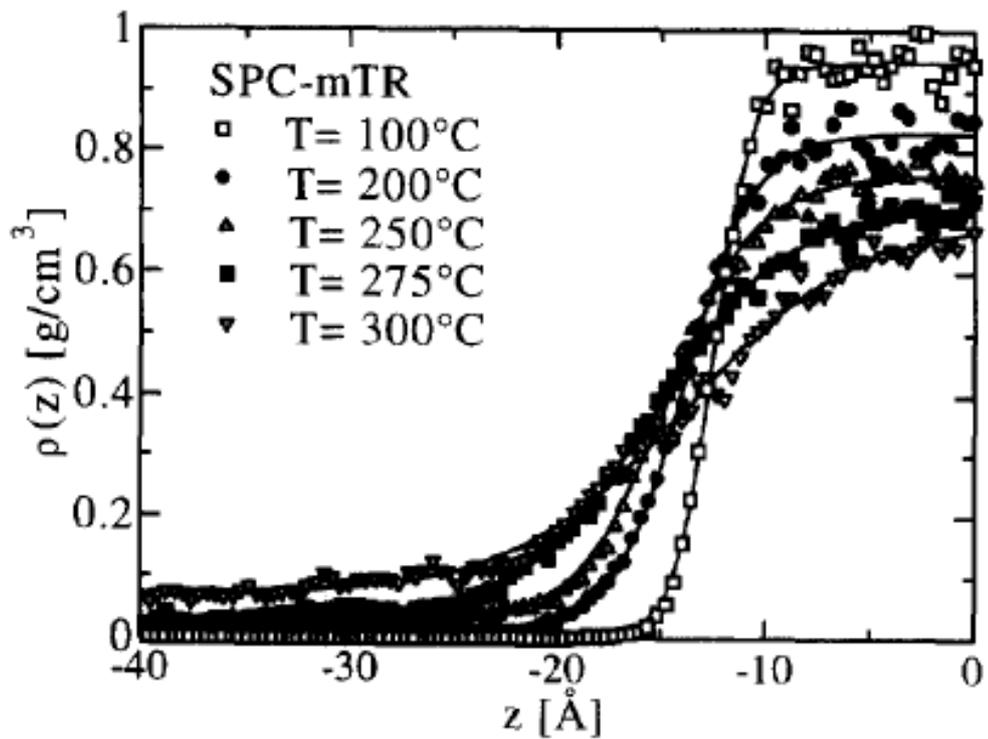


Fig. 4-10 Liew[63]以可撓性勢能(SPC-MTR)模擬氣液界面的密度分佈結果。

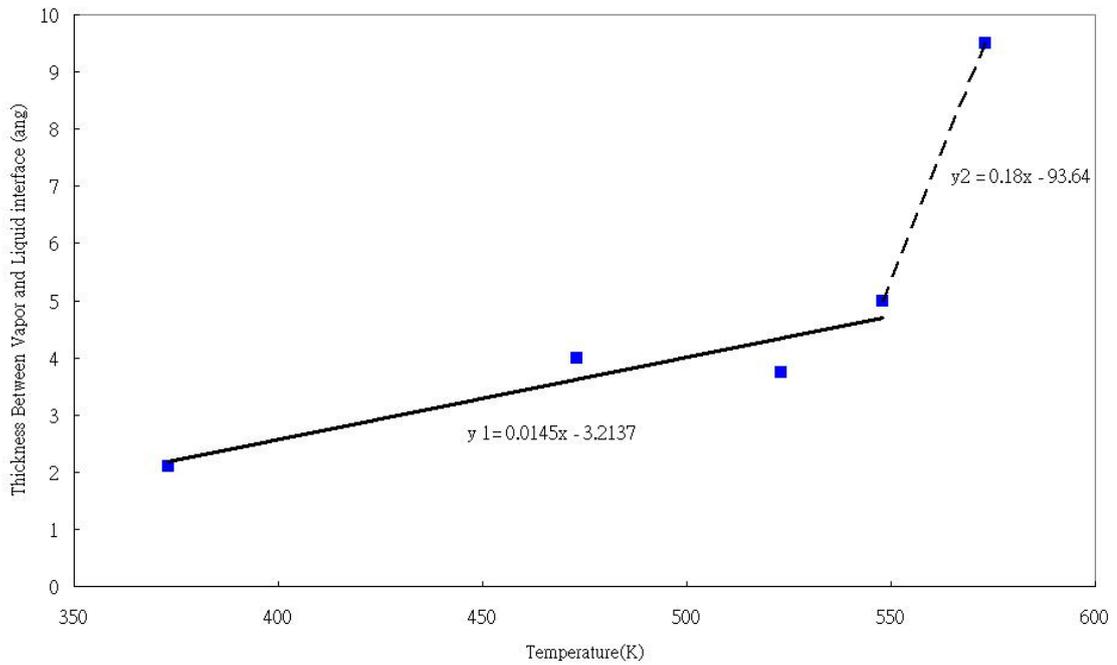


Fig. 4-11 將各溫度液氣界面厚度(Thickness between liquid and vapor interface)繪製成 X-Y 圖。可發現在大約 550K 之前，厚度與溫度呈現一線性關係，此一關係可參考 Pan[66]。

Table. 4-5 擬合曲線之氣液相密度

model	T[°C]	$\rho_L [g/cm^3]$	$\rho_V [g/cm^3]$	$\rho_L - \rho_L^{\text{exp}} [g/cm^3]$	$\rho_V - \rho_V^{\text{exp}} [g/cm^3]$
F3C	100	0.98	0.0004	0.0216	-0.0002
	200	0.82	0.0081	-0.0450	0.0002
	250	0.78	0.02	-0.0190	0
	275	0.75	0.025	-0.0090	-0.0309
	300	0.66	0.05	-0.0980	0.0038

Experimental data were taken from the steam tables [NBS/NRC Steam Tables, Hemisphere, WA, 1984]

Table. 4-6 不同種類的勢能模擬結果

model	SPC[63]	SPC/E[63]	SPC-ZW[63]	SPC-mtr[63]	F3C	Exp.
$T_c [°C]$	317.0±7.8	363.3±8.5	337.5±8.5	370.3±3.6	<b>365.08</b>	<b>374</b>
$\rho_c [g/cm^3]$	0.3111±0.006	0.303±0.006	0.290±0.007	0.320±0.006	<b>0.3152</b>	<b>0.322</b>

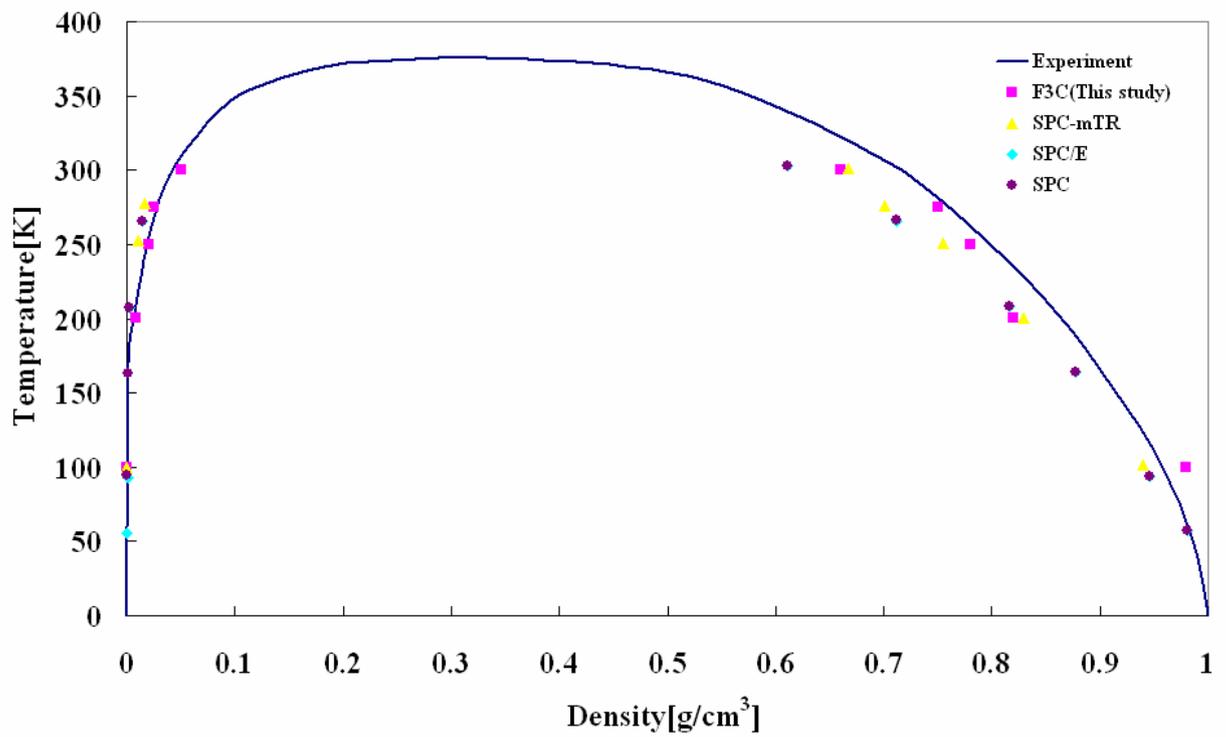


Fig. 4-12 將統計之結果與文獻模擬的結果[63]以及實驗數據(NBS/NRC Steam Tables, Hemisphere, WA, 1984)進行比較。F3C 模擬結果略優於大部分其他的勢能所預測結果，與實驗值相比約相差 2%之內。



### 4.3 水溶液的擴散係數

擴散係數是很重要的動態性質，本節將統計之擴散係數與 F3C model 原始文獻[2]做比較。首先，統計方均根位移 (Mean square distance, MSD)，待 MSD 值收斂後 (模擬約 160ps 至 200ps)，取其 Delay time 之斜率，便可計算出擴散係數 (愛因斯坦方程式)。

系統設定溫度從 273K 到 498K，水分子數目為 216 顆，使用 Nose-Hoover thermostat 控制溫度，並且加入 3 維週期性邊界，密度依據[2]之設定；隨溫度上升，密度依據實驗量測結果進行相關的設定，其範圍為  $0.999\text{g/cm}^3$  到  $0.829\text{g/cm}^3$ 。

將各溫度的 MSD 整理成 Fig. 4-13，再以式 (3-30) (愛因斯坦方程式) 計算擴散係數。最後，將各溫度下的擴散係數整理成 Fig. 4-14。擴散係數與文獻值相當近似，其誤差來源依據研究測試所得知，應為步進時間，若將步進時間從目前的 0.5fs 調降至 0.25fs 結果將更為接近文獻結果 (收斂數值的位數將增加)。另外，從 Fig. 4-14 觀察到文獻溫度似乎不同於本研究設定溫度，這是因為文獻是先以 NVT ensemble 取得系統平衡狀態後，在以 NVE ensemble 統計擴散係數，所以溫度略有不同。

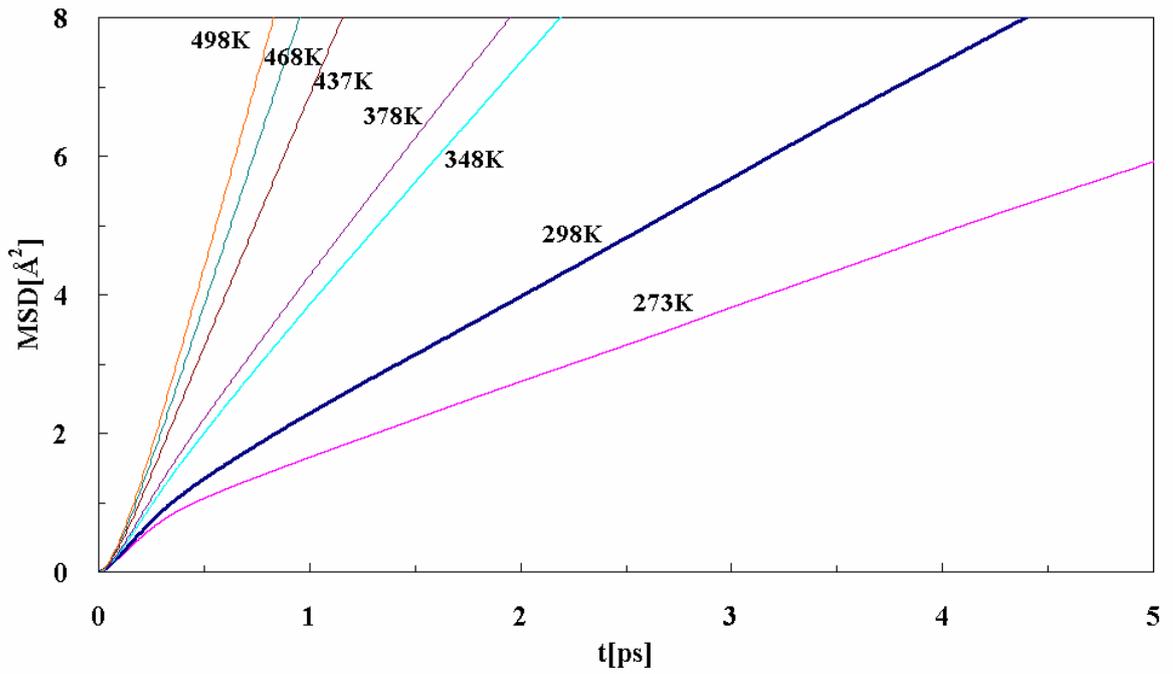


Fig. 4-13 各溫度之方均根位移的收斂情形。

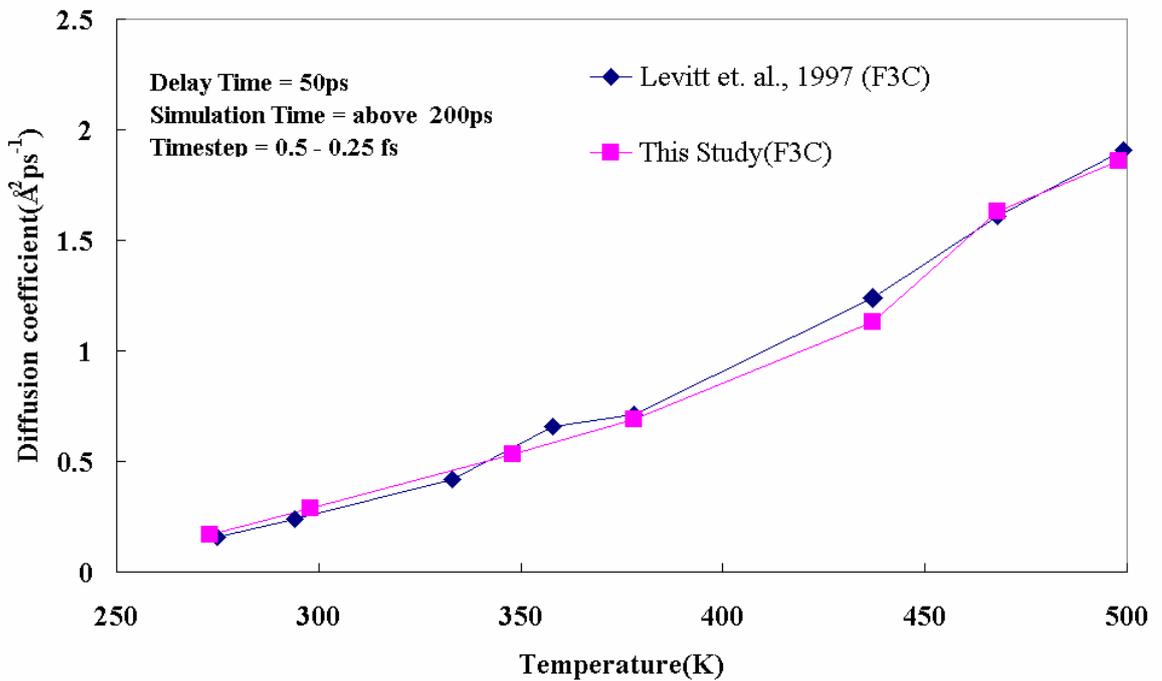


Fig. 4-14 各溫度下，計算 MSD 斜率求得的擴散係數。文獻[2]採用先以 NVT ensemble 取得系統平衡狀態，再以 NVE ensemble 統計擴散係數；而本研究是採用 NVT ensemble，初始溫度設定同於文獻，但最後溫度略有不同(差幾°C)，擴散係數計算結果與文獻值相當接近。

## 4.4 鹽類水溶液(Ionic Aqueous Solutions)的性質

首先，測試計算離子運動軌跡的正確性。模擬系統為 216 顆水分子，其中含有兩個離子的水溶液。依照不同溫度下，實際純水溶液密度設定體積，邊界為 3 維週期性邊界，關於週期性邊界請參考式 (3-11) 與式 (3-12)，模擬時間超過 200ps，紀錄X對X (X=Na<sup>+</sup>或Cl<sup>-</sup>) 間的距離隨時間改變的結果，如 Fig. 4-15所示。X對X間的距離之文獻結果 [2]，如Fig. 4-20 所示，由圖觀察可知，其間距最近 (也就是Y軸的最小值) 的數值分別為：Na<sup>+</sup>...Cl<sup>-</sup>間距大約為 2.3Å、Na<sup>+</sup>...Na<sup>+</sup>間距的範圍在 3.8Å至 4.7Å，以及Cl<sup>-</sup>...Cl<sup>-</sup>間距約 5Å，將前述的數據整理於 Table. 4-7。Table. 4-5 為模擬系統之設定條件。

速度自相關函數 (Velocity-Velocity correlation function) 的統計結果，分為水分子自身速度相關函數，如 Fig. 4-17所示，約在 2ps可達收斂，表示水分子能夠相當隨機的分佈於系統當中。然而，Chloride ions 可能受到水分子之氫原子作用力的影響，函數呈現震盪趨勢，如 Fig. 4-18所示。

進一步由氫鍵以及Cl...H鍵結的動態性質，時間相關函數 (Time correlation function)，瞭解兩種鍵結的平均生成時間 (Average lifetime) 與鬆弛時間 (Relaxation time) 的不同。連續鍵結時間函數 (Continuous bonded time correlation) 結果顯示，氫鍵的平均鍵結時間小於Cl...H鍵結平均鍵結時間，如 Fig. 4-19所示；間歇鍵結時間函數 (Intermittent bonded time correlation) 則如 Fig. 4-20所示，其物理意義為水分子 (或 Chloride ions) 穿越鍵結生成區域到達不生成鍵結區域所需移動時間，可視為鍵結鬆弛時間 (Relaxation time)。統計結果顯示，O...H鍵結的平均存在時間約為 0.3ps，而Cl...H鍵結的部分為 0.8ps，也代表Cl...H 鍵結的水合層較為堅固 (Rigid)，所以斷鍵時間較慢；另外，Cl...H鍵結的鬆弛時間約為氫鍵部分的兩倍[67]。

Table. 4-7 離子與離子間受到最強作用力的距離

離子對種類	Na <sup>+</sup> ...Cl <sup>-</sup> 距離(Å)	Na <sup>+</sup> ...Na <sup>+</sup> 距離(Å)	Cl <sup>-</sup> ...Cl <sup>-</sup> 距離(Å)
模擬結果	2.7	3.8-4.7	5
Levitt[2]	2.7	4.7	5

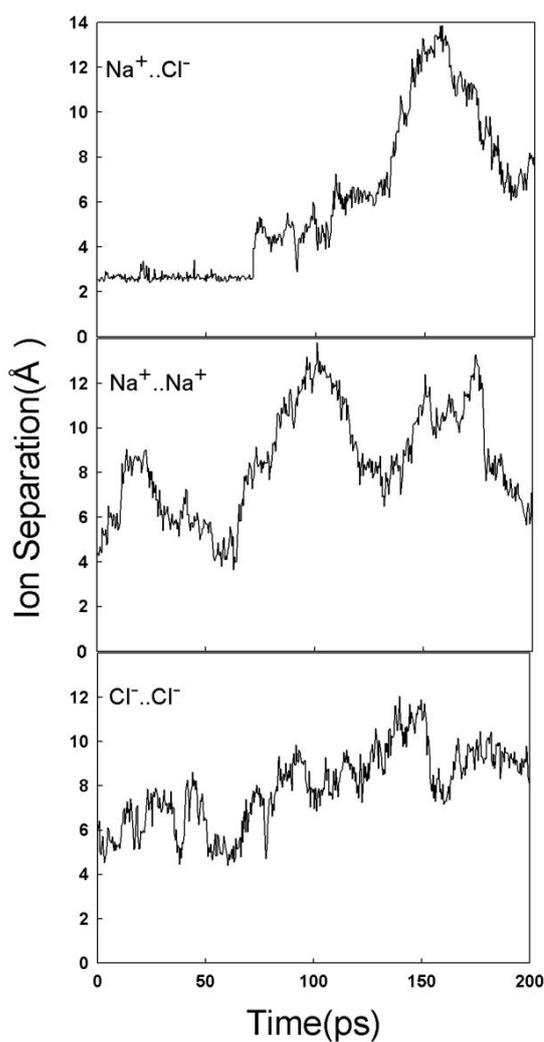


Fig. 4-15 記錄各離子對在水溶液中運動軌跡情形。

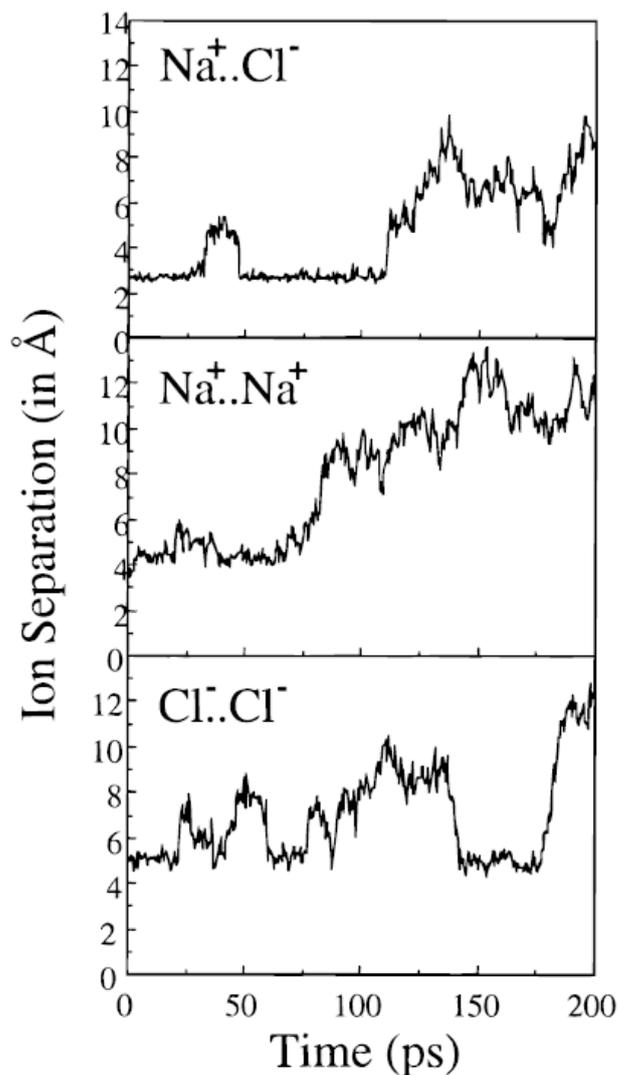


Fig. 4-16 Levitt[2]的紀錄離子運動的結果。

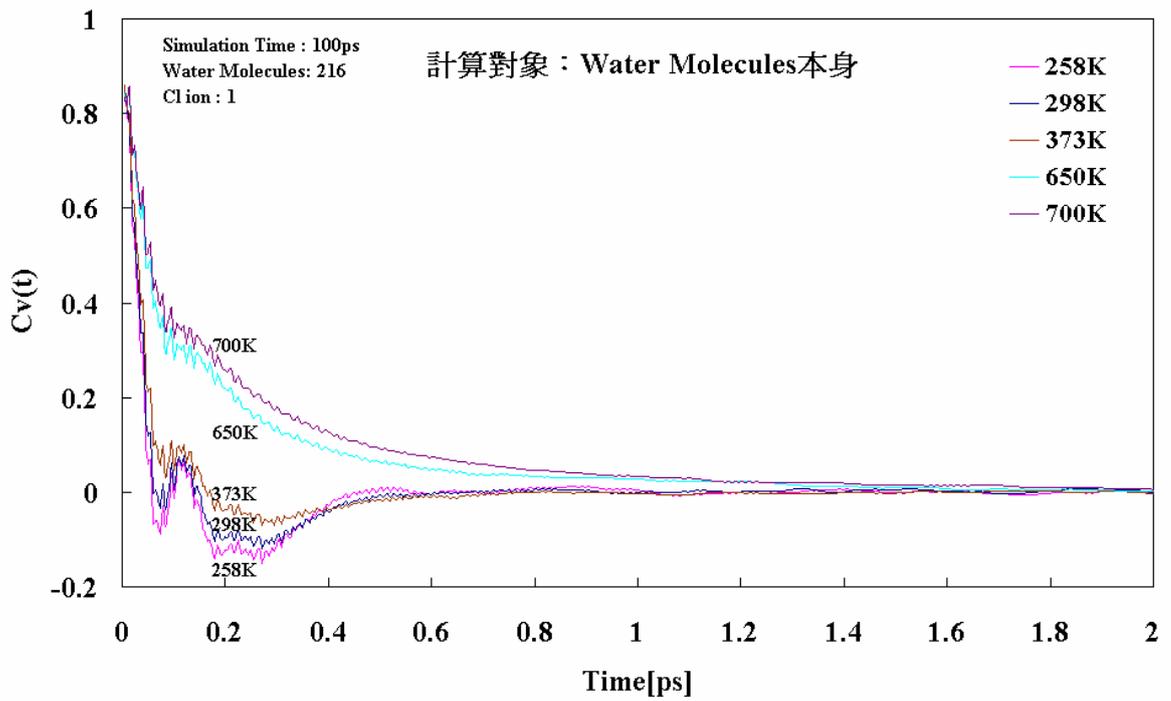


Fig. 4-17 水分子的速度相關函數。各溫度下，函數大多能收斂於 2ps 之內。

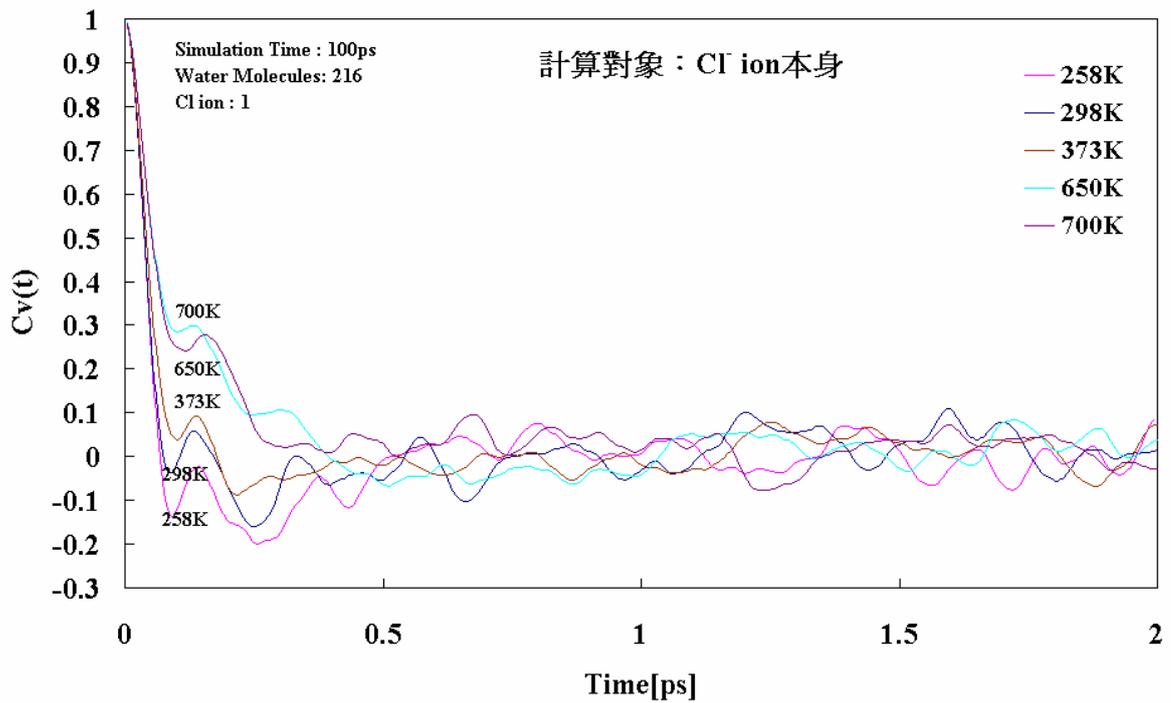


Fig. 4-18 Chloride ions 的速度相關函數。各溫度下，函數呈現震盪趨勢。

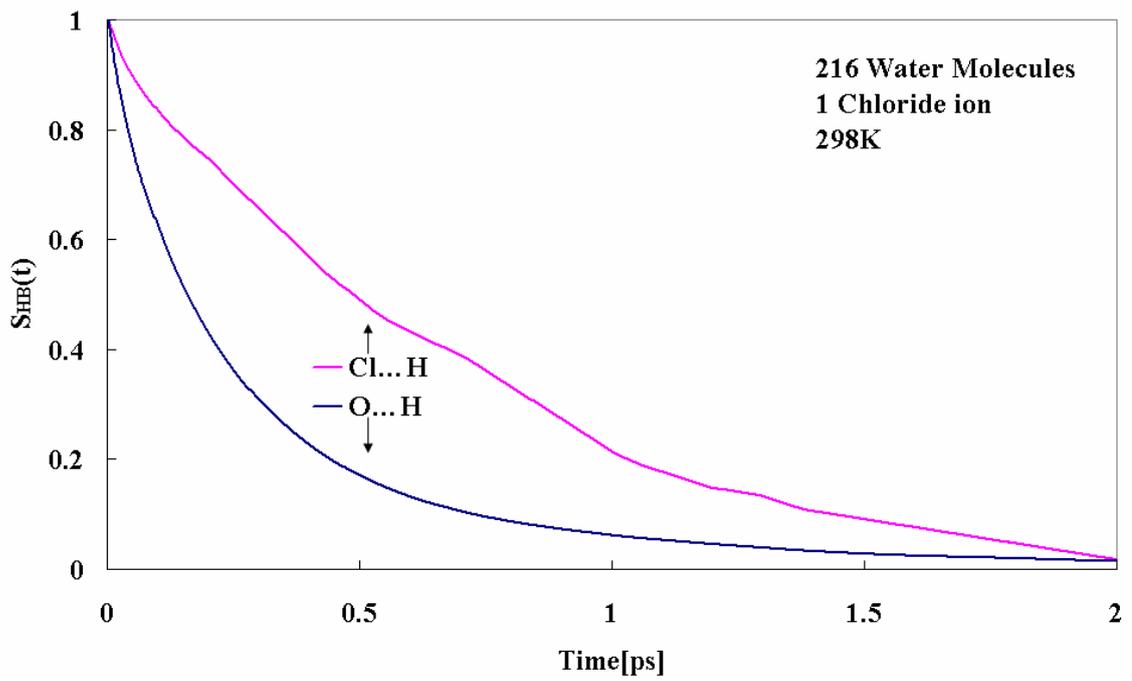


Fig. 4-19 氫鍵與 Cl...H 鍵結的連續鍵結時間相關函數(Continuous bonded time correlation)。細節請參考文獻[56]。

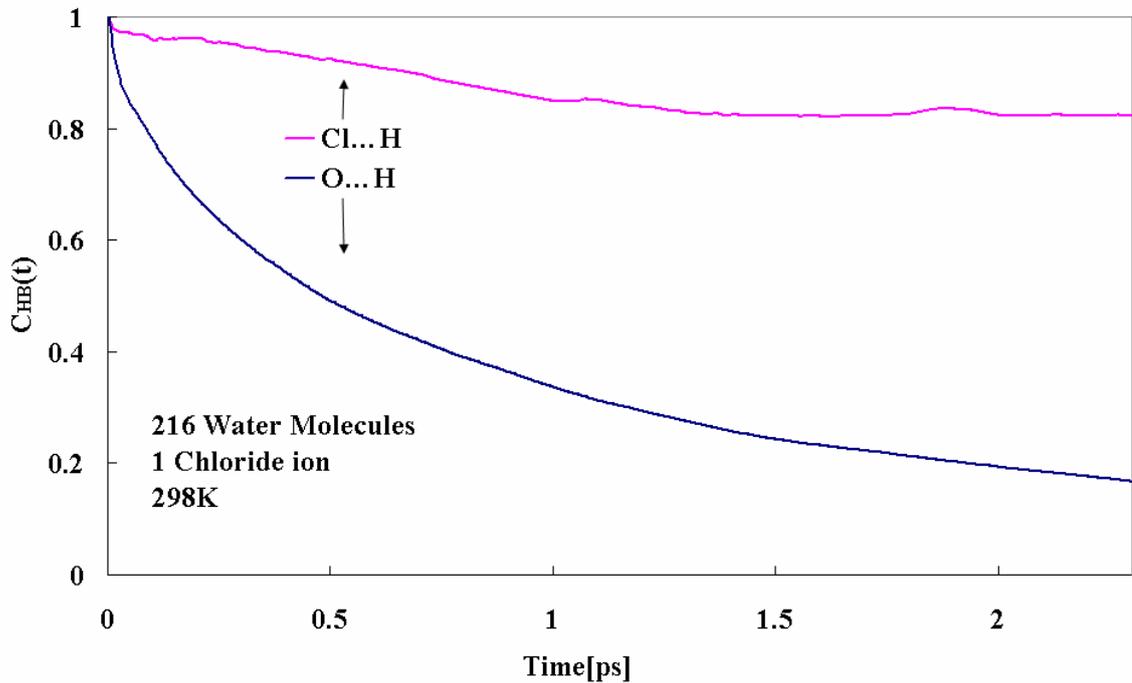


Fig. 4-20 氫鍵與 Cl...H 鍵結的間歇的鍵結時間相關函數(Intermittent bonded time correlation)。Cl...H 鍵結鬆弛時間約大於氫鍵的部分有兩倍之多，請參考文獻[56]。

不同電性的離子對於水溶液中氫鍵的生成有關鍵的影響。在 Sodium ion 的影響下，該離子中心約至第一水合層，水分子並沒有氫鍵生成；第一水合層 (First hydration shell) 內，仍然受到離子水合作用力的影響氫鍵生成，由 Fig. 4-22 與 Fig. 4-23 的  $\text{Na}^+\dots\text{O}$  的徑向分佈以及平均氫鍵數目 (以離子為中心，徑向方向統計水分子時間平均之擁有氫鍵數目) 統計結果顯示，第一水合層內的水分子能夠生成氫鍵，隨著水分子距離離子越遠，水分子的空間排列情形受到水合作用影響越小。如 Fig. 4-22 (25°C) 所示，以離子對水分子 (取氧原子) 的徑向分佈函數，對應全部氫鍵數目 (全部代表統計 Donor 與 Acceptor 兩者，請參考 Fig. 4-21)，並且取長時間平均之統計結果。在 258K 時，如 Fig. 4-23 所示，離子水合作用力仍強力影響水溶液結構性質，直到水分子距離離子超過第一水合層之外平均氫鍵數目慢慢上升，直到超過第二水合層的距離，其作用力影響才趨近於無 (截斷半徑為 8Å)。另外，258K 的圖形也顯示出，水分子形成五面體的冰晶結構，平均氫鍵數目約為 5.4。

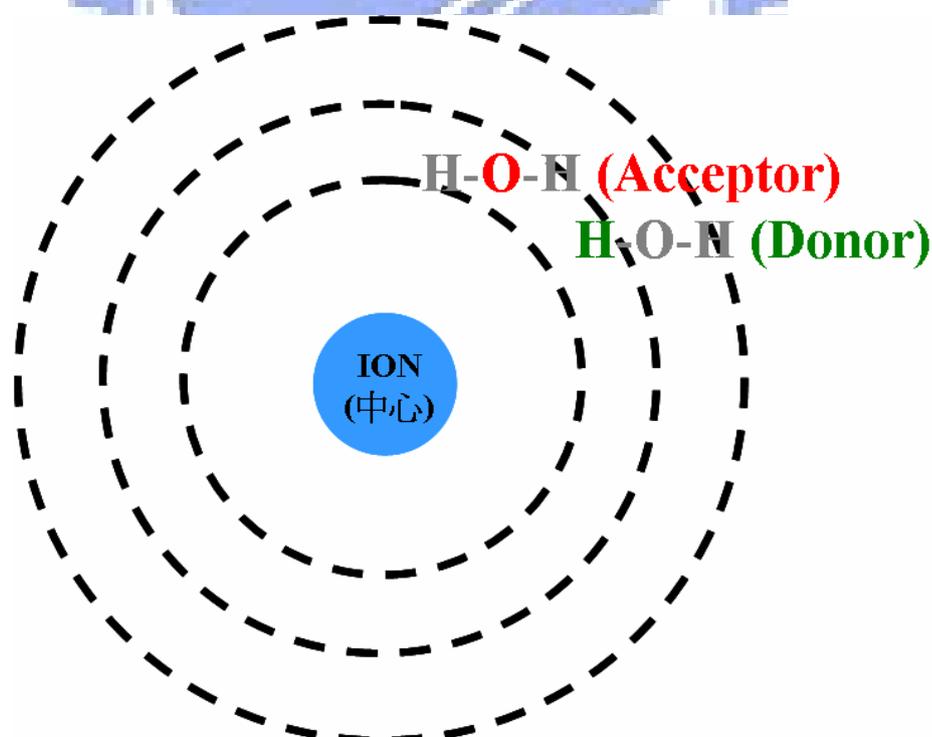


Fig. 4-21 全部氫鍵數目統計方法示意圖。Donor 與 Acceptor 處皆紀錄氫鍵生成。

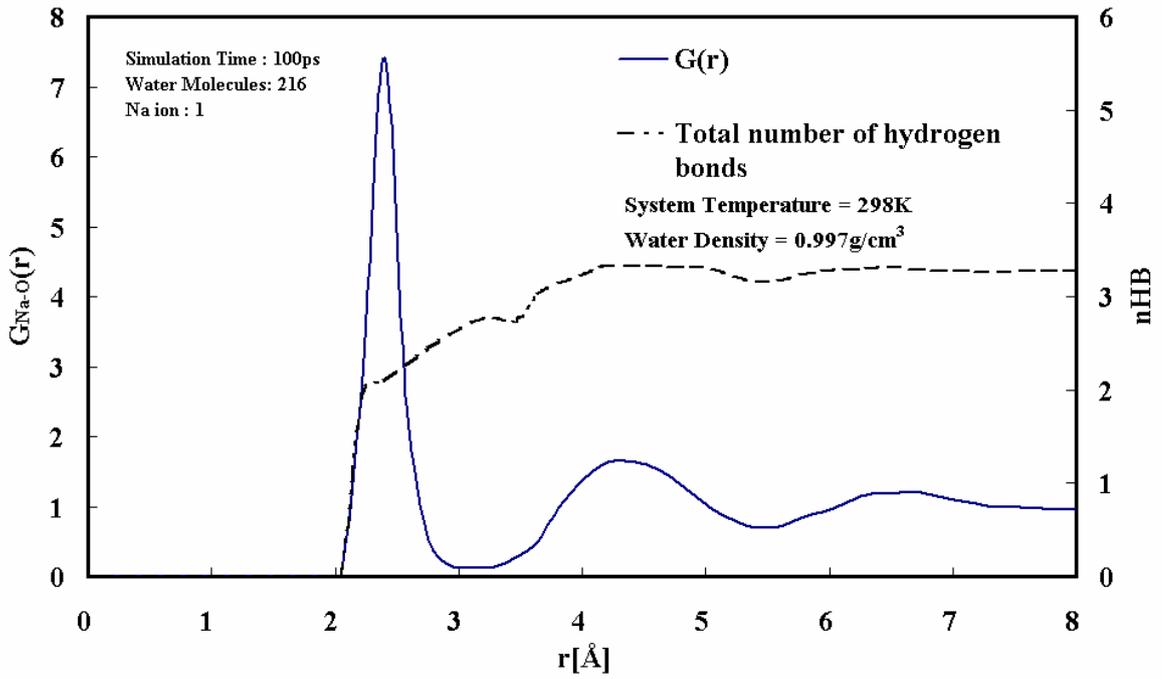


Fig. 4-22 全部數目氫鍵數目徑向分佈對 Sodium ion-水分子的徑向分佈結果。顯示出水合作用大大影響溶液的結構性質。

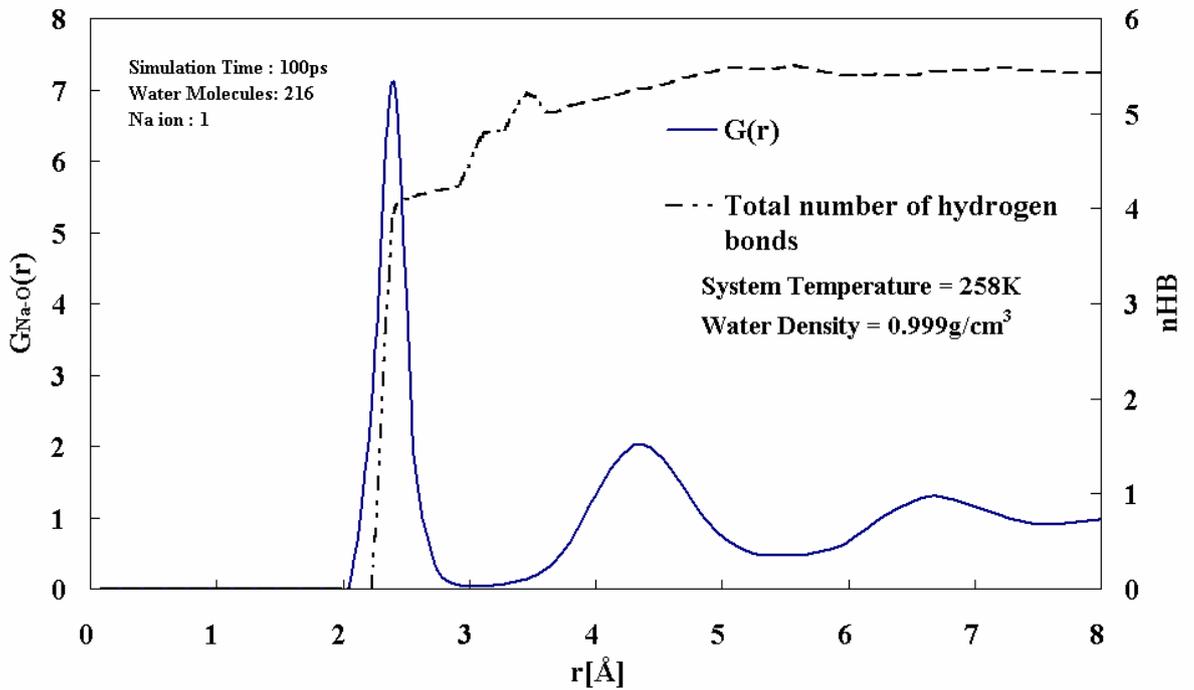


Fig. 4-23 全部數目氫鍵數目徑向分佈對 Sodium ion-水分子的徑向分佈結果。在 258K 的溫度下，平均氫鍵數目大幅上升(大約從 3 變成 5)，形成冰晶體(五面體結構)，不過依舊受到離子水合作用力的影響。

而Chloride ions在水溶液中，可形成強力鍵結 (Cl...H鍵結)，強烈影響周遭水分子的空間分佈情形。另外，圖形所統計的作用力距離範圍皆在截斷半徑之內，也就是  $8\text{\AA}$ 。另外，含Chloride ions的水溶液之系統隨溫度不同的平均氫鍵數目繪製於 Fig. 4-24，該統計僅對Donor之氫鍵數目取平均值。Fig. 4-19與 Fig. 4-20的統計結果顯示，水分子的氫原子與Chloride ions產生較強的鍵結，這樣進而影響水分子的方位 (Orientation)。在統計結果中，如 Fig. 4-25 ( $-15^\circ\text{C}$ ) 所示，水分子塊材 (與離子間的距離超過第二水合層) 的平均氫鍵數目約為 5 到 6 個。在 Fig. 4-25 中，第一水合層距離範圍內毫無氫鍵生成，直到第一波谷 (First valley) 處，才有氫鍵生成，然而，當水分子與離子的間距範圍在第二水合層 (Second hydration shell) 時，氫鍵數目又稍微下降。當溫度提高至液態時，如 Fig. 4-26 ( $25^\circ\text{C}$ ) 所示，其情形也是相同。

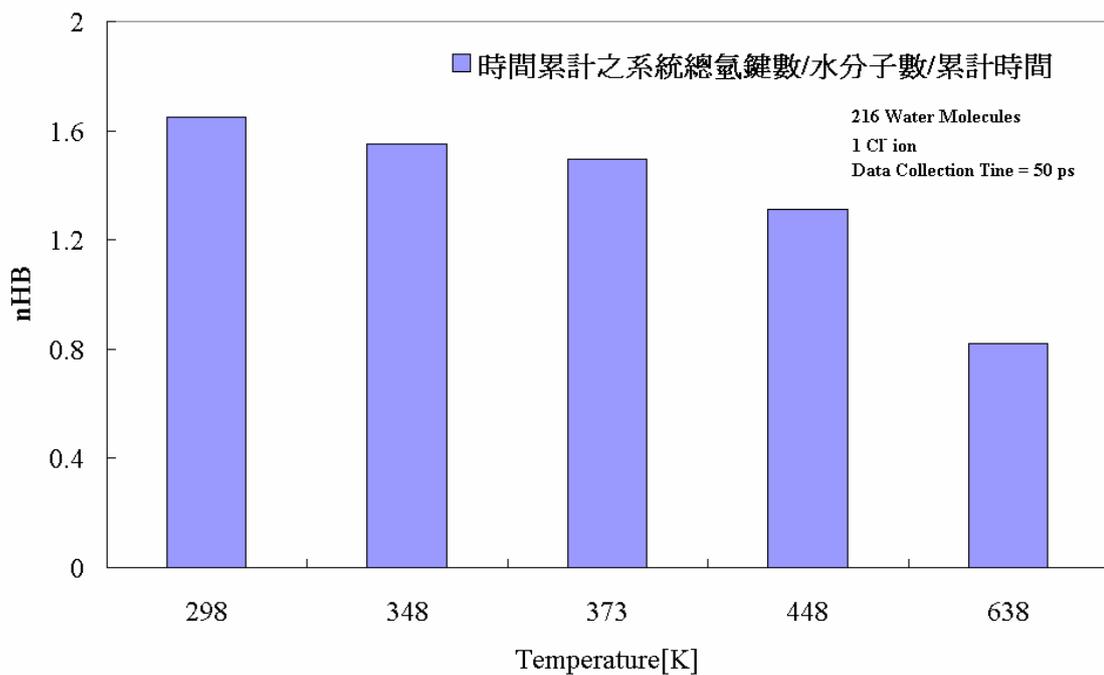


Fig. 4-24 系統溫度 298K 至 638K 時，時間以及分子數目平均之氫鍵數目統計結果圖。該統計僅對模擬系統內全部的分子進行統計，而氫鍵數目的獲得，僅從 Donor 原子部分得到。

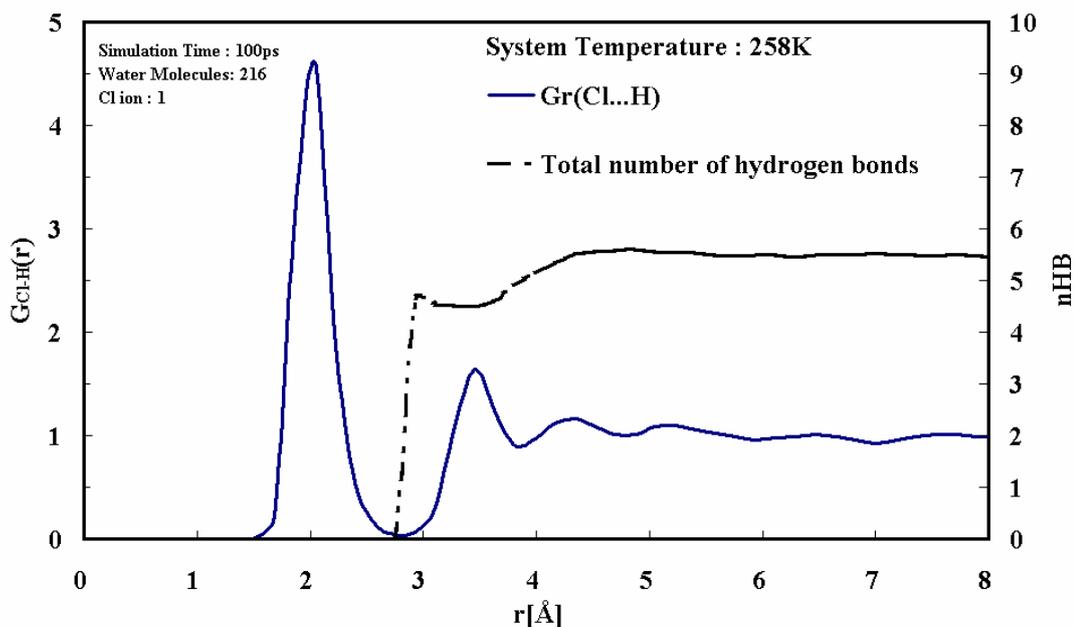


Fig. 4-25 全部數目氫鍵數目徑向分佈對應 Chloride ion-水分子的徑向分佈結果 (258K)。在 258K 的溫度下，平均氫鍵數目大幅上升(298K 時約為 3，258K 變成 5 左右)，距離位於第一水合層內的水分子不會形成氫鍵，直到第一波谷(First valley, Rv1)處，才有生成氫鍵的可能。

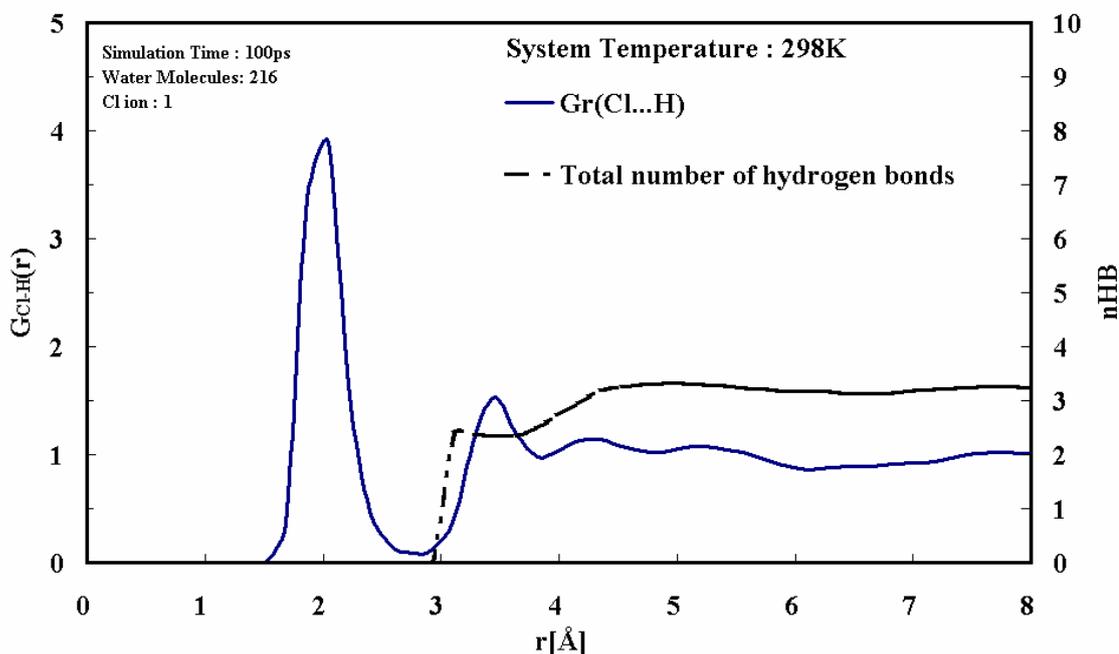


Fig. 4-26 全部數目氫鍵數目徑向分佈對應 Chloride ion-水分子的徑向分佈結果 (298K)。在 298K 的溫度下，距離位於第一水合層內的水分子不會形成氫鍵，直到第一波谷(First valley, Rv1)處，才有生成氫鍵的可能。但隨者第二水合層對溶液分子空間排列的影響，平均氫鍵數目有下降的趨勢，直到兩者距離大約超過第二波谷的距離。

而能影響氫鍵的變因還有離子的濃度，如 Fig. 4-27所示；同一溫度下(25°C)，當離子濃度小幅度上升，範圍從 0.0091g/cm<sup>3</sup> 到 0.091 g/cm<sup>3</sup>，整體平均氫鍵數 (以離子為中心統計徑向分佈的氫鍵數目) 約略下降，可能是溶液未達飽和濃度，離子在水溶液中分佈不均，若繼續加入Chloride ions的話，離子可抓住更多的水分子的氫原子，進而影響空間排列導致氫鍵數目下降。另外，與離子間距越遠的氫鍵數目下降較多，這是因為離子在空間中均勻分佈的結果。然而，當濃度大幅提昇，範圍從 0.091 g/cm<sup>3</sup> 到 0.273g/cm<sup>3</sup>，離子抓住氫原子的影響有限 (已經達到飽和濃度)，反而因離子對離子間的作用力與離子對水分子間的作用力兩者維持在一種奇特的平衡狀態，使水分子能夠整齊的排列成四面體空間結構，使得系統水分子的氫鍵數目提升。四面體結構如 Fig. 4-28所示。圖中所列之數據，如原子對原子間以及離子對原子間間距是從徑向分佈函數的結果所得到的。

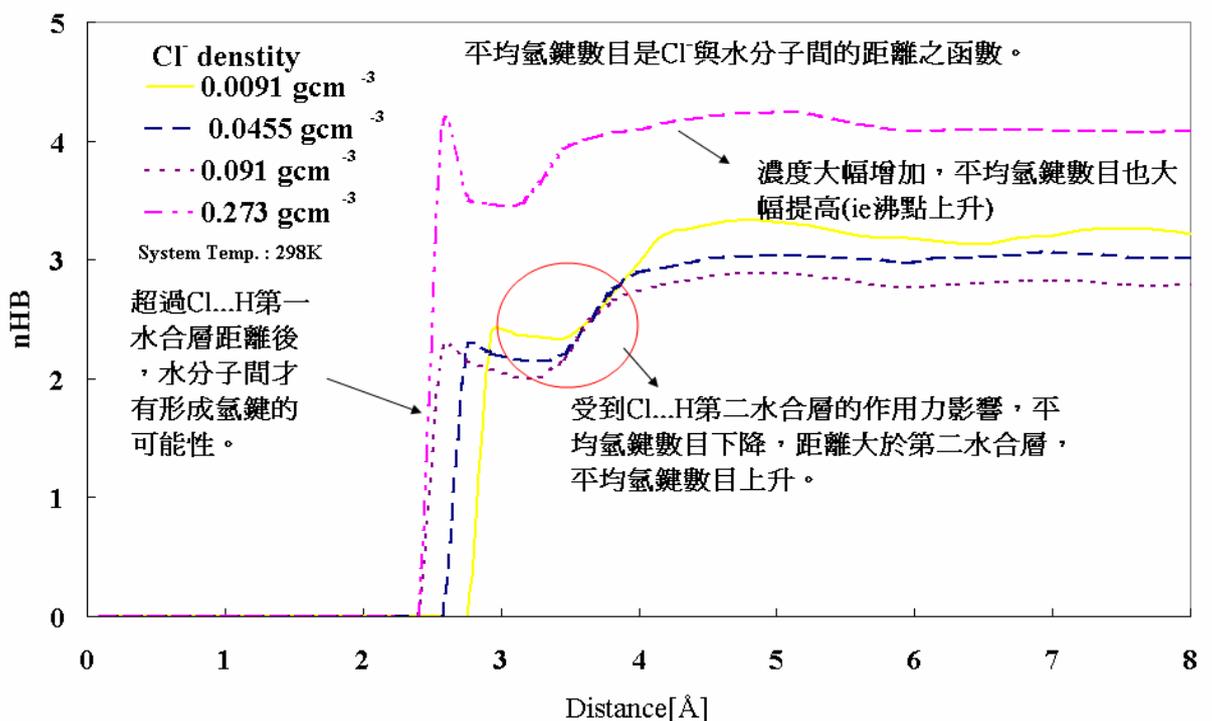


Fig. 4-27 離子濃度(Chloride ion)對於平均氫鍵數目的影響。

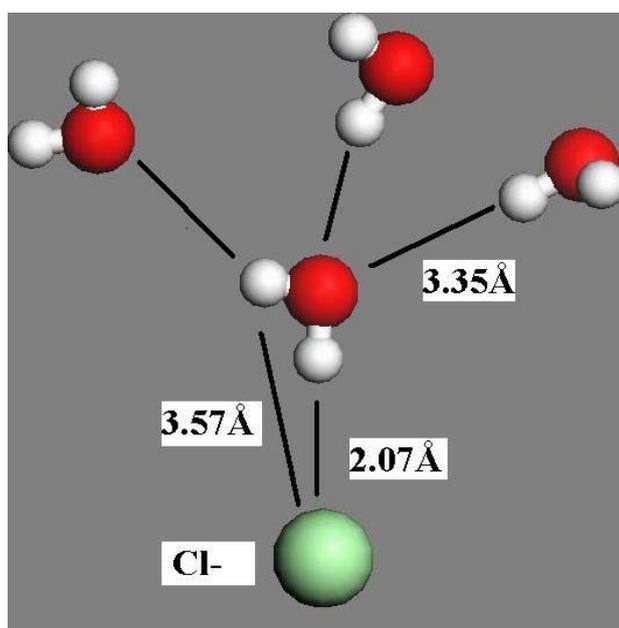
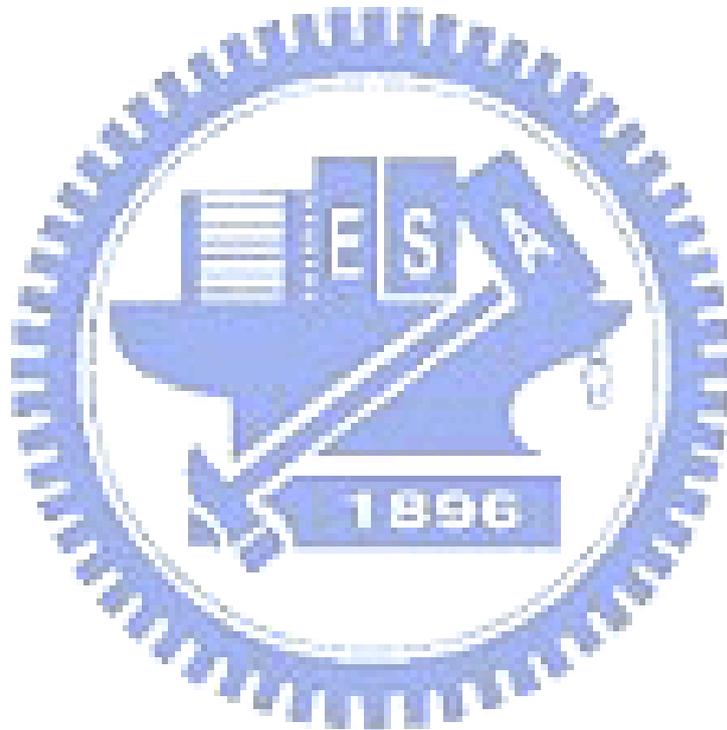


Fig. 4-28 Chloride ion 的水合作用力幫助水分子排列成四面體空間結構。

接者，進一步研究濃度與溫度對於其他（如 Cl...H 鍵結、O...O 鍵結與 Cl...O 鍵結等等）的結構性質的影響。

首先，統計不同溫度下，離子水溶液系統中，O...O 徑向分佈的結果，如 Fig. 4-29 所示，一般而言 Gr 值隨溫度，其範圍從 0°C 到 300°C，上升而逐漸下降，其  $r_{p1}$  約從 3.2 改變到 2.2。然而藉由先前所計算出來的臨界溫度與密度 ( $T_c = 638K$  和  $\rho_c = 0.315g/cm^3$ )，模擬接近超臨界狀態的離子水溶液系統。另外，離子水溶液模擬系統在溫度為 638 K 以及密度為  $0.315 g/cm^3$ ，統計系統壓力為 104 atm。在數個溫度（各溫度對應先前模擬純水溶液系統的密度值，再加入離子）設定下，統計 O...O 徑向分佈 (Fig. 4-29)，在鄰近超臨界狀態的系統統計之 Gr 值相當的高。處於超臨界狀態的物質其性質介於氣液之間，其部分性質（如黏度與擴散係數）近似於氣體，部分性質近似於液體（如密度），因此推測徑向分佈的結果是由於密度的變化所造成。O...O 第一波峰的數值對溫度變化的統計結果，如 Fig. 4-30 所示。對於 638K，模擬相同狀態（溫度與密度設定相同）的純水系統，結果顯示純水系統亦有同樣的趨勢，其第一波峰的數值約為離子系統的 0.82 倍。更深入分析，統計 Cl...H 以及 Cl...O 的徑向分佈，分別為 Fig. 4-31 以及 Fig. 4-32。從這三種徑向分佈結果來看，趨勢都是一樣的，也就是在一般狀態的溫度變化下，Gr 值

是下降的情形；但在 638K 時，情形相當特殊，其 Gr 值皆高於較低溫度的系統的結果，在 Mallik[67] 等人 (2006) 的研究中，亦有類似的結果。其模擬系統溫度設定 673K，離子密度 (Chloride ion) 為  $0.15\text{g/cm}^3$ ，其 Cl...H 的 Rp1 為 5-6，O...O 的 rp1 約 3-4，Cl...O 的 rp1 大約是 7-8。由於離子濃度似乎沒有太大的影響 (約 5% 以內的變化)，如 Fig. 4-33 以及 Fig. 4-34 所示。此 Gr 值可說明，當系統處於超臨界狀態時，其系統密度應會近似於溶液狀態，反應在 Gr 值的表現上。未來應藉由此模擬系統進一步以電腦模擬的方法，將其黏度、擴散係數以及其他性質作一更深入的探討與研究。



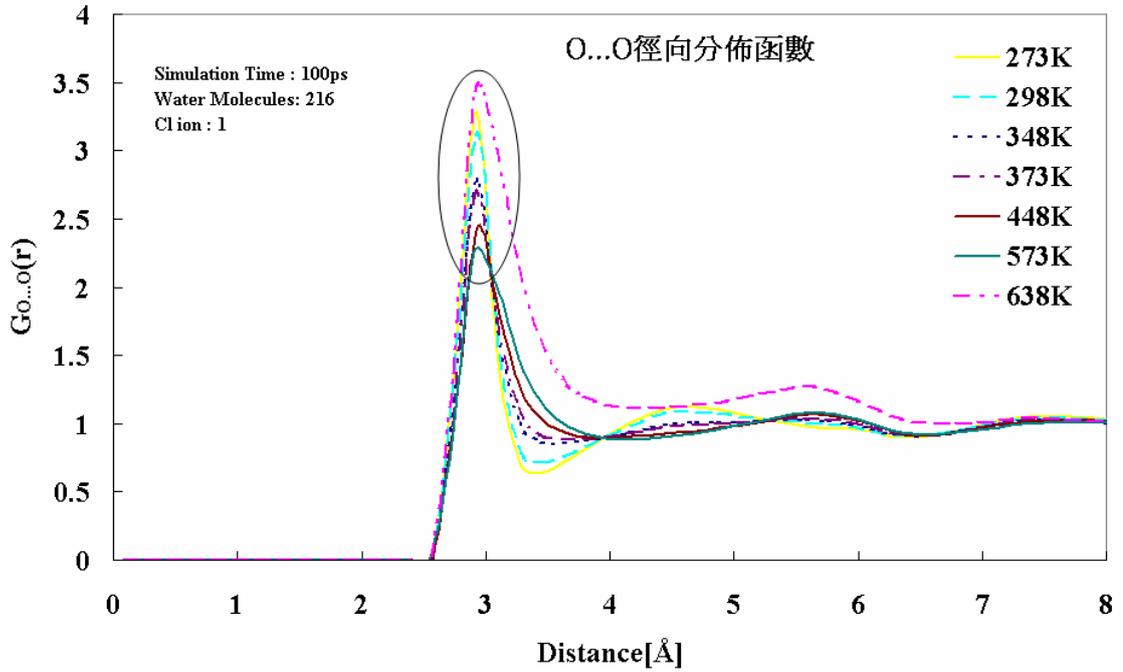


Fig. 4-29 模擬溫度從 273K 到 638K 的 O...O 徑向分佈函數。一般趨勢是 Gr 值隨著溫度上升而下降，但是在 638K(設定為臨界狀態，密度為  $0.315\text{g/cm}^3$ ，系統壓力經統計得到約為 100atm 左右)。

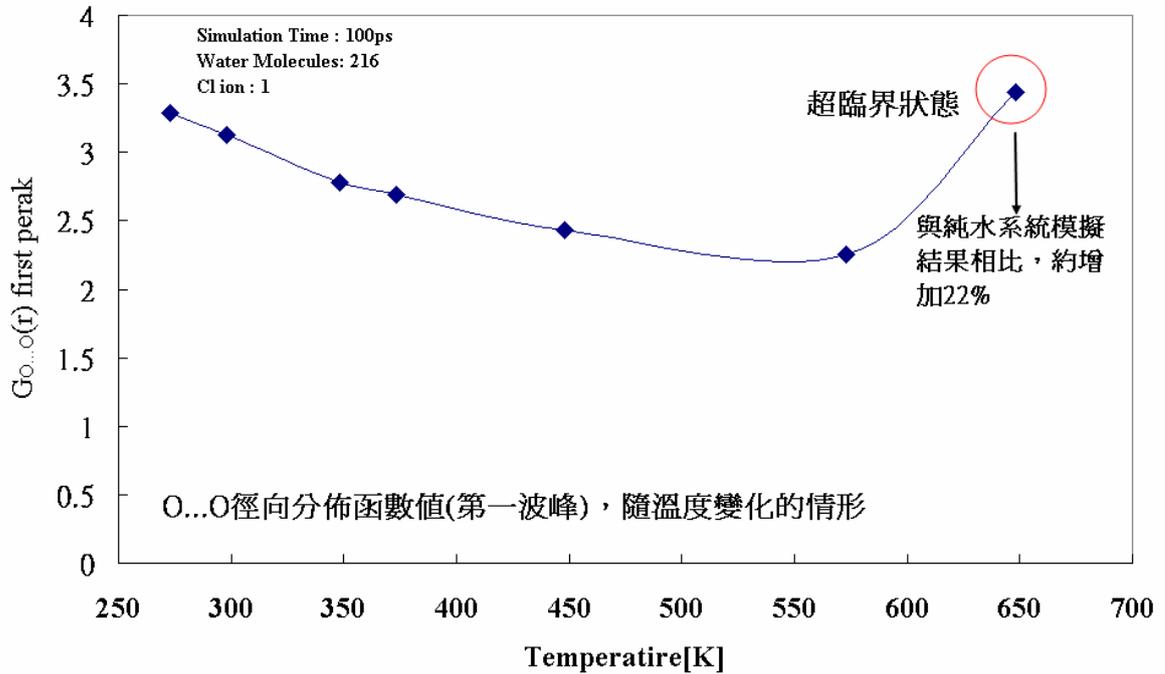


Fig. 4-30 將 Chloride ions 水溶液系統之溫度對應 O...O 徑向分佈函數之第一波峰 (Rv1) 值繪製成圖。一般趨勢是 Rv1 值隨著溫度上升而下降，但是在 638K 卻相當的高。

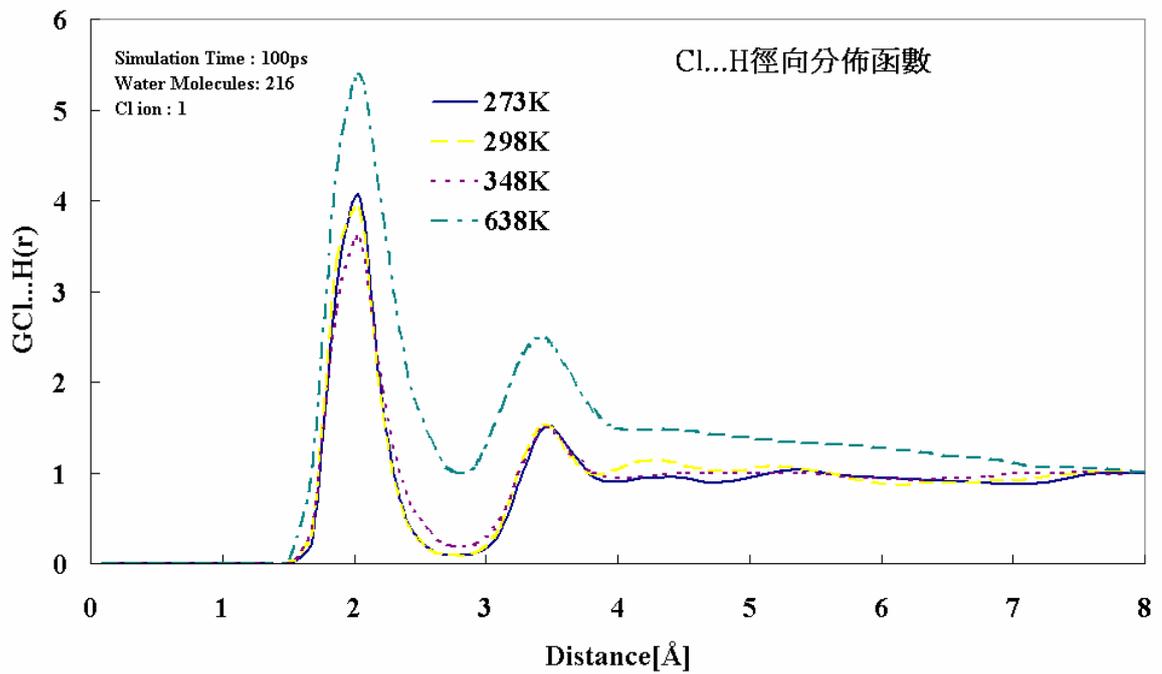


Fig. 4-31 將 Chloride ions 水溶液系統之不同溫度對應 Cl...H 徑向分佈函數值繪製成圖。一般 Gr 值的趨勢隨著溫度上升而下降，但是在 638K 卻都高於其他溫度的數值。

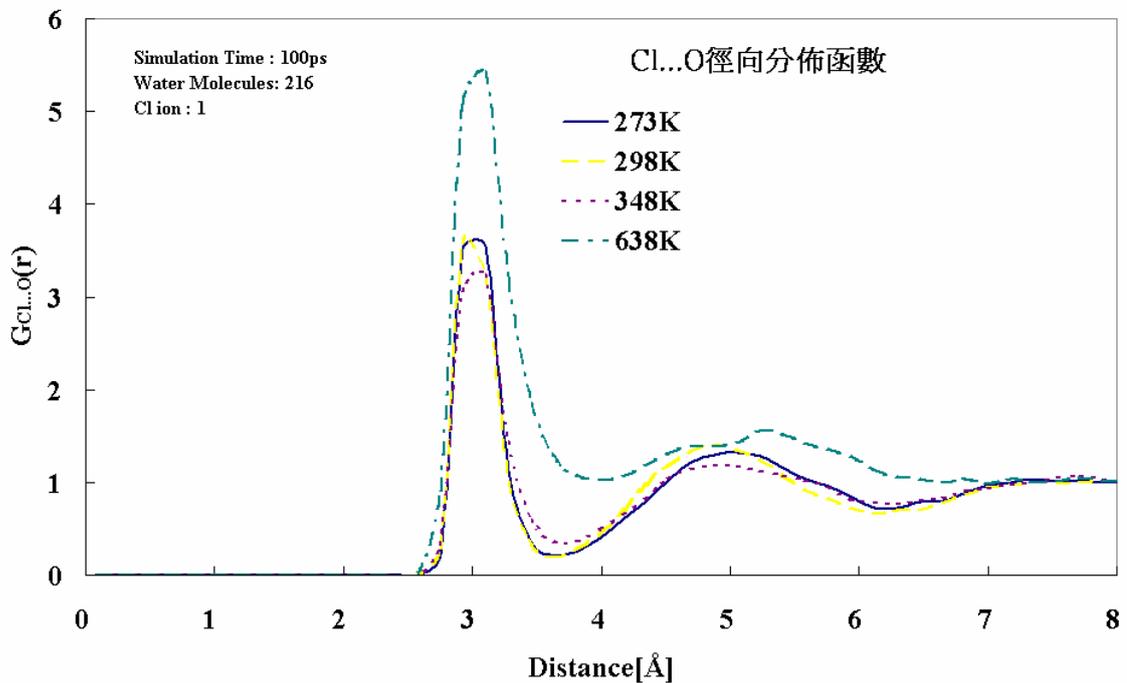


Fig. 4-32 將 Chloride ions 水溶液系統之不同溫度對應 Cl...O 徑向分佈函數圖，一般 Gr 值的趨勢隨著溫度上升而下降，但是在 638K 卻都高於其他溫度的數值，與其他模擬結果趨勢相同。

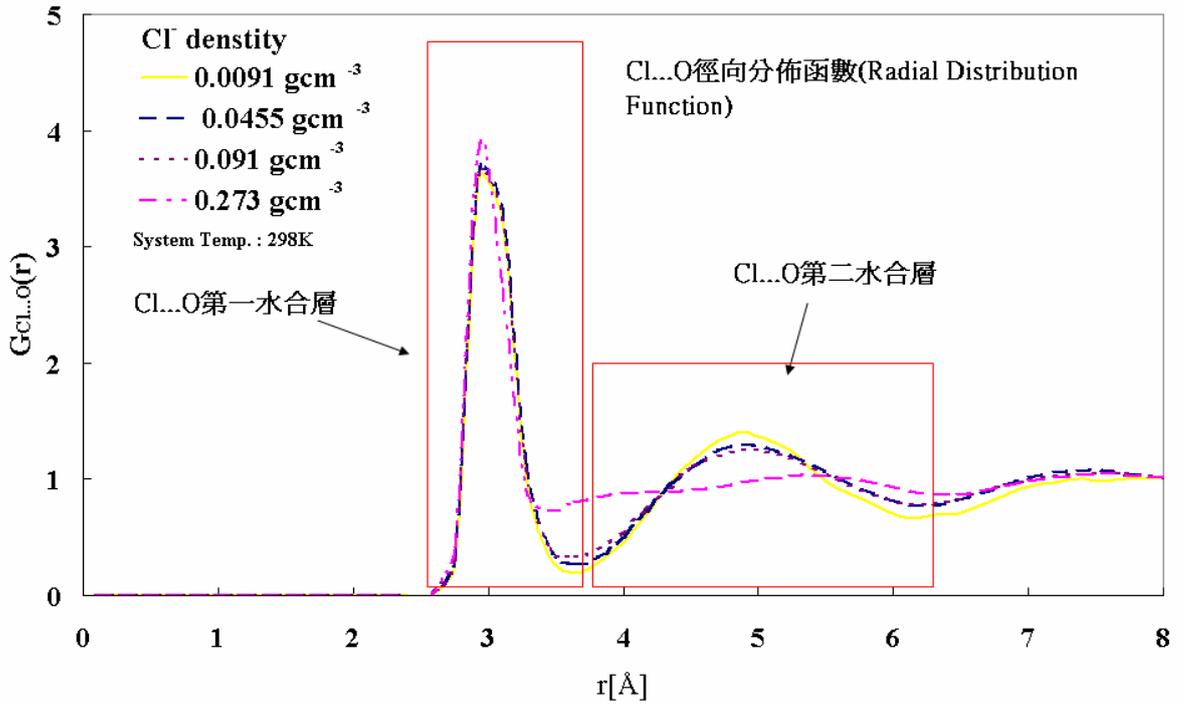


Fig. 4-33 離子濃度變化( $0.0091\text{g/cm}^3$  至  $0.273\text{g/cm}^3$ )對 Cl...O 徑向分佈的影響。似乎影響不大(約 5%以內的變化)。

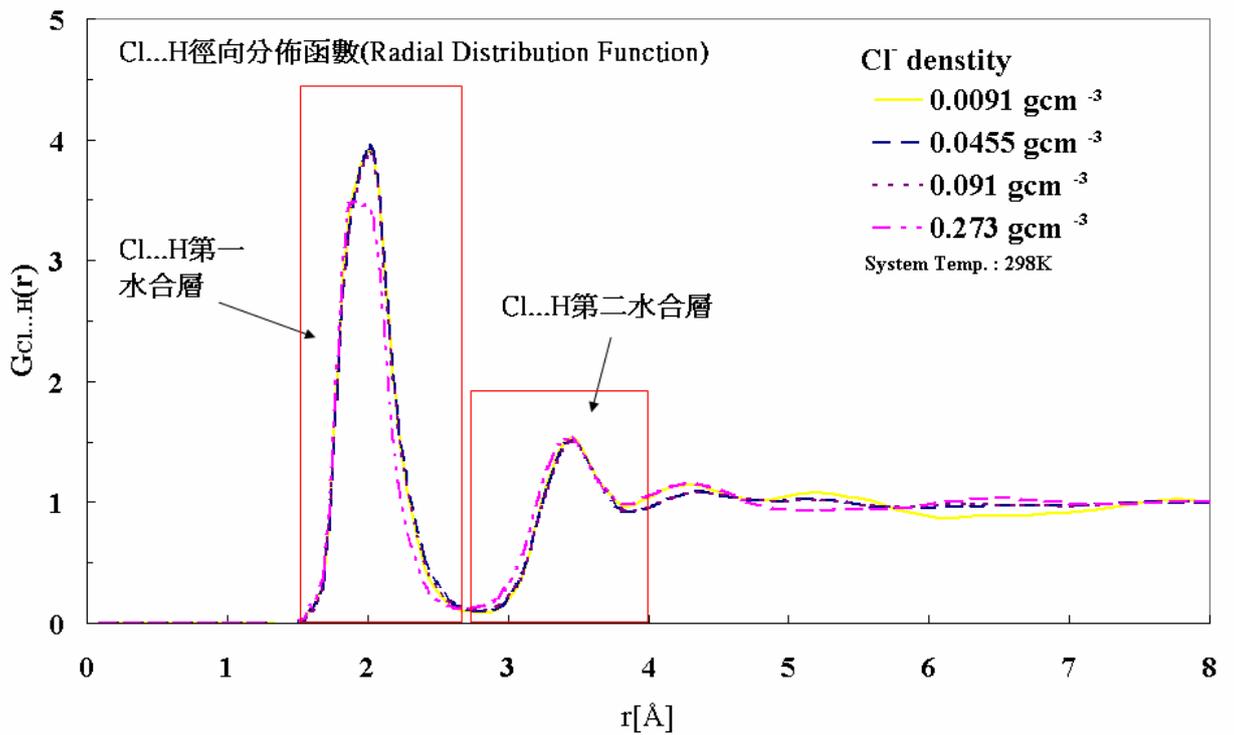


Fig. 4-34 離子濃度變化( $0.0091\text{g/cm}^3$  至  $0.273\text{g/cm}^3$ )對 Cl...H 徑向分佈的影響。似乎也影響不大(約 5%以內的變化)。

## 4.5 帶電水溶液的奈米液滴(Charged Aqueous Nanodroplets)

### 4.5.1 液滴性質

X ( $X = \text{Na}^+$  或  $\text{Cl}^-$ ) 是加入水溶液中的離子種類，X-Water的配對影響水分子對水分子的氫鍵生成，使液滴結構性質改變 (如 Fig. 4-35以及 Fig. 4-36所示)。研究分為兩個部分：加入不同數量的離子於液滴中，統計液滴內部平均密度分佈、離子分佈情形以及平均氫鍵數目分佈等性質的變化。另外，也觀察改變溫度與液滴尺寸的統計結果。最後，觀察多個液滴的運動軌跡，紀錄液滴質心對液滴質心間的距離變化。

設定兩種情況分別有在一般情形 (液滴對液滴相距 3nm)，以及在給予特定方向一推速，使兩液滴相撞的運動過程。至於一個液滴能夠擁有多少價數、在它斷裂 (Fragmentation) 之前或是斷裂的通道 (Channels) 及相關於斷裂行為與機制 (Disintegration mechanisms) 可以參考 Marginean[16, 17]等人(2003、2006)；而 Consta[18]等人(2006)以分子動力學模擬不同帶電量的液滴，並以 Tinker 軟體計算液滴半徑，其半徑皆大於 Rayleigh's Theory 計算結果。值得一提，以分子動力學模擬研究液滴對液滴的碰撞乃至於合併的過程，就目前所查詢的結果，沒有找到相關的研究文獻。

系統模擬真空下 (沒有邊界條件，沒有環境與分子的交互作用力)，帶電水溶液的奈米液滴的運動軌跡。水分子數目為 50-1320 個，初始位置是依據不同溫度下的實際密度，設定晶格長度，將水分子以 FCC排列 (離子緊鄰水分子)，速度以馬克斯威爾分佈函數配置水分子以及離子速度。液滴將包含X以及NaCl離子對，其數目從 1 至 20 個不等。系統溫度是以Nose-Hoover thermostat控制，從 273K到 390。模擬時間為 160ps-1000ps，系統初始溫度設為 150K，模擬進行 5ps後，溫度逐漸上升至需要溫度，待系統平衡後 (約在模擬 80ps)，在最後約

50ps收集相關數據，統計結果。系統溫度控制情形請參考 Fig. 4-37。運動軌跡瞬照圖中，依據真實原子序大小，調整粒子半徑，一般設定為青色粒子表示Chloride ions (最大粒子)、橘色粒子表示Sodium ions (次之)、紅色粒子表示水分子的氧原子 (再次之) 以及灰白色粒子表示水分子中的氫原子 (最小)。

分析液滴的結構性質的方法，採取紀錄液滴質心的位置，以其為統計液滴水分子密度的分佈與平均氫鍵數目分佈的中心點。另外，計算質心的方法是紀錄水分子的非鍵結作用力的計算次數，若某水分子與其他水分子間的作用力計算次數少於平均計算次數，則可判定該水分子應該不在主要液滴的範圍內。在統計液滴質心，便將此類的水分子座標排除，除非該水分子的計算次數增加至平均次數以上 (含)，才將其位置座標納入計算液滴質心的列表中。

研究結果顯示，所選擇的模擬水分子數目所形成的液滴，若僅含Sodium ions 或為純水溶液的液滴時，在模擬溫度條件下，他們都不能像是加入 Chloride ions 或 NaCl 離子對的液滴一樣維持形狀。故以下研究以加入 Chloride ions 的奈米液滴為主，才能進一步觀察液滴的運動與性質。

當溫度增加改變時，液滴半徑隨增加，此因表面張力降低之緣故 (根據Rayleigh's Theory，若以知表面張力便可算出液滴半徑)，若更仔細分析，大概可將液滴分為兩個部分，依據統計性質在此座標將發生轉折情形，分為內部 (Interior) 以及表面 (Surface) 兩區域。在隨著溫度提高，此一轉折點的座標將趨近液滴中心，往內部移動，在 273K 時，約在 3.8Å 處，但在 330K 時，改變至 3.4Å。如 Fig. 4-38 以及 Fig. 4-39 所示。平均氫鍵數目隨者溫度提高以及離子數目 (2 至 8 個) 增加而略有下降。另外，在 360K 的溫度下此大小的液滴會溢散，如 Fig. 4-40 所示。

而離子分佈於液滴內部的位置大大影響液滴結構性質。首先，從平均水分子密度便可看出，如 Fig. 4-41 (273K) 以及 Fig. 4-42 (330K)，

都有顯示出相同趨勢，即形成兩波峰的情形。若將離子位置分佈機率與平均水分子密度分佈結果放在一起，隨者離子數增加，則可明顯看出平均密度的波谷處是離子位置分佈機率最高之處，離子應該是佔據水分子位置，且由於Cl $\cdots$ H 鍵結的關係，在鄰近氯離子約 2 Å的距離內，大量吸附水分子，使得平均密度分佈形成上升，形成兩波峰 (Fig. 4-43以及 Fig. 4-44所示) 在水分子平均密度的統計結果中。到離子數量增加到 6 個，如 Fig. 4-45所示，離子位置機率的波峰，漸漸往液滴外移動，應該是離子數目的增加使離子與離子間的平衡距離也隨之變大；亦可看出離子數目增加，離子趨向液滴外圍移動，最後將包住整個液滴。但是外圍水分子數目較少的關係，當液滴在外圍時，平均水分子密度分佈無波峰產生。不同溫度亦有相同趨勢，如 Fig. 4-46所示。

將水分子數目增加至 1320 個，離子數目增加至 20 個 (最高)，依舊可以找到相同趨勢，如 Fig. 4-47、Fig. 4-48以及 Fig. 4-49所示。另外，在 1320 個水分子的液滴中，離子影響水分子平均密度的效應要在離子數目夠多才會顯現出來。另外，離子位置分佈的趨勢與小液滴的結果是相同的。



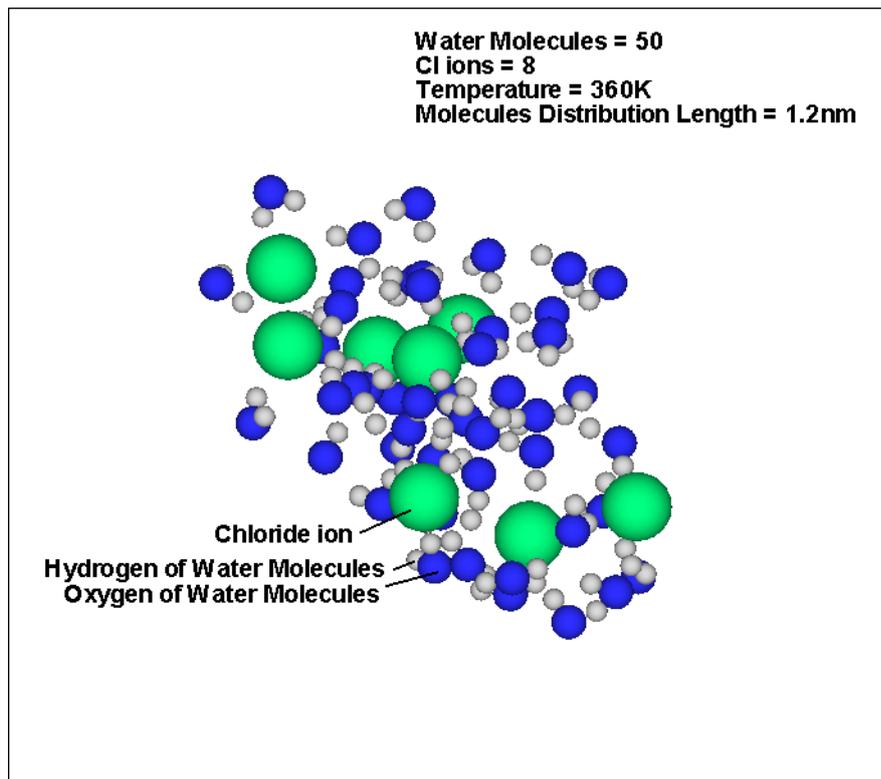


Fig. 4-35 加入適當數量的 Chloride ions 可在高溫時，穩定維持液滴的形狀。

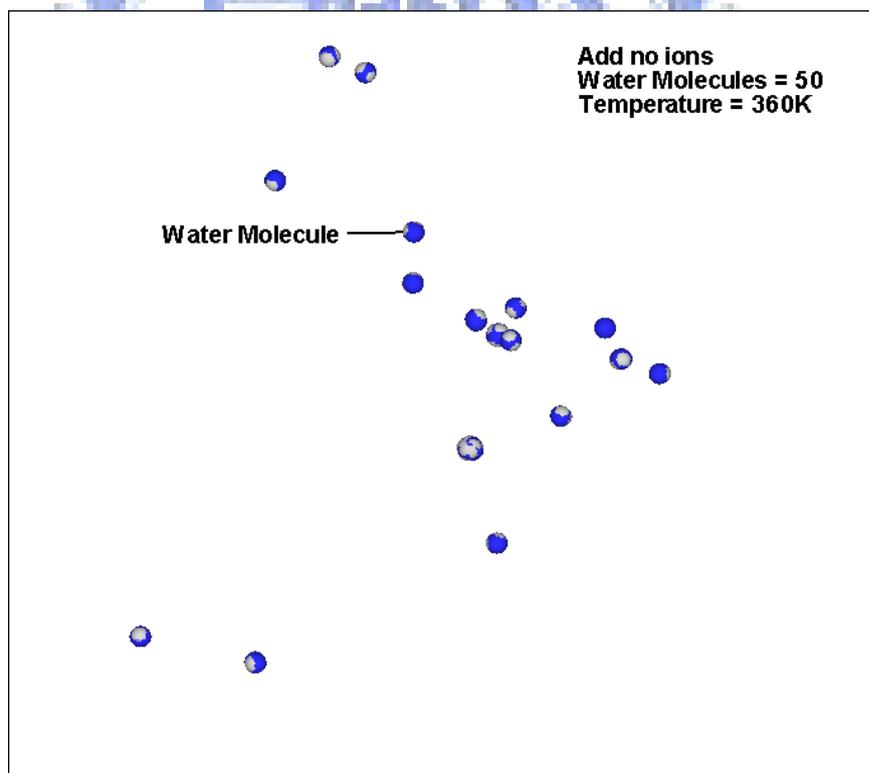


Fig. 4-36 相同溫度與初始化位置的狀態下，沒有加入 Chloride ions 的奈米液滴在高溫時，無法形成液。

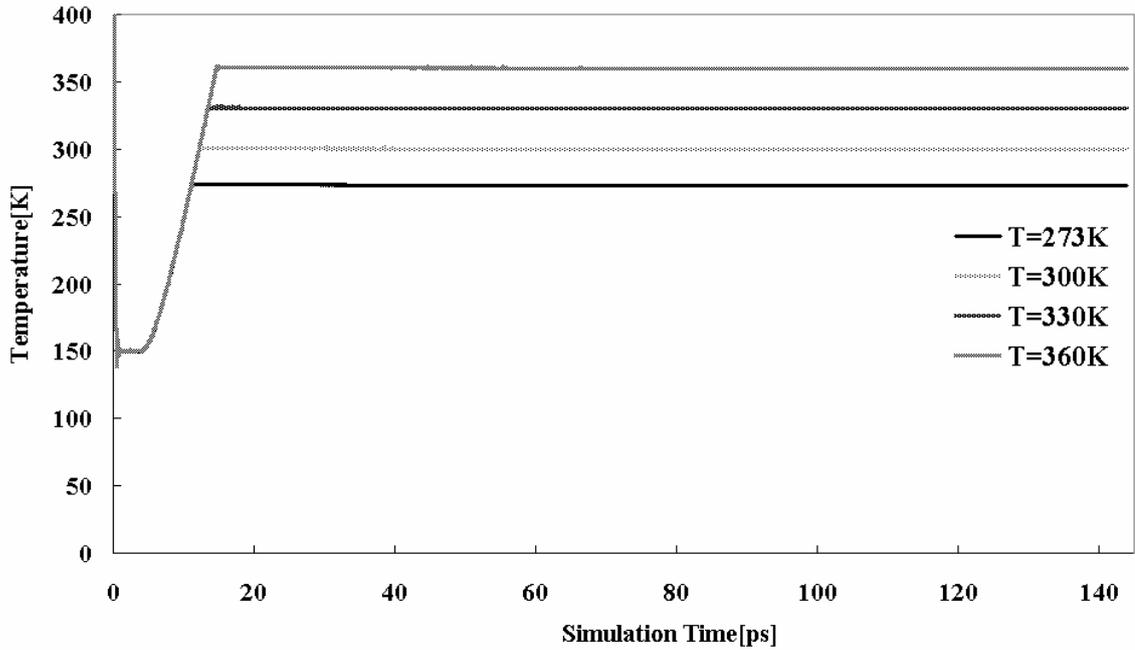


Fig. 4-37 模擬奈米液滴運動之系統溫度變化情形。初始設定溫度是 150K，首先維持 5ps 的平衡後在逐漸升溫至所需溫度，系統所需溫度大約在 20ps 左右可達到，之後再進行 80ps 的模擬過程，最後的 50ps 收集所需資料數據。

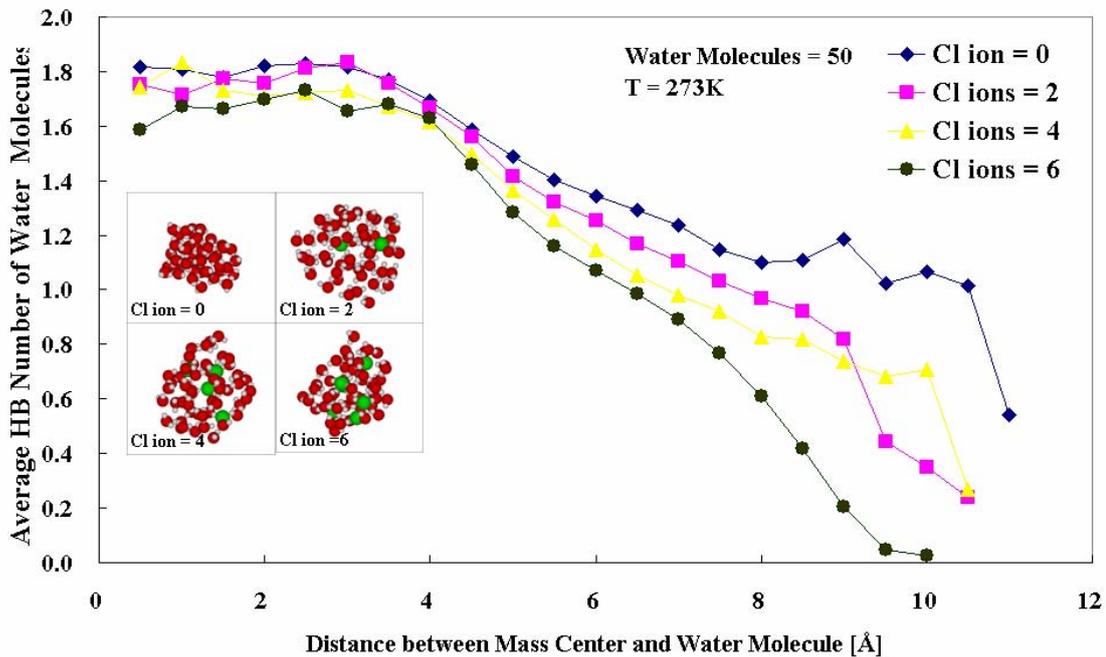


Fig. 4-38 奈米液滴平均氫鍵數目分佈統計(273K)。由於液滴相當的小，所以在液滴末端統計擾動較大。由圖可看出液滴結構大略分為內部與外部(約在 3.9Å 處有一轉折)，隨者離子數目上升(0-8 個)，氫鍵數目略有下降。

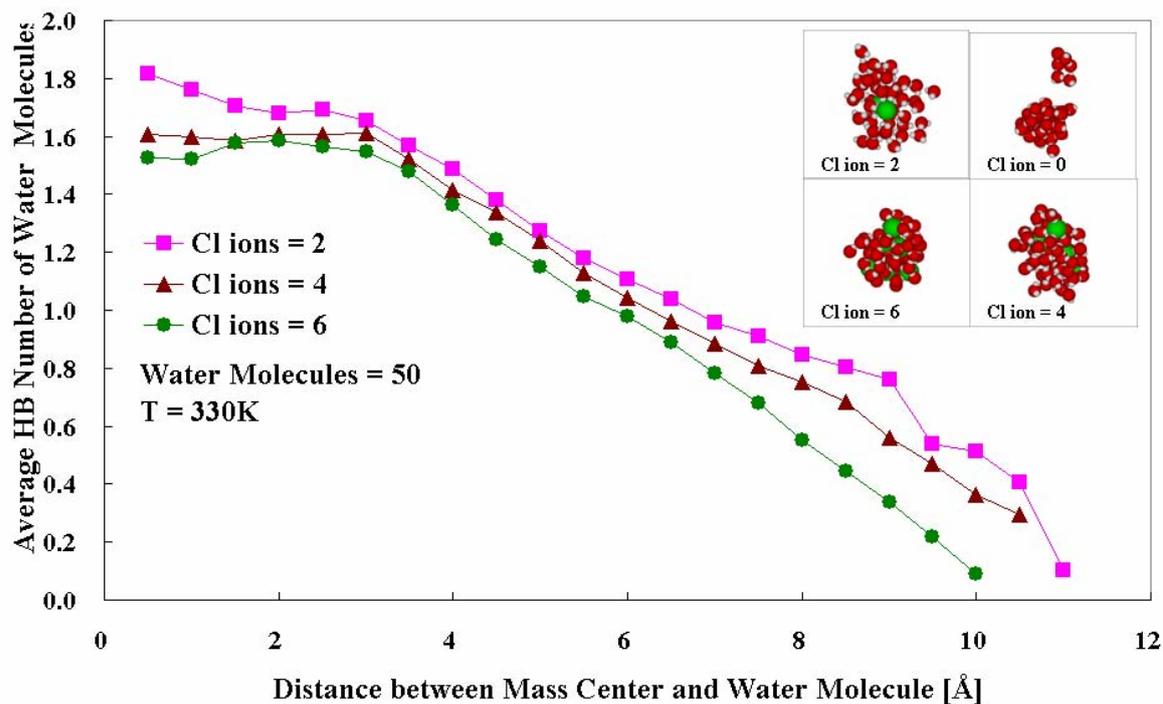


Fig. 4-39 奈米液滴平均氫鍵數目分佈統計(330K)。由圖可看出液滴結構大略分為內部與外部(約在 3.3Å 處有一轉折)，隨者離子數目上升(2-8 個)，氫鍵數目略有下降。此溫度下，若液滴沒有加入離子，則會發生斷裂。

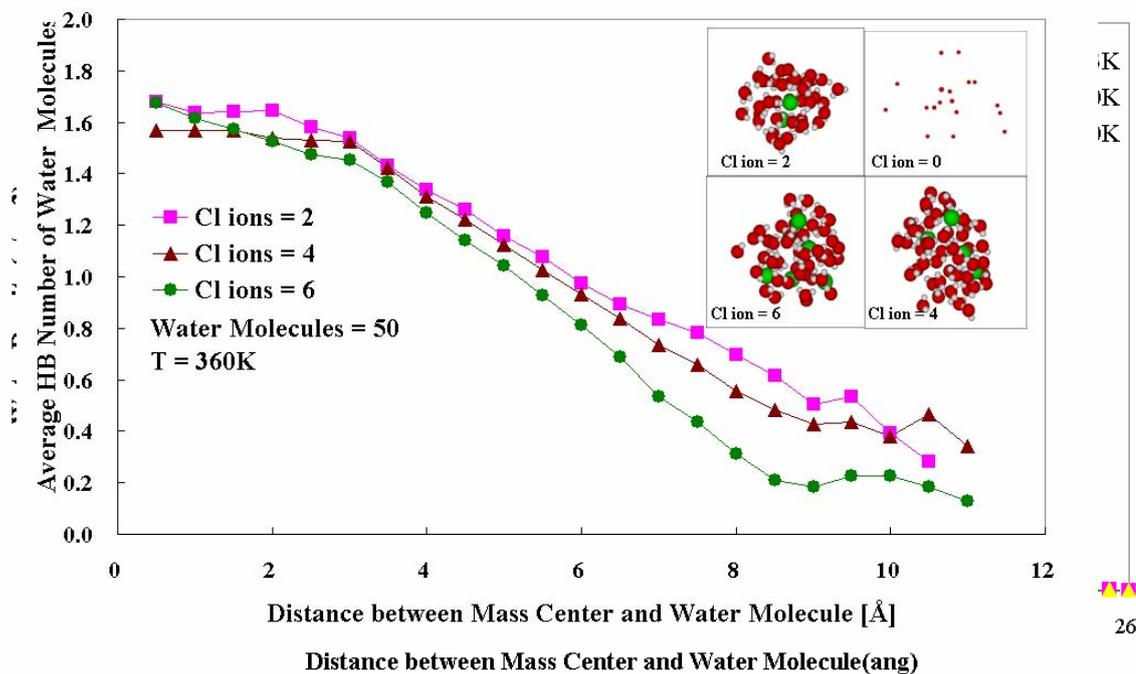


Fig. 4-40 奈米液滴平均氫鍵數目分佈統計(360K)。略小於 330K 的統計結果。另外，此時純水液滴已經完全溢散，不能維持液滴的形狀。

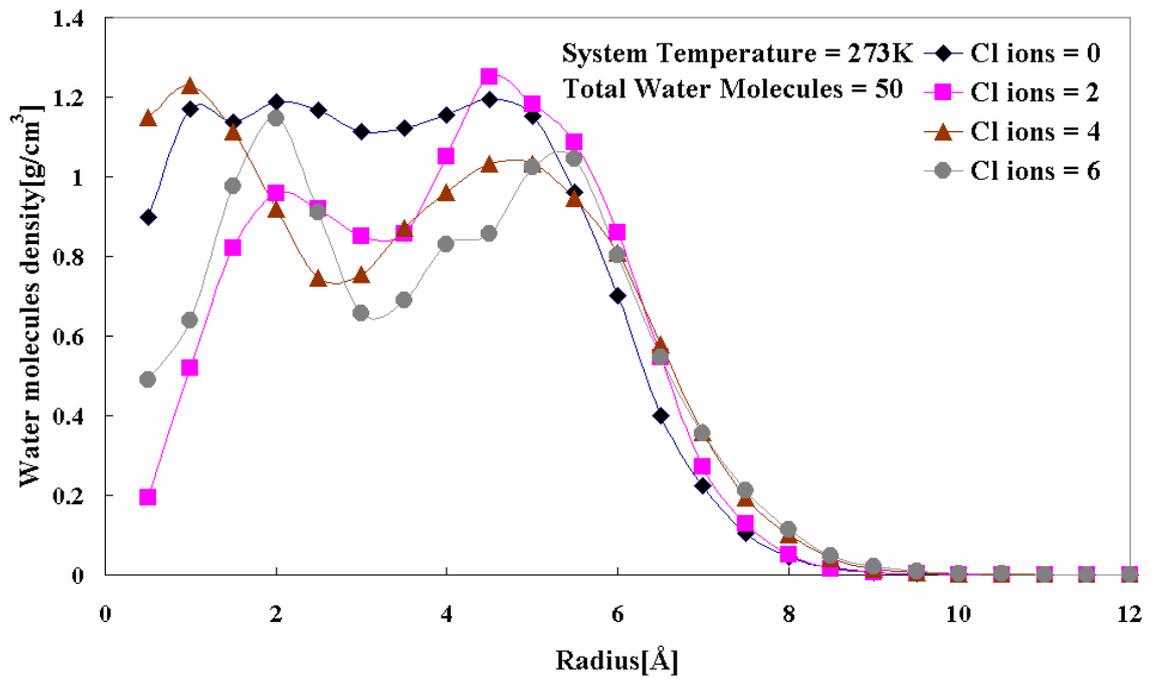


Fig. 4-41 奈米液滴平均水分子密度分佈統計(273K)。加入離子(2-6 個)的統計結果觀察到，皆有一波谷與兩波峰的分佈情形。這與離子位置分佈有密切的關係。

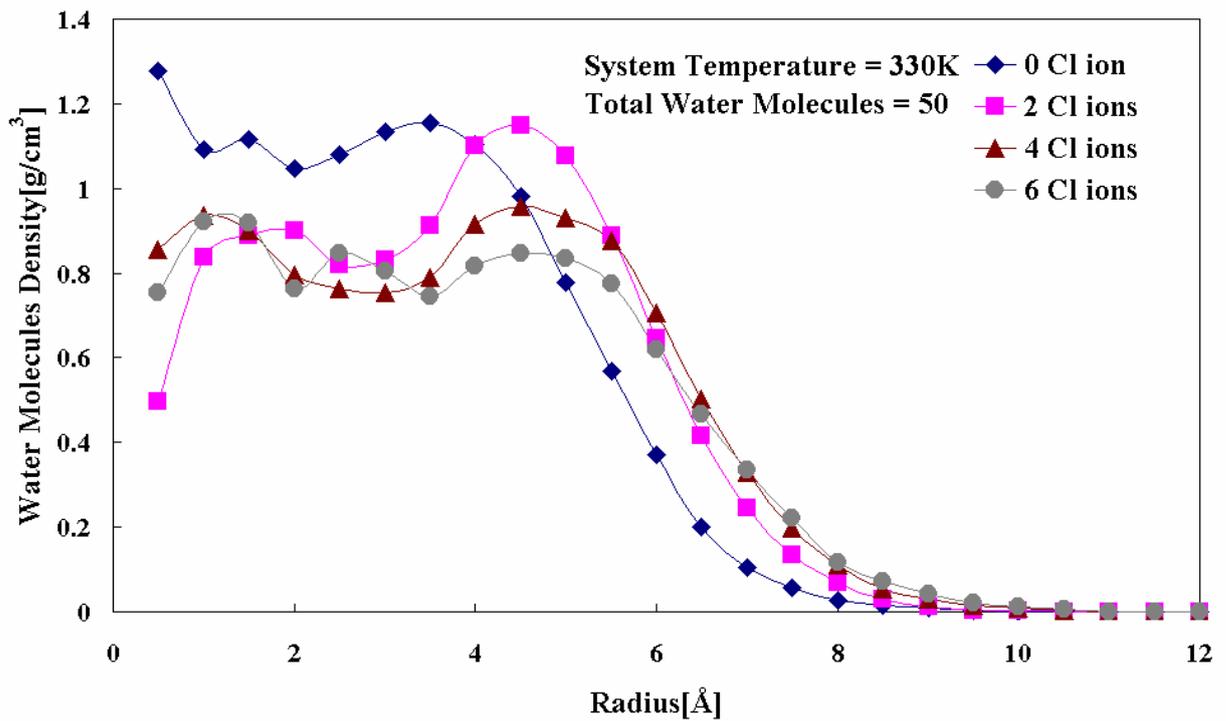


Fig. 4-42 奈米液滴平均水分子密度分佈統計(330K)。加入離子(0-6 個)的統計結果觀察到，亦有一波谷與兩波峰的分佈情形。

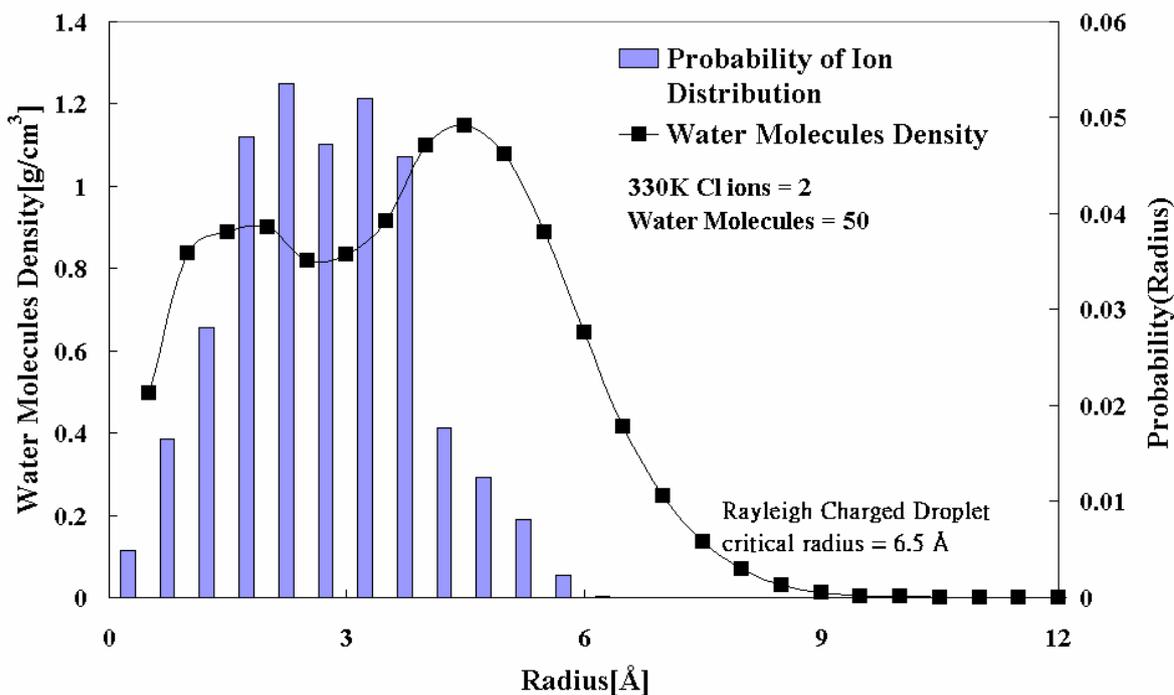


Fig. 4-43 液滴水分子平均密度分佈(Square)與離子位置分佈機率(長條圖)的共繪圖。密度分佈波谷處，遭到離子佔據因此密度下降；而波谷前後位置，因離子吸引力的關係，平均密度大幅上升。系統溫度為 330K。

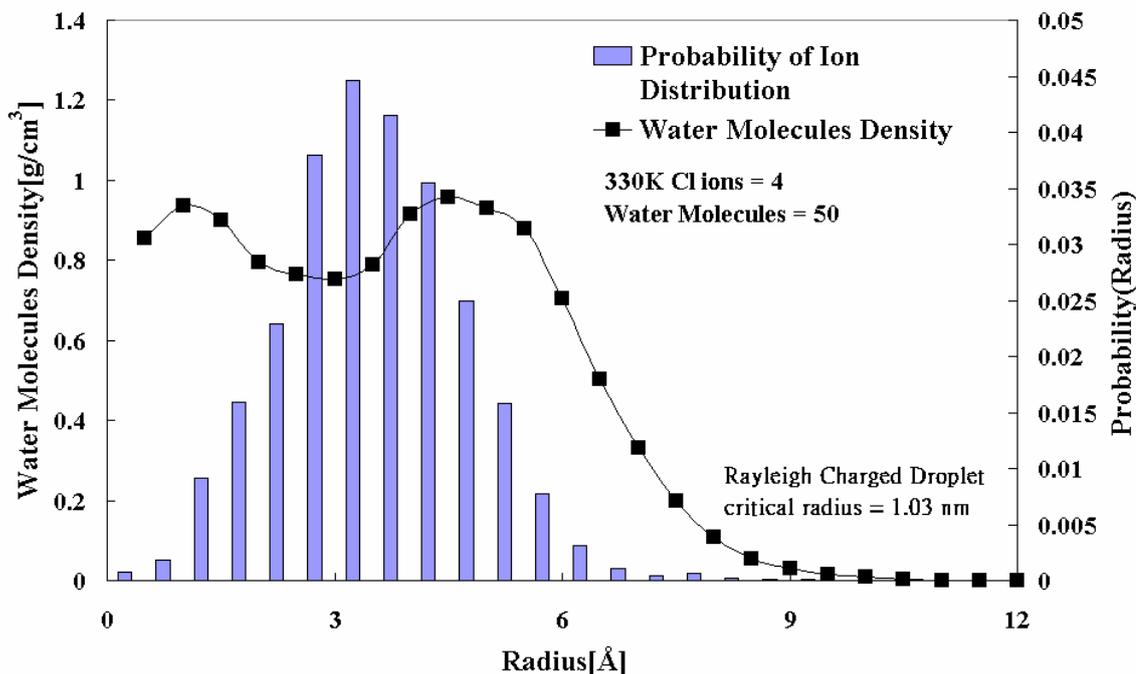


Fig. 4-44 液滴水分子平均密度分佈(Square)與離子位置分佈機率(長條圖)的共繪圖。當離子數目從 2 提升到 4，依然可發現相同趨勢。密度分佈波谷處，遭到離子佔據因此密度下降；而波谷前後位置，因離子吸引力的關係，平均密度大幅上升。

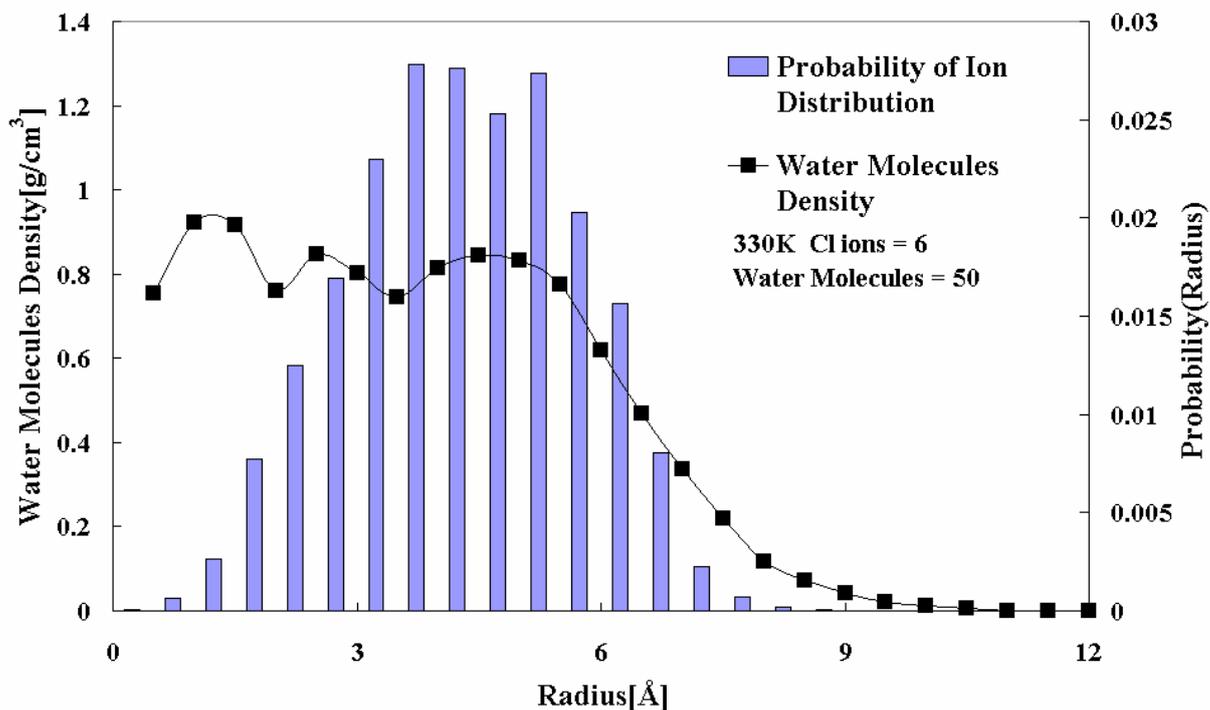


Fig. 4-45 液滴水分子平均密度分佈(Square)與離子位置分佈機率(長條圖)的共繪圖。當離子數目從4提升到6，趨勢發生改變，離子因強大庫倫力的影響，分佈在較為外面之處，形成一種幾乎包圍液滴的結構。

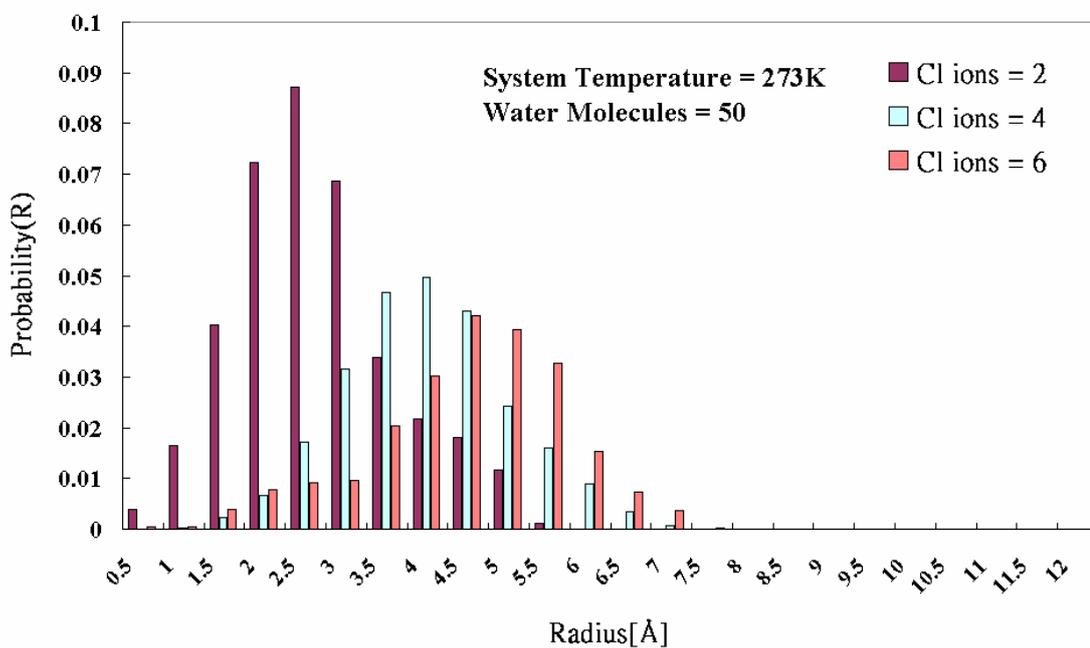


Fig. 4-46 離子位置分佈機率圖(273K)。趨勢同於 330K 之統計結果。

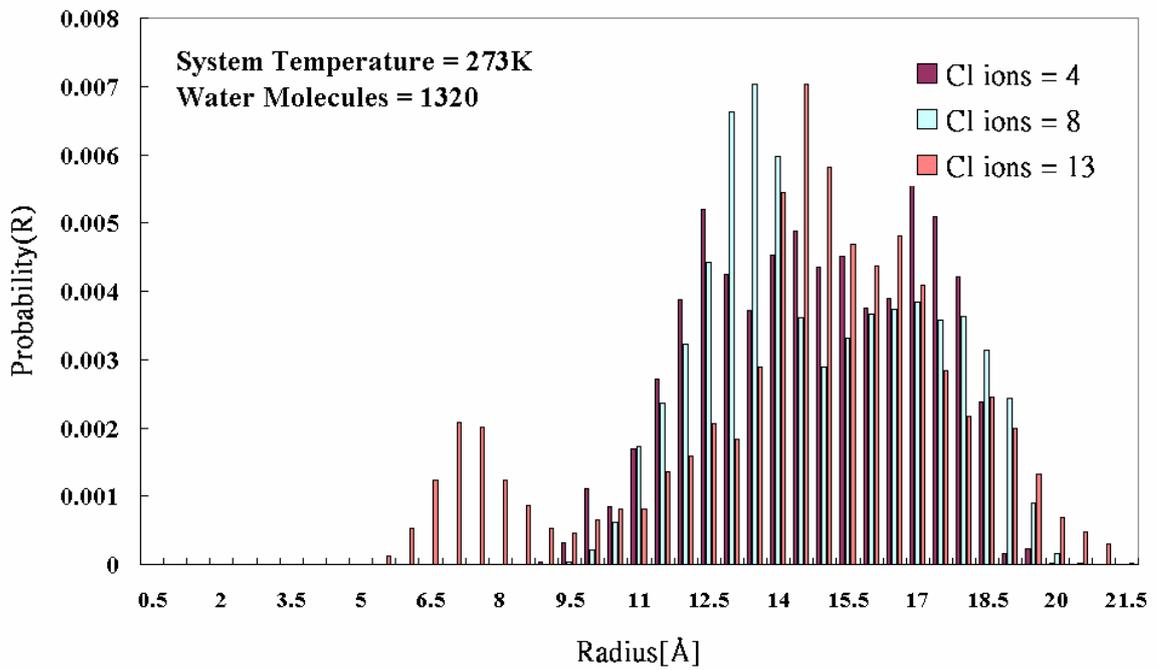


Fig. 4-47 離子位置分佈機率圖(273K, 1320 個水分子)。在離子數為 4 的時候，離子可分佈靠近中心與更外圍位置，形成兩個波峰。隨者離子數目上升，位置分佈趨於外圍，同於先前觀察 50 個水分子之奈米液滴的情形。

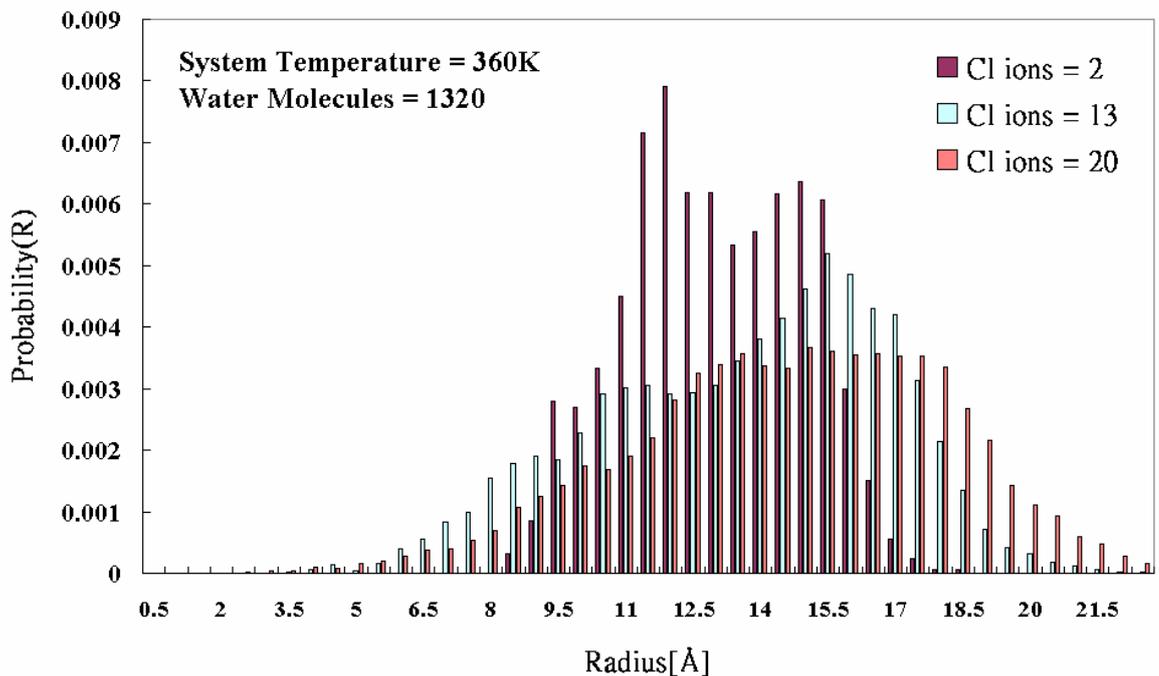


Fig. 4-48 離子位置分佈機率圖(360K, 1320 個水分子)。隨者離子數增加，波峰也隨之外移。

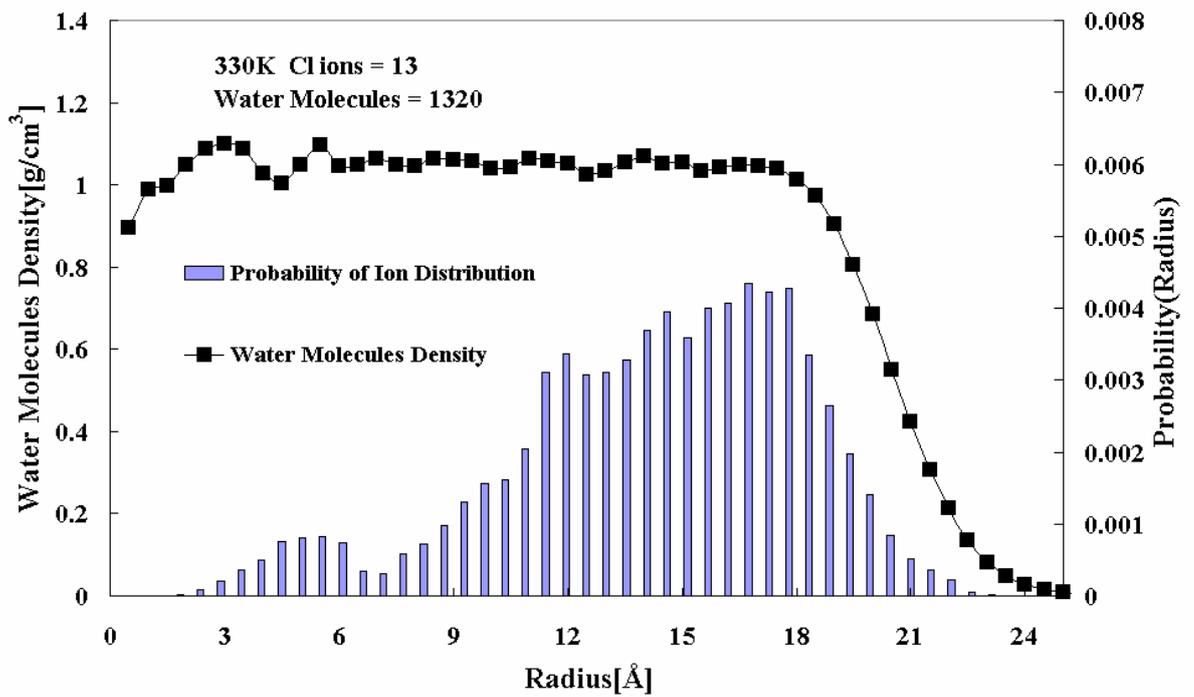


Fig. 4-49 水分子平均密度對應離子位置分佈機率圖(330K、1320 個水分子、13 個 Chloride ions)。在較大尺寸的液滴中，可以看到離子分佈對平均密度影響小，僅在 4-5Å 略有波峰起伏的情形。



## 4.5.2 液滴的運動與合併(Merged)過程

研究的最後一部分是觀察奈米液滴的運動與合併過程。系統如 Fig. 4-50所示，預設水分子數量在鄰近位置加入不同的X ( $X=Na^+$  或  $Cl^-$ ) 或 NaCl離子對等離子種類，並且給予不同數量的離子數目，進而觀察液滴的外觀與統計相關結構性質。另外，水分子初始化的排列密度依據該溫度下，正常液態密度值設定初始化位置。若所設定水分子數目能夠與離子形成穩定的液滴，進一步找出溫度的極限值。最後，將液滴放置在不控溫的真空系統(總能量守衡)，且給予液滴一特定速度(動能)使液滴-液滴相互撞擊，觀察在不同額外的速度(動能)下，液滴運動的情形。

研究的流程為建立一個奈米液滴，選擇數量有 50 個水分子以及 8 個離子所組成的奈米液滴(半徑約 0.7nm)，達到系統平衡狀態後(約 100ps 左右)，也就是液滴統計的溫度值達到收斂時，將分子的位置座標、速度值以及加速度值等數值輸出至檔案，該檔案再讀入另外一程式中，此程式將複製這筆資料，建立四個奈米液滴(兩兩相距 3nm)，液滴的狀態相同(溫度與密度)。接著，從以下五點研究分析奈米液滴的性質與行為：

1. 紀錄液滴各分子隨時間變化的座標值，以科學可視化軟體觀察液滴分子的運動軌跡及輪廓變化。
2. 追蹤液滴-液滴間質心距離，記錄隨時間變化之距離值。
3. 統計單一顆液滴的動能，取得時間平均(每 2ps，也就是 4000 timesteps)的動能值。
4. 模擬 120ps 後，將液滴分子的座標值輸入至 Tinker molecular design software，計算液滴體積與表面積。使用 Spacefill 指令，選擇 Accessible area and excluded volume 計算模組，Probe

radius 設定為 0.14nm[18]，並且計算氫鍵。在得到表面積與體積數值後，計算表面積對體積值的比率。

5. 設計兩液滴對準其質心，給予整個液滴一特定方向速度值，選擇 4 種不同的速度為模擬條件，其範圍從 1 m/s 到 200 m/s。

從模擬結果得知，僅加入 Sodium ions 的奈米液滴 (50 個水分子加入 8 個 Sodium ions)，在測試溫度 (分別為 330K、360K 以及 390K)，皆不能穩定維持其液滴的形狀，產生斷裂的行為，如 Fig. 4-51、Fig. 4-52 以及 Fig. 4-53 所示，故不考慮觀察其液滴合併的行為。這也代表在相同的初始位置下，含有 Sodium ions 的液滴結構較不容易穩定存在。含 NaCl 離子對與僅含有 Chloride ions 的奈米液滴，在各測試溫度下，能夠有穩定的液滴結構，如 Fig. 4-50 以及 Fig. 4-54 所示。

若僅將液滴放置於鄰近位置 (3nm)，未給予特定動能能量 (系統動能恆定，控溫系統)，突破其表面能的限制，進而達到液滴合併的情形。研究結果顯示，在中性奈米液滴 (如 Fig. 4-54 所示) 的模擬系統中。運動軌跡顯示，液滴-液滴的運動情形分為兩種：排斥力大於吸引力，以致於模擬一開液滴-液滴便產生排斥的現象；雖然會相吸引，並且可維持一段時間的鄰近情形，但無法克服其表面能量，產生合併；接著，熱擾動對液滴分子持續地影響，使得分子在空間結構上隨時在改變，當改變到某一種結構時，排斥力將大於吸引力，屆時液滴又產生分離的結果。以液滴-液滴間質心距離的記錄結果來看，中性液滴如 Fig. 4-55 (330K) 所示，帶有 Chloride ions 的液滴如 Fig. 4-56(330K) 以及 Fig. 4-57 (360K) 所示。

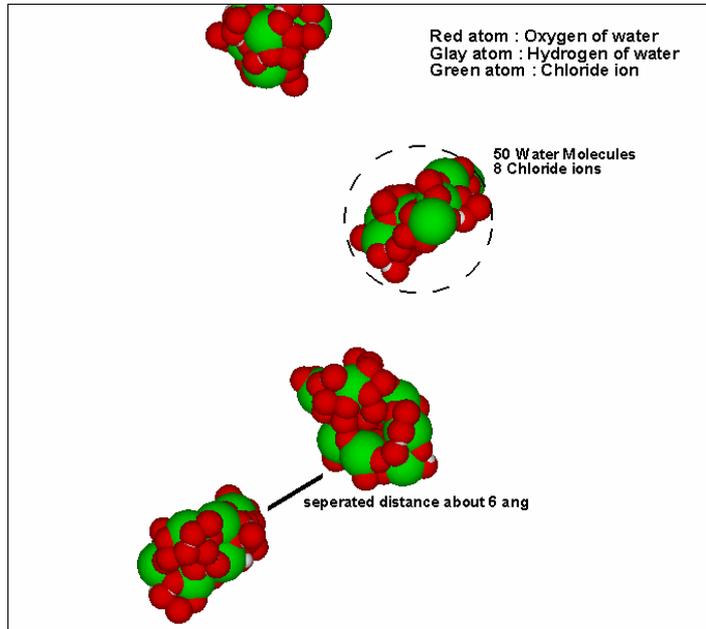


Fig. 4-50 奈米液滴的運動軌跡瞬照圖(330K)。將四個帶有負電(8 個 Chloride ions)的奈米液滴放置在同一真空環境中，觀察其運動的情形。

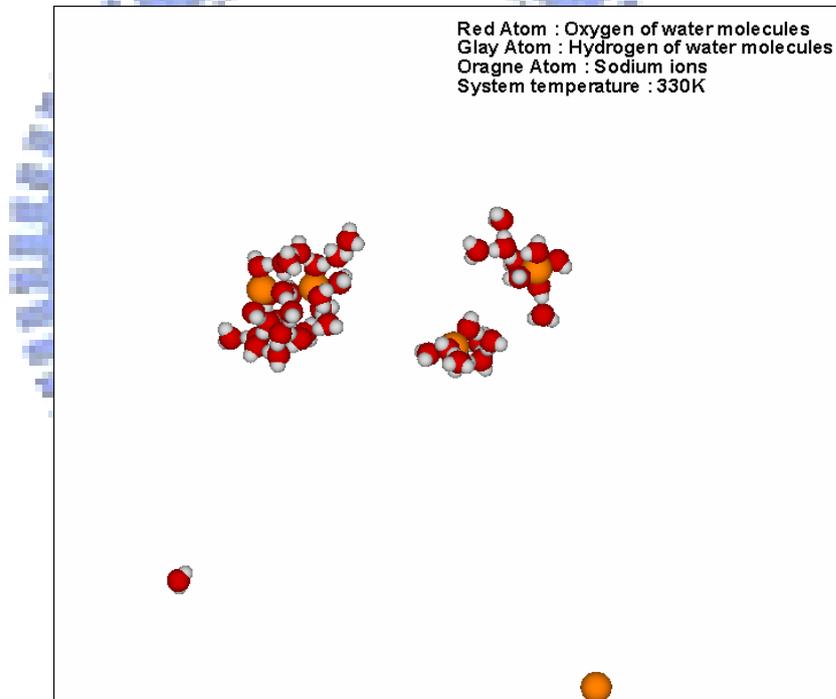


Fig. 4-51 奈米液滴的運動軌跡瞬照圖(330K)。將四個帶有正電(8 個 Sodium ions)的奈米液滴放置在同一真空環境中，觀察其運動的情形。但不同於先前結果(加入 Chloride ion 的液滴)，能夠穩定維持液滴的形狀。

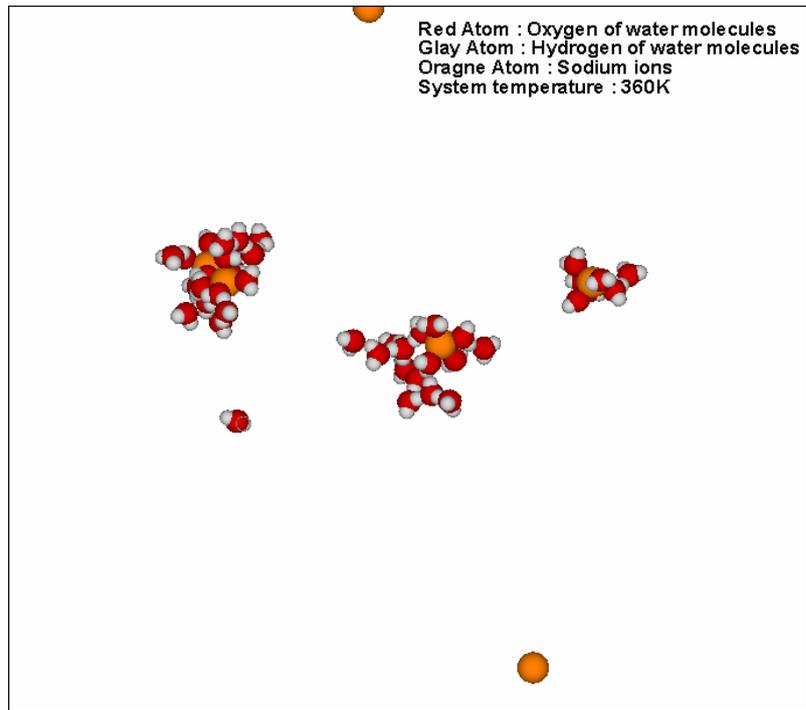


Fig. 4-52 奈米液滴的運動軌跡瞬照圖(360K)。將四個帶有正電(8 個 Sodium ions)的奈米液滴放置在同一真空環境中，觀察其運動的情形。不能夠穩定維持液滴的形狀，發生多次斷裂與溢散的情形。

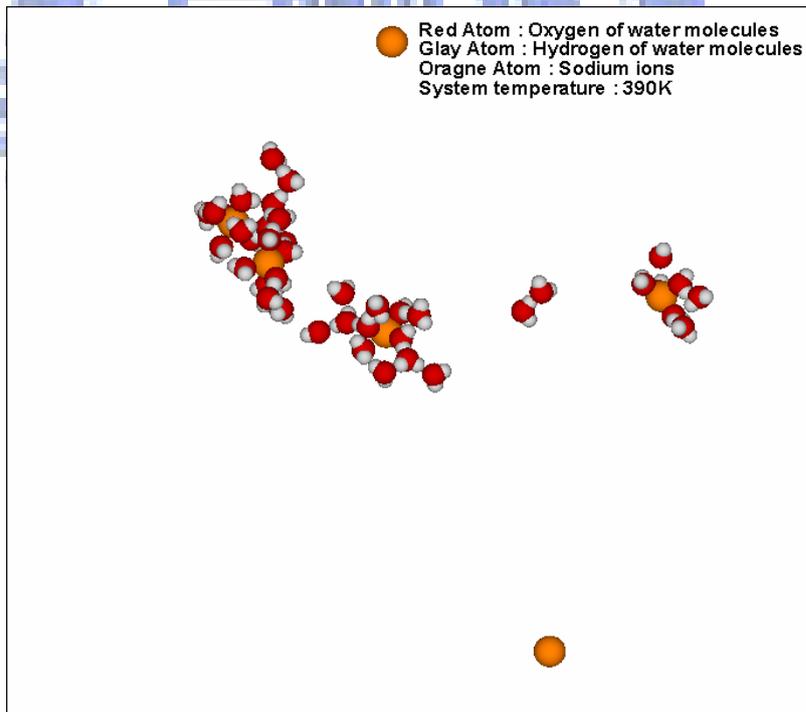


Fig. 4-53 奈米液滴的運動軌跡瞬照圖(390K)。將四個帶有正電(8 個 Sodium ions)的奈米液滴放置在同一真空環境中，觀察其運動的情形。不能夠穩定維持液滴的形狀，發生多次斷裂與溢散的情形。

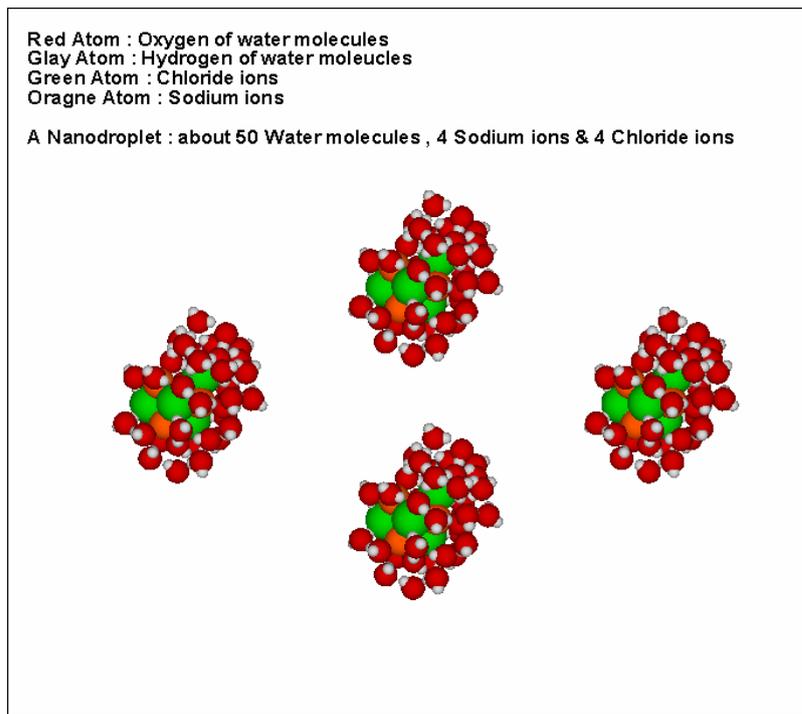


Fig. 4-54 奈米液滴的運動軌跡瞬照圖(330K)。將四個中性的(4 個 Sodium ions 加上 4 個 Chloride ions)的奈米液滴放置在同一真空環境中，觀察其運動的情形。

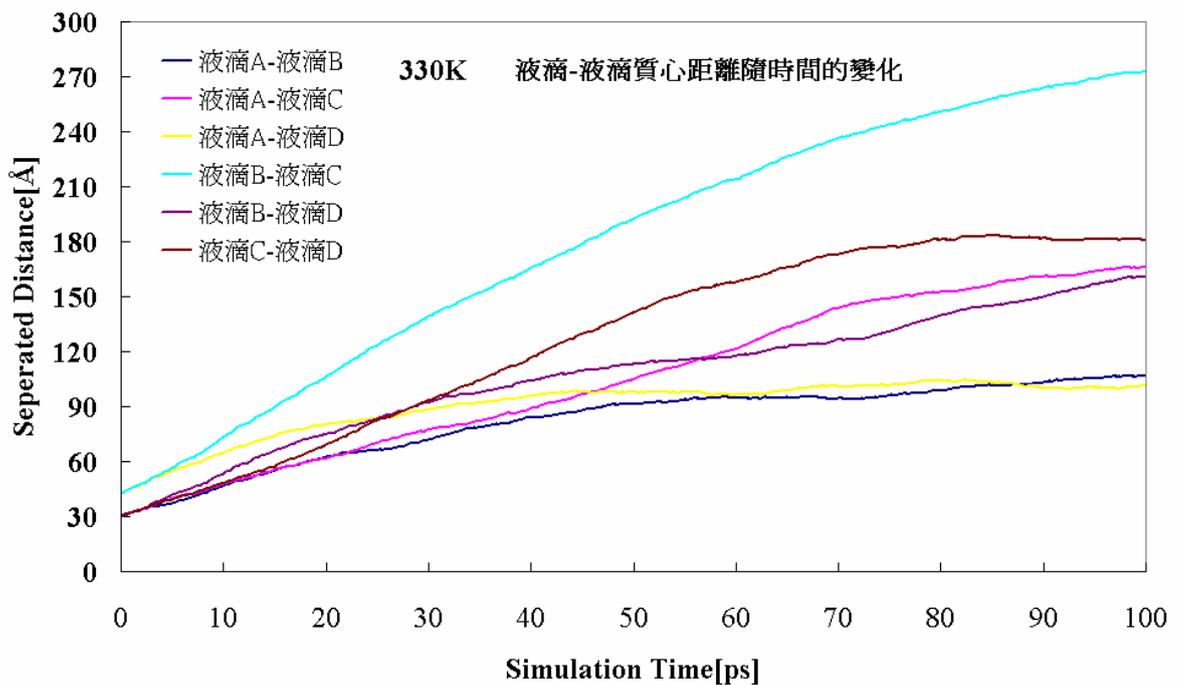


Fig. 4-55 4 個 Chloride ions 與 4 個 Sodium ions 加入 50 個水分子之中。此中性奈米液滴-液滴間的質心距離隨模擬時間變化的情形，由於類似於隨機放在空間中，沒有提供能量讓液滴合併，因此結果變為四個液滴未出現合併的行為。

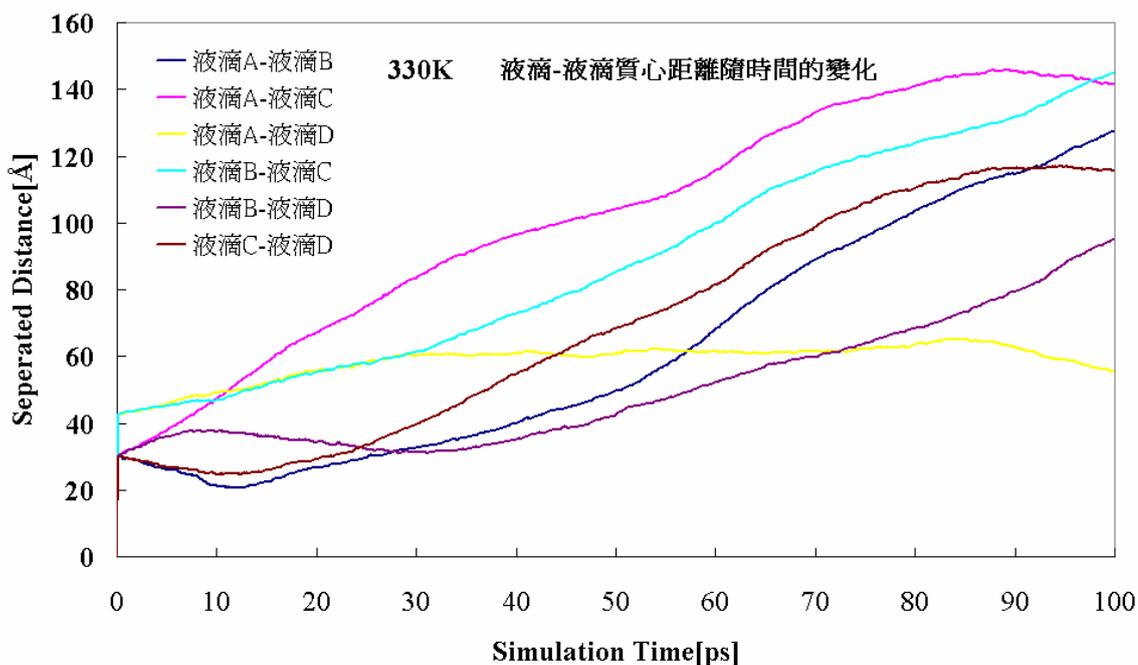


Fig. 4-56 8 個 Chloride ions 加入有 50 個水分子的奈米液滴(330K)。其液滴-液滴間的質心距離隨模擬時間變化的情形，由於類似於隨機放在空間中，沒有提供能量讓液滴合併，因此結果變為四個液滴未出現長時間合併的情形。

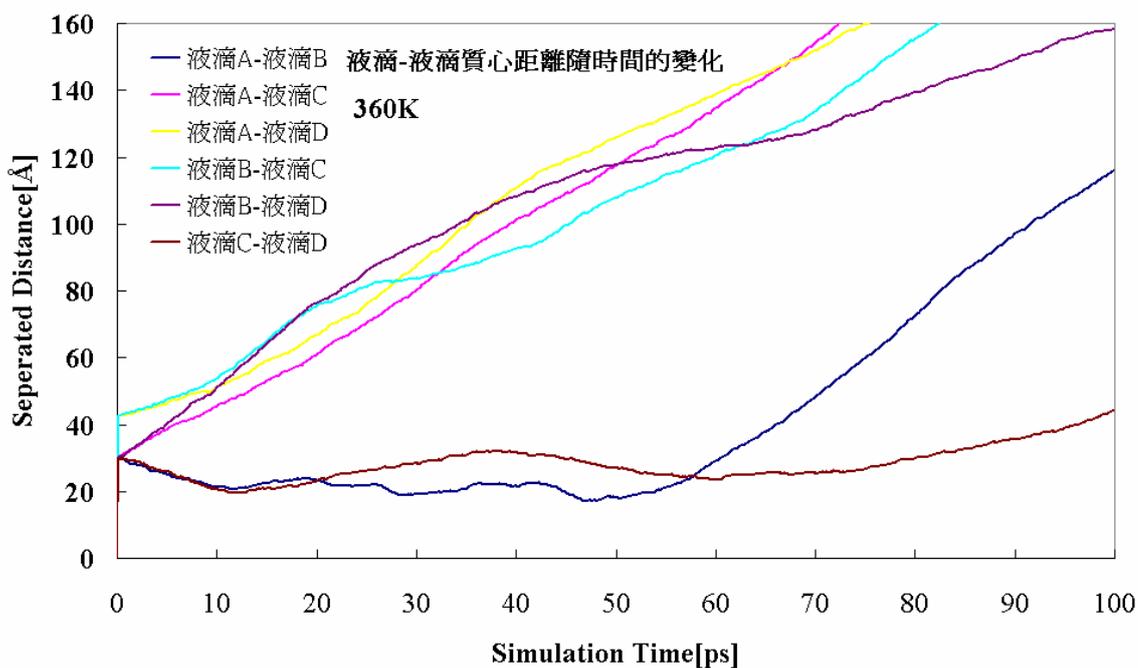


Fig. 4-57 8 個 Chloride ions 加入有 50 個水分子的奈米液滴(360K)。其液滴-液滴間的質心距離隨模擬時間變化的情形，由於類似於隨機放在空間中，沒有提供能量讓液滴合併，因此結果變為四個液滴未出現長時間合併的情形。

將兩液滴的質心位置放置在 x 軸上，並且相隔 3nm。接著，給予兩奈米液滴 x 方向的速度（一個朝正方向，一個朝負方向），為了讓兩液滴在質心對準質心的狀態下，相互撞擊。最後，觀察不同速度下，液滴是否能產生合併，分別給予特定方向 5 m/s、50 m/s、150 m/s 以及 200 m/s 的速度。

如 Fig. 4-58所示，給予兩液滴特定速度相撞 (+5 m/s, -5 m/s)，兩液滴質心距離停留在 2nm 約 5ps，由於此速度能讓兩液滴慢慢靠近，因此當給予的動能因液滴作用力的影響而消除時，能處於一個較為穩定相吸引的位置，其液滴平均動能變化如 Fig. 4-59所示。當速度提高至 (+50 m/s, -50 m/s)，如 Fig. 4-60所示，液滴仍不會合併，但因給予速度的關係，能夠使兩液滴更靠近，達到質心-質心間距離的最小值（約 1.9nm）後，因給予的動能不足以繼續克服表面能，且同性離子排斥力遠大於液滴的吸引力，因此最後產生兩液滴反彈的情形，其液滴平均動能變化如 Fig. 4-61所示。提高速度至 (+150 m/s, -150 m/s)，液滴仍然不會合併，若與 50 m/s 相比較，此速度能夠使兩液滴更靠近，達到質心-質心間距離的最小值（約 1.5nm）後，維持約 30ps，如 Fig. 4-62所示。此時，以科學可視化軟體觀察液滴的運動軌跡與外觀，觀察到所謂的架橋結構 (Bridge structure)，如 Fig. 4-64所示；由數個水分子當作橋樑，使兩液滴連結，雖然該動能仍不足以提供兩液滴突破表面能障，但此速度可能已經達到合併的臨界速度，其液滴平均動能變化如 Fig. 4-63所示。最後，給予兩 (+200 m/s, -200 m/s) 的速度，液滴會合併，如 Fig. 4-65所示，達到質心-質心間距離的最小值（約 1.3nm），形成合併的結果。隨著時間變化，動能與形狀變化的紀錄如 Fig. 4-66所示，隨著運動過程：液滴給予速度、兩液滴相撞合併成一個較大液滴，液滴形狀從長條狀逐漸成為球狀，表面能將隨時間變化降至最低。而隨著形狀的變化，液滴的動能將提供能量使得液滴的形狀能改變，使得表面能降至最低。

而表面積對體積的比率的計算，是藉由 Tinker molecular design software 中，Spacefill 指令計算出液滴的體積與表面積，該指令會以

Accessible surface and excluded volume的計算方式，在Probe radius等於0.14nm下，計算液滴的體積與表面積。分別計算先前模擬結果，單一液滴 (50 顆水分子含有 8 個Chloride ions)、兩顆液滴合併以及重新模擬 100 顆水分子含有 16 個Chloride ions的液滴 (為了與合併液滴比較) 等三個部分。計算結果列於 Table. 4-8，原本一個液滴的表面積對體積的比值為 0.874，相較於單一個液滴，兩個液滴合併時，若表面積增加一倍，則體積增加兩倍，這也說明液滴合併時需要足夠的動能使液滴能夠突破表面能障。而初始狀態為 100 個水分子，含有 16 個Chloride ions的液滴 (溫度 316K)，如

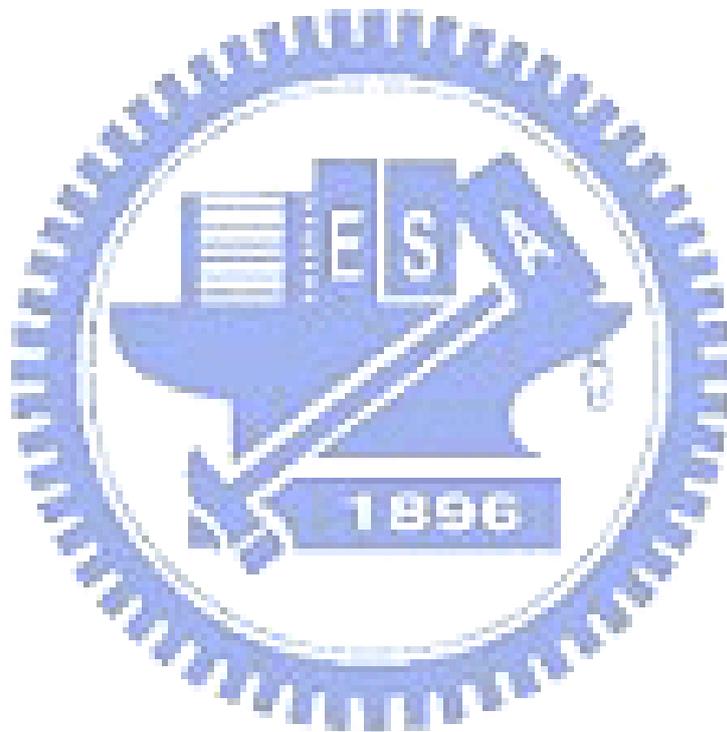


Fig. 4-67所示，其表面積對體積的比值為 0.4134，合併的液滴 (溫度約 320K) 為 0.4327，兩者相當接近，因此可證實此合併液滴在此狀態下應為一穩定結構。

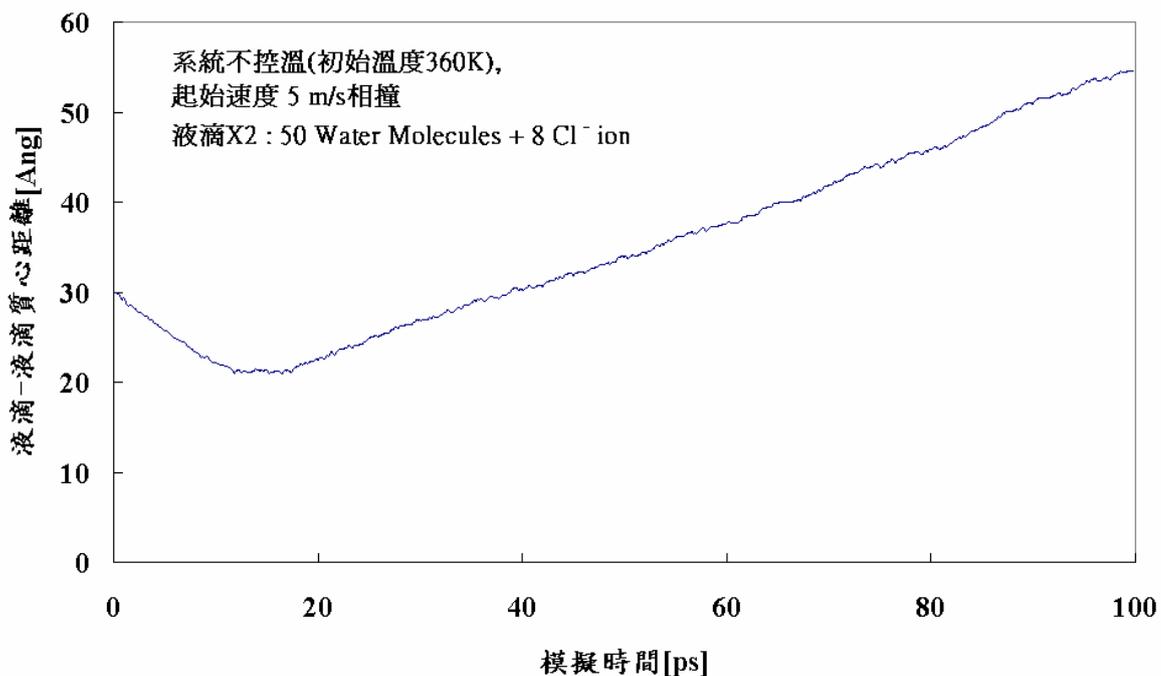


Fig. 4-58 給予兩液滴特定速度相撞(+5 m/s, -5 m/s)。兩液滴質心距離停留在 2nm 約 5ps，由於此速度能讓兩液滴慢慢靠近，因此當給予的動能因液滴作用力的影響而消除時，能處於一個較為穩定相吸引的位置。

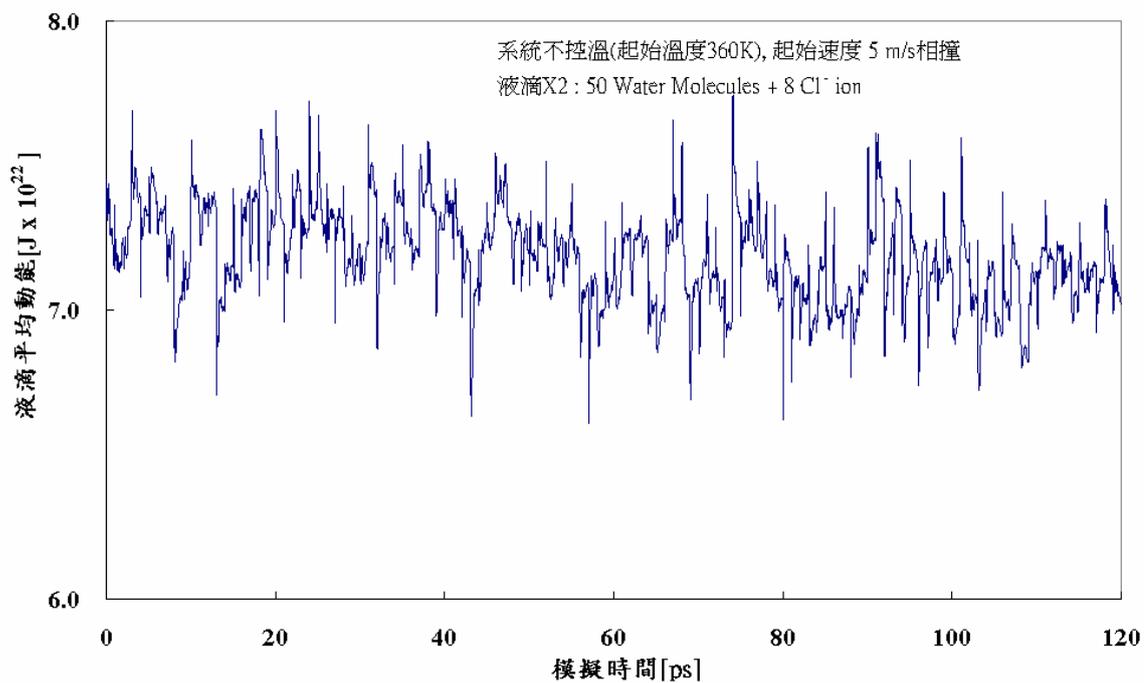


Fig. 4-59 給予兩液滴特定速度相撞(+5 m/s, -5 m/s)。液滴平均動能變化。

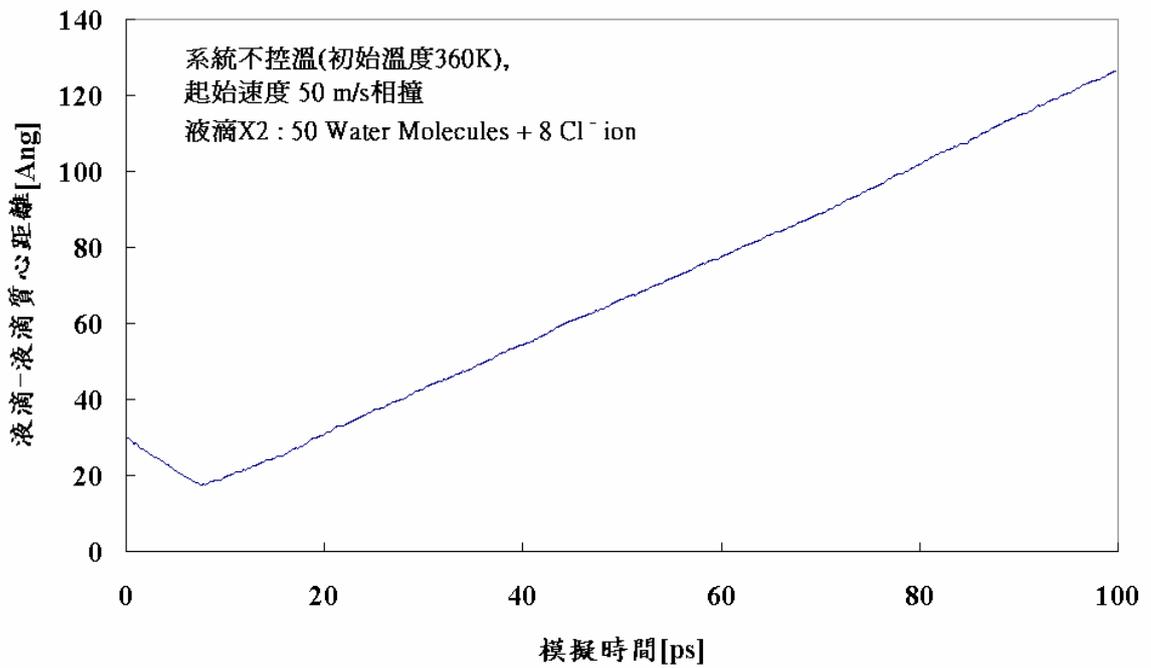


Fig. 4-60 給予兩液滴特定速度相撞(+50 m/s, -50 m/s)。液滴不會合併，因給予速度的關係，能夠使兩液滴更靠近，達到質心-質心間距離的最小值(約 1.9nm)後，因給予的動能不足以繼續克服表面能，且同性離子排斥力遠大於液滴的吸引力，因此最後產生兩液滴反彈的情形。

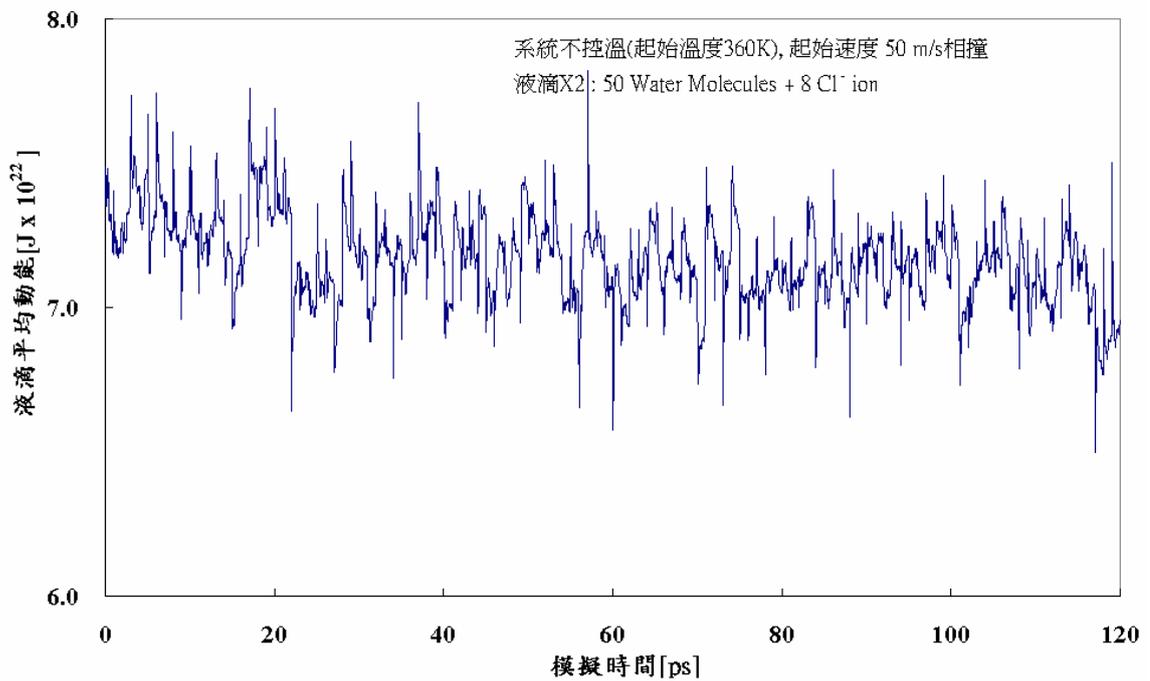


Fig. 4-61 給予兩液滴特定速度相撞(+50 m/s, -50 m/s)。液滴平均動能變化。

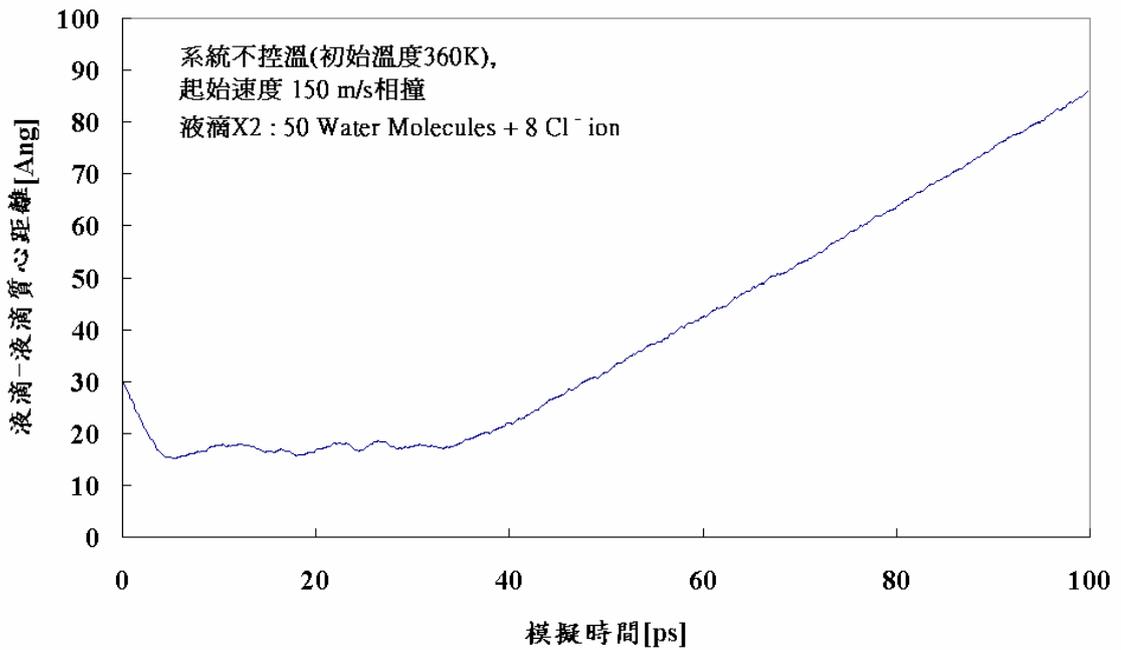


Fig. 4-62 給予兩液滴特定速度相撞(+150 m/s, -150 m/s)。液滴不會合併，因給予速度的關係，能夠使兩液滴更靠近，達到質心-質心間距離的最小值(約 1.5nm)後，並且在外觀上產生所謂架橋結構(Bridge structure)，由數個水分子當作橋樑，使兩液滴連結，但該動能仍不足以提供兩液滴突破表面能障。

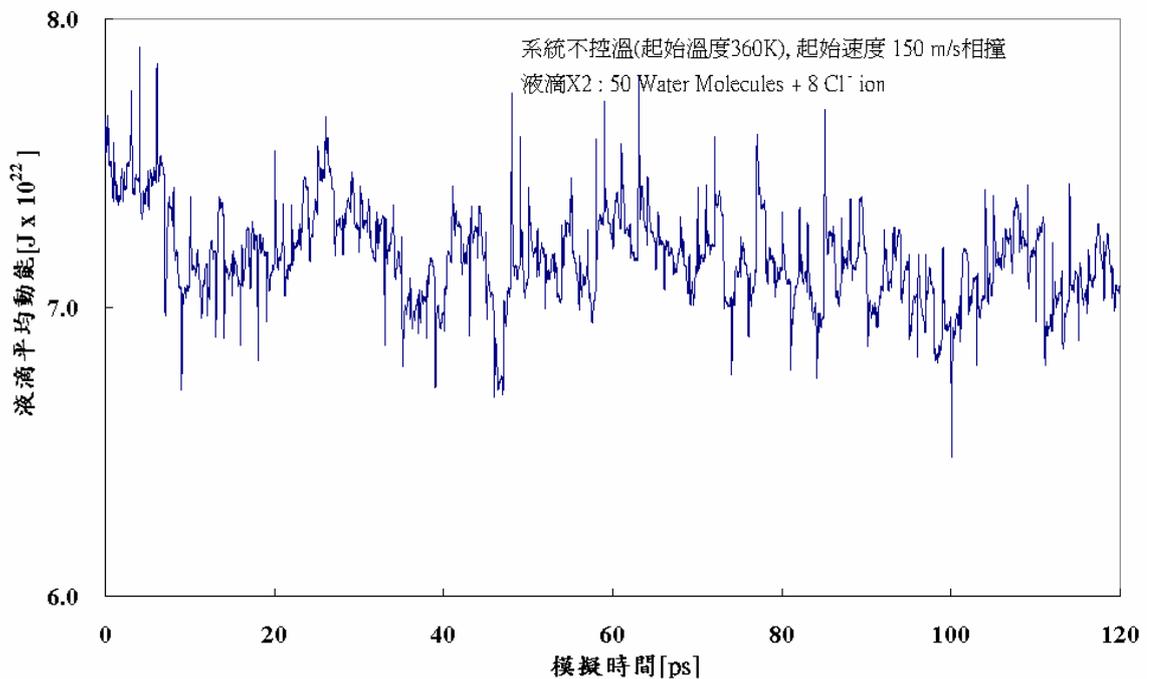


Fig. 4-63 給予兩液滴特定速度相撞(+150 m/s, -150 m/s)。液滴平均動能變化。

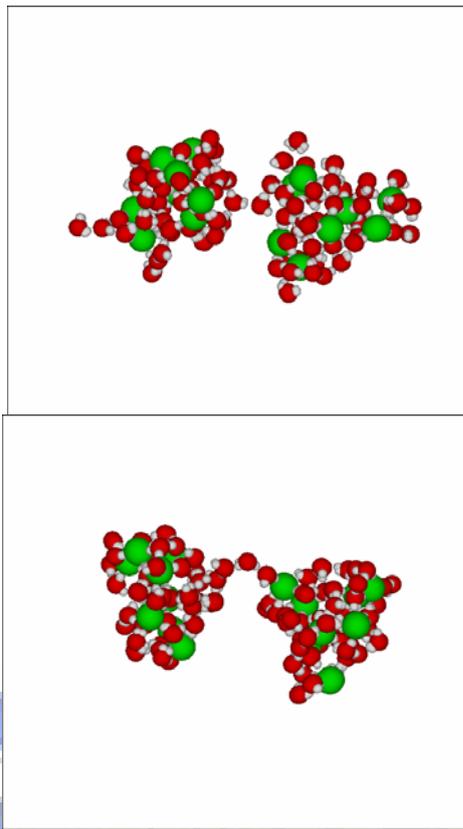


Fig. 4-64 給予兩液滴特定速度相撞(+150 m/s, -150 m/s)。形成架橋結構，在模擬中維持約 30ps。

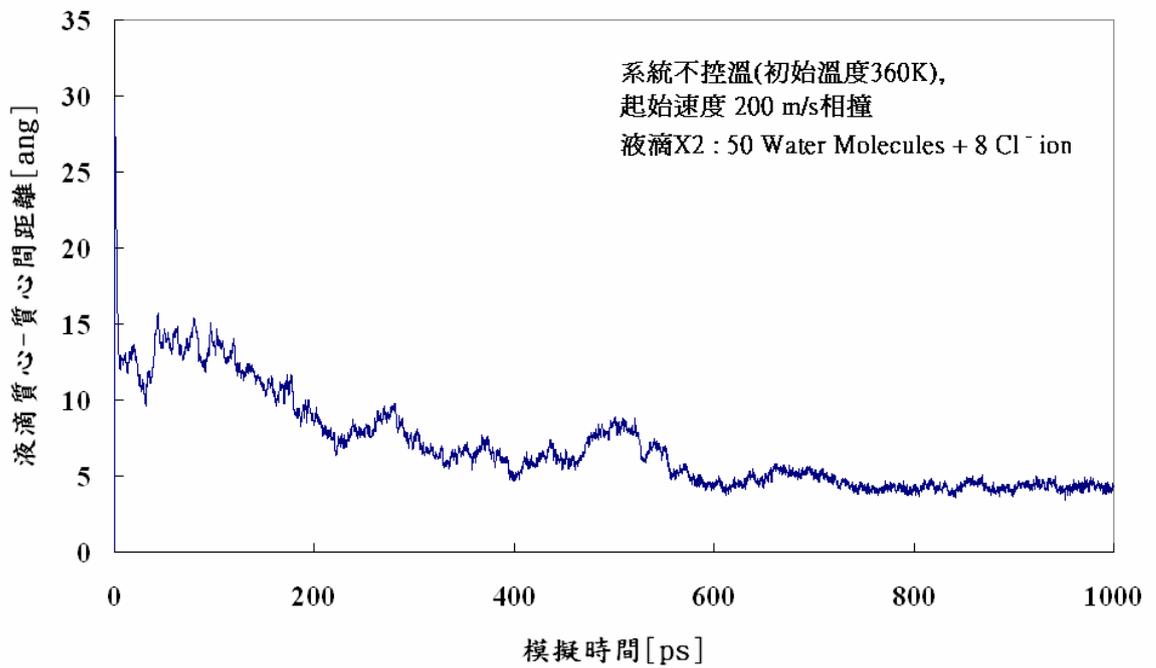


Fig. 4-65 給予兩液滴特定速度相撞(+200 m/s, -200 m/s)。液滴會合併，達到質心-質心間距離的最小值(約 1.3nm)，形成合併的結果。

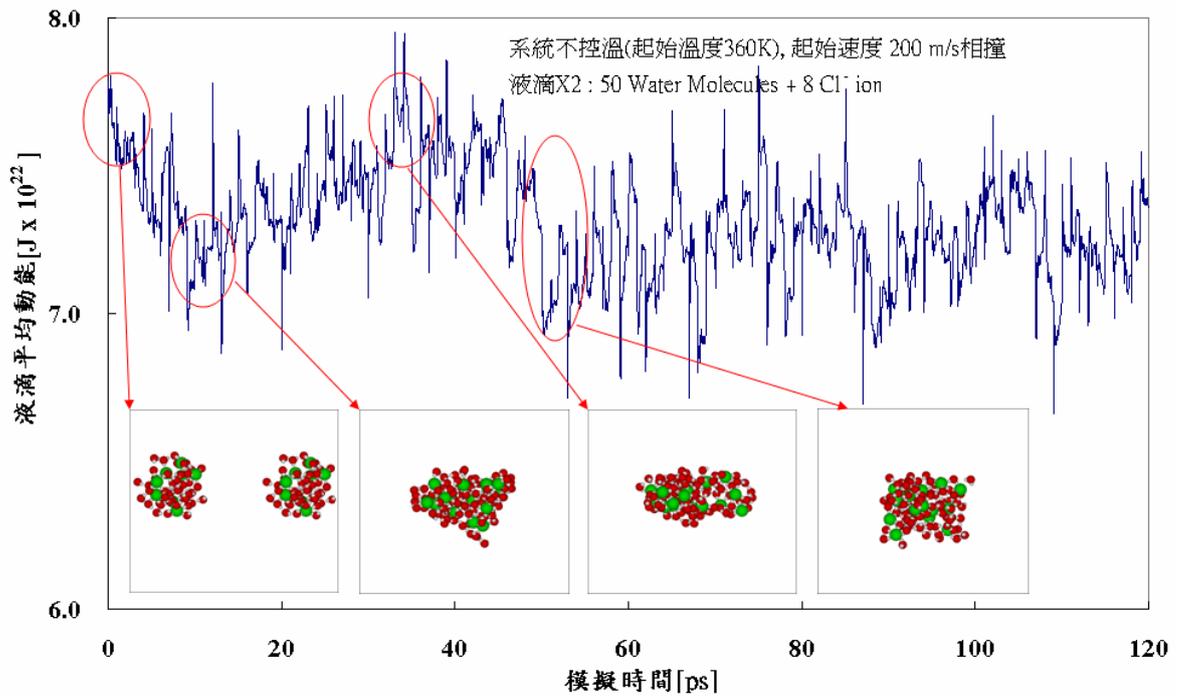


Fig. 4-66 給予兩液滴特定速度相撞(+200 m/s, -200 m/s)。動能變化對應形狀的改變情形

Table. 4-8 液滴合併前後以及表面積對體積比率之關係

狀態	液滴表面積( $\text{\AA}^2$ )	液滴體積( $\text{\AA}^3$ )	表面積/體積
單一顆液滴	1018.249	1164.824	0.8741
兩顆液滴合併(約100顆水分子+16顆Cl- ions, 溫度約320K)	2339.482	5406.203	0.4327
100顆水分子+16顆Cl- ions, 溫度316K	2241.518	5421.464	0.4134

表面積與體積的計算是使用Tinker所得(<http://dasher.wustl.edu/tinker/>)

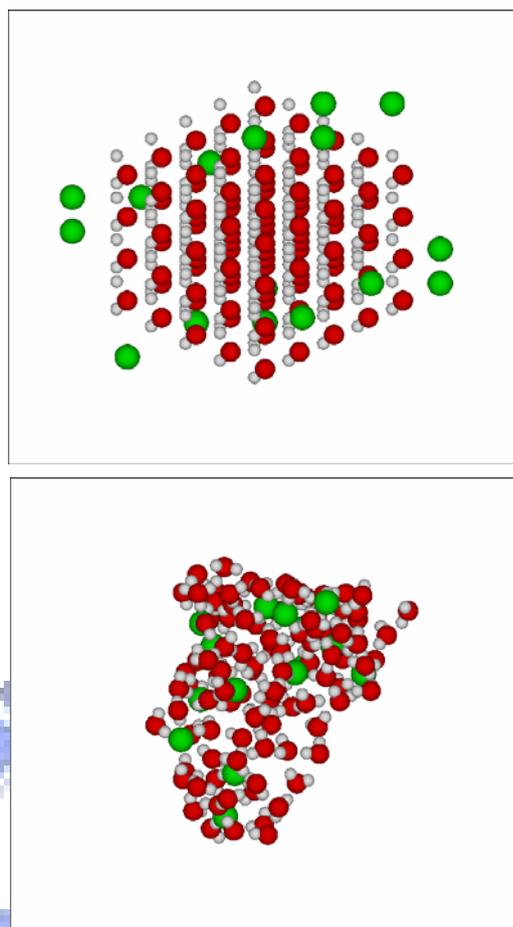


Fig. 4-67 建立 100 個水分子(含有 16 個 Chloride Ions)的液滴。模擬 150ps 後，將液滴位置輸入至 Tinker 軟體進行相關計算。

## 第5章、結論與未來展望

以 F3C model 模擬純水溶液的基本性質，如結構、動態以及熱力學性質。在結構及動態性質的模擬結果上，與 F3C model 原始文獻相符當符合；至於液氣介面分佈情形（厚度）的模擬，在氣液密度、臨界密度、溫度以及相平衡圖（溫度對密度）等數據結果上，與其他模型的模擬或實驗結果相當符合。然而，計算效率提高 2 倍（216 顆水分子的模擬時間約節省 1 半）以上，對於未來模擬高分子溶液的系統，將會可大幅提昇計算速度，加速研究的進行。

除了水溶液性質的統計方面，鹽類水溶液的性質研究建立僅含有  $\text{Na}^+$  或  $\text{Cl}^-$  的水溶液系統，觀察含有離子水合層對於水分子的動態性質與結構性質的影響。在實驗上，這樣的研究是相當困難的。例如，Kropman[59] 等人 (2001) 為了研究水分子在水溶液水合層 (Aqueous solvation shell) 的化學環境的動力學，在加入不同電解質 (KF、NaCl 或 NaI) 與濃度的溶液中，以非線性光譜技術 (Nonlinear spectroscopic technology) 觀察所選擇的水分子群組，研究  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  或是  $\text{Cl}^-$  水合作用對特定水分子的影響，並且發表在 Science 上。

帶電水溶液的奈米液滴的研究幫助我們瞭解更多結構性質，並且能控制液滴的行為。研究上，模擬位於真空環境（沒有邊界條件）中的奈米液滴運動軌跡，藉由改變系統溫度、濃度（離子數目）以及離子種類（帶電性質），並且計算水分子氫鍵的數目，對於眾多變因，如溫度、濃度以及離子種類（僅研究帶電性質不同的影響），直接以原子角度分析水溶液結構改變的過程，模擬結果對於有助於深入的瞭解帶電水溶液的微觀性質。在奈米液滴的研究方面，除了基本結構性質的結果，更進一步觀察到奈米級液滴在給予不同動能（速度）時，液滴相撞的微觀現象。研究結果顯示液滴若要合併，可能會發生四種情形，其現象來自於液滴相撞時，克服表面能的程度。最後，利用 Tinker 軟體計算液滴的表面積與體積；結果指出，合併後的液滴以及具有同樣分子以及離子數目的液滴，兩者的表面積與體積是相近的，因此合併後的液

滴在此狀態下是一穩定結構。

最後，在工業應用方面，液滴的研究可延伸至奈米噴流加工系統的模擬，但主要的困難在於處理高分子溶液的液滴的數學模型。但這也是未來重要的研究議題，將其研究內容概略分為下列幾點：

1. 沾黏噴嘴口的問題:避免分子沾黏於噴嘴口表面，影響液滴的形狀，甚至沾黏的分子會阻塞在噴嘴口，影響後續液滴的噴出。
2. 液滴飛行過程的運動狀態: 包括液滴的氣化及溢散及液滴是否產生二次液滴斷裂 (Breakup)、個別液滴再團聚與水平漂移等，基本上，上述結果都是研究上要避免的情形。最佳化的設計目標，是到達基材的液滴的大小一致，這些結果又會根據溶液分子本身的交互作用力 (與溶液的配方有關)、金屬分子與溶液分子的交互作用力 (與模具材料的選擇有關)、單位時間噴出的液滴數量、加工條件與噴嘴幾何形狀等有關。
3. 奈米元件圖案、輪廓及材料自組裝的成形過程: 從液滴接觸到基材開始，由液滴的大小、形狀與組成、液滴與基材的作用力、液滴內分子交互作用力、溶劑隨時間揮發的情況、以及在溶劑揮發完成後，到形成元件的最終圖案 (覆蓋率)、輪廓 (深淺度) 及自組裝所形成的形態 (Morphology)。

而上述的研究內容，便是對奈米液滴的應用做了一個最完整的研究過程，並且具有高度的學術研究與工業應用的價值的研究。

## 第6章、參考文獻

1. 郭芝穎, 以分子動力學研究水分子在奈米尺度下的熱性質及噴印特性, in 應用化學系. 2006, 國立交通大學: 新竹.
2. Levitt, M., et al., *Calibration and Testing of a Water model for Simulation of the Molecular Dynamics of Proteins and Nucleic Acids in Solution*. J. Phys. Chem. B, 1997. 101(25): p. 5051-5061.
3. Cerkanowicz, A.E. *RAYLEIGH LIMIT FOR NONSTATIONARY CHARGED DROPS*. 1981. Philadelphia, PA, USA: IEEE, New York, NY, USA.
4. Dawson, G.A., *RAYLEIGH INSTABILITY OF WATER DROPS IN THE PRESENCE OF EXTERNAL ELECTRIC FIELDS*. 1970. 75(3): p. 701-5.
5. Morrison, C.A., R.P. Leavitt, and D.E. Wortman, *EXTENDED RAYLEIGH THEORY OF THE OSCILLATION OF LIQUID DROPLETS*. Journal of Fluid Mechanics, 1981. 104: p. 295-309.
6. Morrison, C.A., R.P. Leavitt, and D.E. Wortman, *EXTENDED RAYLEIGH THEORY OF THE OSCILLATION OF LIQUID DROPLETS*. Harry Diamond Laboratories (Technical Report) HDL-TR, 1980(1924): p. 27.
7. Komatsu, M., et al., *Enhanced peptide molecular imaging using sodium salt aqueous droplets*. E-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 2006. 4: p. 468-472.
8. Polat, M., H. Polat, and S. Chander, *Electrostatic charge on spray droplets of aqueous surfactant solutions*. Journal of Aerosol Science, 2000. 31(5): p. 551-562.
9. Lorenz, R.M., et al., *Microfluidic and optical systems for the on-demand generation and manipulation of single femtoliter-volume aqueous droplets*. Analytical Chemistry, 2006. 78(18): p. 6433-6439.
10. Choi, M.Y. and C.K. Chan, *Continuous measurements of the water activities of aqueous droplets of water-soluble organic compounds*. Journal of Physical Chemistry A, 2002. 106(18): p. 4566-4572.
11. Heine, D.R., G.S. Grest, and E.B. Webb Iii, *Spreading dynamics of polymer nanodroplets*. Physical Review E, 2003. 68(6 1): p. 61603-1.
12. Heine, D.R., G.S. Grest, and E.B. Webb Iii, *Diverse spreading behavior of binary polymer nanodroplets*. Langmuir, 2005. 21(17): p. 7959-7963.
13. Eggers, J., *Dynamics of liquid nanojets*. Physical Review Letters, 2002. 89(8): p. 084502-1.
14. Moseler, M. And U. Landman, *Formation, stability, and breakup of nanojets*. Science, 2000. 289(5482): p. 1165-1169.
15. Ju, S.-P., S.-H. Yang, and M.-L. Liao, *Study of molecular behavior in a water nanocluster: Size and temperature effect*. Journal of Physical Chemistry B, 2006. 110(18): p. 9286-9290.
16. Marginean, I., V. Znamenskiy, and A. Vertesfl, *Charge reduction in electrosprays: Slender nanojets as intermediates J*. Journal of Physical Chemistry B, 2006. 110(12): p. 6397-6404.
17. Znamenskiy, V., I. Marginean, and A. Vertes, *Solvated Ion Evaporation from Charged Water Nanodroplets*. Journal of Physical Chemistry A, 2003. 107(38): p. 7406-7412.
18. Ichiki, K. And S. Consta, *Disintegration mechanisms of charged aqueous nanodroplets studied by simulations and analytical models*. Journal of Physical Chemistry B, 2006. 110(39): p. 19168-19175.

19. Irving, J.H. and J.G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, 1950. 18: p. 817.
20. Alder, B.J. and T.E. Waribwright, *Studies in molecular dynamics. I. General method* *J. Chem. Phys.*, 1959. 31: p. 459.
21. Alder, B.J. and T.E. Wainwright, *J. Chem. Phys.*, 1957. 27: p. 1208.
22. Rahman, A., *Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon*. *Phys. Rev.*, 1964. 136: p. A401–A405.
23. Gunsteren, W.F.v. And H.J.C. Berendsen, *Computer Simulation of Molecular Dynamics: Methodology, Applications, and Perspectives in Chemistry*. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 2003. 29(9): p. 992 - 1023.
24. Mayor, U., et al., *The complete folding pathway of a protein from nanoseconds to microseconds*. *Nature*, 2003. 421(6925): p. 863-867.
25. Matsumoto, M., S. Saito, and I. Ohmine, *Molecular dynamics simulation of the ice nucleation and growth process leading to water freezing*. *Nature*, 2002. 416(6879): p. 409-413.
26. Hummer, G., J.C. Rasaiah, and J.P. Noworyta, *Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube*. *Nature*, 2001. 414(6860): p. 188-190.
27. Weiner, S.J., et al., *A New Force Field for Molecular Mechanical Simulation of Nucleic Acids and Proteins*. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984 106: p. 765-784.
28. Sun, H., *COMPASS: An ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase applications overview with Details on Alkane and Benzene Compounds*. *J. Phys. Chem. B*, 1998. 102: p. 7338-7364.
29. Kusalik, P.G. and I.M. Svishehev, *Spatial structure in liquid water*. *Science*, 1994. 265(5176): p. 1219-1221.
30. Berendsen, H.J.C., J.R. Grigera, and T.P. Straatsma, *The missing term in effective pair potentials* *Journal of Physical Chemistry*, 1987. 91(24): p. 6269-6271.
31. Huang, E.S., et al., *Using a Hydrophobic Contact Potential to Evaluate Native and Near-native Folds Generated by Molecular Dynamics Simulations*. *J. Mol. Biol.*, 1996. 257: p. 716-725.
32. Raschke, T.M. and M. Levitt, *Detailed Hydration Maps of Benzene and Cyclohexane Reveal Distinct Water Structures*. *J. Phys. Chem. B*, 2004. 108(35): p. 13492-13500.
33. Levitt, M. And R. Sharon, *Accurate simulation of protein dynamics in solution*. *Proc Natl Acad Sci U S A.*, 1988. 85(20).
34. Levitt, M., et al., *Potential energy function and parameters for simulations of the molecular dynamics of proteins and nucleic acids in solution*. *Computer Physics Communications*, 1995. 91(1-3): p. 215-231.
35. Jorgensen, W.L., et al., *Comparison of simple potential functions for simulating liquid water*. *The Journal of Chemical Physics*, 1983. 79(2): p. 926-935.
36. Caldwell, J., L.X. Dang, and P.A. Kollman, *Implementation of nonadditive intermolecular potentials by use of molecular dynamics. Development of a water-water potential and water-ion cluster interactions*. *Journal of the American Chemical Society*, 1990. 112(25): p. 9144.
37. 施靜蘋, *水的分子動力學模擬*, in *化學研究所*. 1993, 台灣大學: 台北.
38. Allen, M.P. and D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*. 1987, Oxford: Oxford University.
39. Rapaport, D.C., *The art of molecular dynamics simulation* 2ed. 2004,

Cambridge: The university of Cambridge.

40. Ju, S.-P., *A molecular dynamics simulation of the adsorption of water molecules surrounding an Au nanoparticle*. Journal of Chemical Physics, 2005. 122(9): p. 094718.
41. Ju, S.-P. And J.-G. Chang, *A molecular dynamics simulation investigation into the behavior of water molecules inside Au nanotubes of various sizes*. Microporous and Mesoporous Materials, 2004. 75(1-2): p. 81-87.
42. Ju, S.-P., et al., *The effects of confinement on the behavior of water molecules between parallel Au plates of (001) planes*. Journal of Chemical Physics, 2005. 122(15): p. 154707.
43. Ju, S.-P. And C.-I. Weng, *Investigation of the local structure variance of water molecules in laser-induced thermal desorption process*. Applied Surface Science, 2004. 230(1-4): p. 179-190.
44. Wu, Y.-C., et al., *The behavior of water molecules nanoconfined between parallel Au plates*. Computational Materials Science, 2007. 39(2): p. 359-364.
45. Maiti, P.K. and W.A. Goddard Iii, *Solvent quality changes the structure of G8 PAMAM dendrimer, a disagreement with some experimental interpretations*. Journal of Physical Chemistry B, 2006. 110(51): p. 25628-25632.
46. Chandrasekhar, J., D.C. Spellmeyer, and W.L. Jorgensen, *Energy component analysis for dilute aqueous solutions of  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $F^-$ , and  $Cl^-$  ions*. Journal of the American Chemical Society, 1984. 106(4): p. 903-910.
47. Hao, D., J.C. Rasaiah, and J.D. Miller, *Structural and dynamic properties of concentrated alkali halide solutions: A molecular dynamics simulation study*. Journal of Physical Chemistry B, 2007. 111(1): p. 209-217.
48. Sivaraja, M., T.R. Stouch, and G.C. Dismukes, *Solvent structure around cations determined by  $I^1H$  ENDOR spectroscopy and molecular dynamics simulation*. Journal of the American Chemical Society, 1992. 114(24): p. 9600.
49. Corongiu, G. And E. Clementi, *Solvated water molecules and hydrogen-bridged networks in liquid water*. Journal of Chemical Physics, 1993. 98(3): p. 2241.
50. Corongiu, G. And E. Clementi, *Molecular dynamics simulations with a flexible and polarizable potential. Density of states for liquid water at different temperatures*. Journal of Chemical Physics, 1993. 98(6): p. 4984.
51. Koishi, T., et al., *Large-scale molecular-dynamics simulation of nanoscale hydrophobic interaction and nanobubble formation*. Journal of Chemical Physics, 2005. 123(20): p. 204707.
52. Caleman, C. And D. Van Der Spoel, *Temperature and structural changes of water clusters in vacuum due to evaporation*. Journal of Chemical Physics, 2006. 125(15): p. 154508.
53. Hanasaki, I. And A. Nakatani, *Hydrogen bond dynamics and microscopic structure of confined water inside carbon nanotubes*. Journal of Chemical Physics, 2006. 124(17): p. 174714.
54. Nguyen, H.L. and S.A. Adelman, *Studies of solvated ion motion: Molecular dynamics results for dilute aqueous solutions of alkali and halide ions*. The Journal of Chemical Physics, 1984. 81: p. 4564.
55. Straatsma, T.P., H.J.C. Berendsen, and J.P.M. Postma, *Free energy of hydrophobic hydration: A molecular dynamics study of noble gases in water*.

- The Journal of Chemical Physics, 1986. 85: p. 6720.
56. Lee, S.H. and J.C. Rasaiah, *Molecular dynamics simulation of ion mobility. 2. Alkali metal and halide ions using the SPC/E model for water at 25°C*. Journal of Physical Chemistry, 1996. 100(4): p. 1420.
57. Obst, S. And H. Bradaczek, *Molecular dynamics study of the structure and dynamics of the hydration shell of alkaline and alkaline-earth metal cations*. J. Phys. Chem, 1996. 100: p. 15677-15687.
58. White, J.A., et al., *The solvation of Na in water: First-principles simulations*. The Journal of Chemical Physics, 2000. 113: p. 4668.
59. Kropman, M.F. and H.J. Bakker, *Dynamics of Water Molecules in Aqueous Solvation Shells*. Science, 2001. 291(5511): p. 2118-2120.
60. Guardia, E., et al., *A molecular dynamics simulation study of hydrogen bonding in aqueous ionic solutions*. Journal of Molecular Liquids, 2005. 117(1-3): p. 63-67.
61. Nose, S., *A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble*. Molecular Physics, 1984. 52(2): p. 255-268
62. Haile, J.M., *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*. 1997: Wiley-Interscience.
63. Liew, C.C., H. Inomata, and K. Arai, *Flexible molecular models for molecular dynamics study of near and supercritical water*. Fluid Phase Equilibria, 1998. 144(1-2): p. 287-298.
64. Dubois, V. And A. Pasquarello, *Ab initio molecular dynamics of liquid hydrogen chloride*. Journal of Chemical Physics, 2005. 122(11): p. 114512.
65. Chowdhuri, S. And A. Chandra, *Hydration structure and diffusion of ions in supercooled water: Ion size effects*. Journal of Chemical Physics, 2003. 118(21): p. 9719-9725.
66. Yang, T.H. and C. Pan, *Molecular dynamics simulation of a thin water layer evaporation and evaporation coefficient*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2005. 48(17): p. 3516-3526.
67. Mallik, B.S. and A. Chandra, *Hydrogen bond and residence dynamics of ion-water and water-water pairs in supercritical aqueous ionic solutions: Dependence on ion size and density*. Journal of Chemical Physics, 2006. 125(23): p. 234502.