

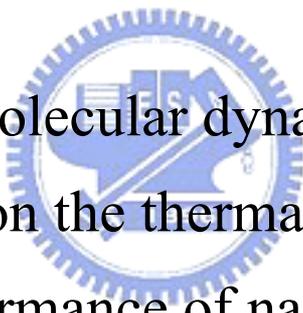
國立交通大學

應用化學所

碩士論文

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

Studies of the molecular dynamics simulation
of water on the thermal property
and the performance of nanojet printing



姓 名：郭 芝 穎

指導教授：吳 建 興 教授

中華民國九十五年六月

中文摘要

噴墨技術是一門重要的技術，且應用的領域相當廣泛，本研究應用分子動力學模擬純水在奈米尺度下噴流現象。第一階段先以分子動力學模擬水分子之物性，並且與文獻驗證。第二階段以金原子建立噴管系統，模擬水分子在此系統中之噴出過程，以預測奈米尺度噴流之現象。

(一)第一階段以分子動力學模擬在不同密度下的水分子之狀態值，所採用的密度分別為 0.95 g/cm^3 、 0.975 g/cm^3 、 1.0 g/cm^3 、 1.025 g/cm^3 、 1.05 g/cm^3 ，探討溫度與壓力的關係。

(二)在驗證水分子的物性之後，將水分子置入系統之中進行噴流模擬，探討噴出過程中的流線分佈、壓力分佈、密度分佈等性質。並且探討在不同系統溫度下對各項性質所產生的影響。在研究中發現系統中之水分子的蒸發會隨著系統溫度增加而有變大的趨勢。

(三)最後，選擇最適合進行奈米噴流的參考溫度來做噴印實驗，經由對系統的模擬分析，了解控制噴印變因。

關鍵字：分子動力學模擬、奈米尺度、奈米噴流。

Abstract

The injet is an important technology and has been widely applied in the industry. In this research, molecular dynamics simulation is adopted to simulate the process of nanoject. Our work divided into two parts is as follows.

(I) Molecular dynamics is adopted to simulate the glass transition temperature of pure water at different density, and the density has 0.95 g/cm^3 、 0.975 g/cm^3 、 1.0 g/cm^3 、 1.025 g/cm^3 and 1.05 g/cm^3 , respectively. The simulated purpose is to explore the relation between the pressure and the temperature of pure water.

(II) We build a nanoject system to predict the reological behavior of pure water. In nanoscale, the behavior of pure water is a blind spot. By means of analyzing the streamline distirbution, pressure distance distribution, and density distribution, we can deeply understand the behavior of pure water in nanoscale.

(III) Finally, control and study nanoject printing system.

Key Word : Molecular dynamics simulation, nanoscale , Nanoject.

目錄

中文摘要	I
Abstract	II
目錄.....	III
圖目錄.....	VI
表目錄.....	XI
符號說明	XII
第一章、緒論	1
1.1 研究目的與動機	1
1.2 流體微觀理論	8
1.3 分子動力學理論	9
1.3.1 分子動力學方法介紹	9
1.3.2 分子動力學模擬之優點	10
1.3.3 分子動力學目前之應用	11
1-4 噴墨技術簡介	11
1-5 水勢能簡介.....	16
第二章、噴流文獻回顧.....	20
第三章、研究方法	36
3.1 分子動力學理論	36
3.1.1 分子動力學基本假設	36
3.1.2 分子動力學模擬流程架構.....	37
3.1.3 分子動力學系統初始化	38

3.1.4 分子動力學系統控制	40
3.1.5 分子動力學求解運動方程式	43
3.1.6 分子動力學簡化方法	45
3.1.7 分子動力學性質計算	52
3-2 勢能函數選擇	53
3.2.1 分子間勢能:	53
3.2.2 分子內勢能數據:	55
第四章 模擬系統	57
4.1 純水物性的模擬系統	57
4.2 奈米噴流模擬系統	59
4.3 奈米噴流系統中純水塊狀的製備	61
第五章、研究結果與討論	64
5-1 水分子物性研究	64
5.2 不同溫度下之噴流研究	66
5.2.1 瞬時圖與現象觀察	67
5.2.2 液滴於板子上的圖形	69
5.2.3 速度分佈圖	70
5.2.4 平均壓力圖	72
5.2.5 密度分佈	72
5.2.6 流場圖	74
5.2.7 壓力瞬時分佈圖	75
5.3 噴印研究	76
5.3.1 推出的水個數	77
5.3.2 瞬時圖	79
5.3.3 壓力分佈圖	81

5.3.4 分子個數分佈圖	82
第六章、結論與未來展望	84
參考文獻	85
Appendix A 減縮單位轉換	91



圖目錄

圖 1.1	生物晶片之探針陣列及成品 ^[34]	3
圖 1.2	全彩 PLED 成品圖(2 種像素) ^[35]	3
圖 1.3	錫球成長的專利噴嘴 ^[36]	4
圖 1.4	電子構裝中的錫球成長及成品 ^[37]	4
圖 1.5	液晶顯示器(LCD) ^[38]	4
圖 1.6	TFT-LCD 的彩色濾光片 ^[39]	5
圖 1.7	噴流模擬 ^[42]	6
圖 1.8	縫合線模擬排向行為 ^[43]	6
圖 1.9	高分子流場分析模擬 ^[44]	7
圖 1.10	高分子壓印模擬 ^[45]	7
圖 1.11	高分子噴出模擬 ^[46]	8
圖 1.12	噴墨列印技術	12
圖 1.13	連續式：位元偏向式	13
圖 1.14	連續式：多重偏向式	13
圖 1.15	熱泡式：頂噴型	14
圖 1.16	熱泡式：側噴型 ^[2]	14
圖 1.17	壓電式：收縮管型	15

圖 1.18 壓電式：彎曲型	15
圖 1.19 壓電式：推擠型	16
圖 1.20 壓電式：剪切型	16
圖 1.21 水分子模型種類 ^[40]	17
圖 1.22 TIP4P 水分子模型示意圖	18
圖 1.23 SPC/E 分子模型圖	19
圖 2-1 不同頻率噴流情形	21
圖 2-2 尾隨液滴往前端合併	22
圖 2-3 液滴尾隨情況圖	22
圖 2-4 液柱斷離過程圖 (Koplik & Banavar)	24
圖 2-5 液柱斷離過程圖 (Kawano)	25
圖 2-6 奈米噴流過程圖	26
圖 2-7 液體噴流預測情形	26
圖 2-8 雷射熔射法情況一	27
圖 2-9 雷射熔射法情況二	27
圖 2-10 奈米噴嘴陣列	28
圖 2-11 奈米噴嘴的製造	29
圖 2.12 剪切流場示意圖	29

圖 2.13 收縮管流之模擬.....	30
圖 2.14 相同孔徑不同溫度之噴流.....	30
圖 2.15 相同溫度不同管徑之噴流.....	31
圖 2.16 水分子與 DNA 的模擬.....	32
圖 2.17 水分子結冰模擬 ^[41]	32
圖 2.18 奈米壓印製程模擬 ^[50]	33
圖 2.19 奈米擠出流場模擬 ^{[47][51]}	33
圖 2.20 奈米固態薄膜受剪切力碎裂之模擬 ^[49]	34
圖 2-21 模擬收縮擴張流場 ^[52]	34
圖 2-22 模擬塊狀性質示意圖 ^[50]	35
圖 3.1 分子動力學模擬流程圖.....	38
圖 3.2 Lennard-Jones 勢能方程式及作用力.....	47
圖 3.3 鄰近列表法示意圖.....	48
圖 3.4 Cell-linking 列表法示意圖.....	49
圖 3.5 Morse 列表式勢能圖.....	51
圖 4-1 系統示意圖.....	59
圖 4.2 水分子初始位置(X-Y 平面的視角及側面圖).....	61
圖 4.3 壓塊水分子(1.67 g/cm^3).....	61

圖 4.4	置於系統中平衡後成圓柱狀(密度約 1 g/cm^3)	62
圖 4.5	塊狀放入系統	62
圖 4.6	水分子自然膨脹於噴管中	62
圖 5.1	水分子的 P-T 圖	65
圖 5.2	文獻的 P-T 圖	65
圖 5.3	比較 P-T 圖	66
圖 5.4	瞬時圖	68
圖 5.5	瞬時放大圖	69
圖 5.6	液滴於板子上的圖形	70
圖 5.7	噴嘴內部 X 方向速度分佈圖	71
圖 5.8	噴嘴內部 Y 方向速度分佈圖	71
圖 5.9	壓力趨勢圖	72
圖 5.10	密度分佈圖	74
圖 5.11	流場分佈圖	74
圖 5.12	壓力瞬時分佈圖	76
圖 5.13	管內與管外的原子數	78
圖 5.14	噴頭形成液珠	79
圖 5.15	瞬時圖	80

圖 5.16 壓力分佈圖 81

圖 5.17 水分子分佈圖 82

圖 5.18 水分子個數與推進距離作圖 83



表目錄

表 1.1 TIP4P 水分子勢能參數.....	18
表 1.2 SPC/E 水分子勢能參數.....	19
表 3.1 三~五階 Gear Predict-Corrector Algorithm 參數表 ..	45
表 4.1 分子勢能參數表.....	58
表 4.2 分子勢能函式表.....	58
表 4.3 Au-H ₂ O 間作用力參數.....	60
表 4.3 噴流系統參數表.....	63
表 5.1 不同溫度的系統平衡時間.....	64
表 5.2 不同溫度的噴流系統.....	66
表 5.3 不同量的噴印測試.....	77
表 A.1 減縮單位換算表.....	91

符號說明

\mathbf{r}_i	粒子 i 的位置
\mathbf{v}_i	粒子 i 的速度
\mathbf{a}_i	粒子 i 的加速度
k	Boltzmann's 常數
k_s	鏈結彎曲常數
θ	鏈結彎曲角度
σ, ε	L-J potential 參數
V	系統體積
N	系統粒子數
F	分子間作用力
P	壓力
R	壁面原子與晶格距離
U	勢能
\mathbf{r}_{ij}	粒子 i 與粒子 j 間的位置向量
$\hat{\mathbf{r}}$	單位方向向量
r_c	截斷距離
r_0	鏈結平衡距離
T	溫度



第一章、緒論

1.1 研究目的與動機

放眼望去，奈米已成為提高產品身價的重要形容詞，似乎只要是奈米級的各種產品，就會有好品質，當然價錢也會變高，重要的是，消費者依然願意花較高的費用換取較好的品質，例如：奈米光粉底就比一般粉底貴一至二倍，卻廣受女性消費者的喜愛，其受歡迎的原因是奈米光粉底的粒子十分微小，可以將粗大毛孔完全填滿，讓臉蛋呈現光滑透徹，這是就經濟而言；對於醫療上的研究，也有極大的貢獻跟期待，例如：利用奈米載體的投藥標識，期望在未來的日子裡，藥物可以只均勻分布於患部，而不是靠服藥的方式，造成高劑量藥物均勻分佈於全身，可將服藥的副作用降到最低；當然，也有運用在安全上的實例，如：奈米防爆隔熱紙，因為能與玻璃完全緊密地接合，可使駕駛人發生車禍時，不被碎玻璃噴刺到，將傷害降到最低；奈米科技的開發與應用，確實替現在的科技產業帶來無限商機。

還有工業上的研究，隨著精密加工技術的不斷進步，微小化、輕量化已成為趨勢。在此趨勢下奈米科技倍受矚目，因為奈米科技符合現今工業上的自動化、微小化、降低成本、降低時程等要求。因此全世界幾乎都在奈米科技上展開相關研究，也因為其創造性與影響力十分廣泛，奈米科技成為 21 世紀的革命性產業，將使人類生活發生劇變的科技技術，不僅在現有的科學與技術領域創造出新事物的可能性，更打破過往的應用限制。

當全世界將大量資金投入奈米科技研究的同時，奈米尺度物質的製備與量測就成為最重要的關鍵，但人類對於奈米科技還在摸索中，

無論是製作或測量上都得花費大量的時間和金錢，對於奈米科技研發過程中會浪費許多資源。所以期望運用電腦模擬使奈米科技研發過程變的有效率且節省資金。

當電腦模擬技術的概念逐漸形成，就會被廣泛使用在各個領域。近年來常見的模擬有實體模擬、流場模擬、噴嘴模擬、模流分析模擬等，這些模擬技術都是為了降低研發成本。

其中,噴墨列印技術能夠以低成本、快速、高精確的定量微液滴體積，並且透過電腦協助，將液滴精確的置於定位，是一個極具潛力的材料微分配技術，本研究將藉由分子模擬的方式，進行乙二醇水溶液的奈米噴流時液滴形成及其穩定性現象探討，藉此來有效控制液滴大小及位置。

奈米噴流行為特殊的現象使得預測變得困難，將利用分子動力學(Molecular Dynamics, MD)理論，以分子為基本元素做模擬預測，以求得更精準的奈米尺度噴流行為。

隨著這些科技的發展微小化將是其發展趨勢，為了面對更細微的奈米尺度加工技術，本研究將採用分子動力學之方法來分析奈米尺度下的噴流行為。微流體的應用相當廣泛，目前較受矚目的技術是微射出成型技術(Micro molding)、生物晶片(Bio-chip)等精密高科技產業，當然也包含本研究的微噴流技術(Nanojet)。

微噴流技術:另一微奈米尺度最具發展潛力的技術是微噴流技術，因其具有低成本、快速、高精確微定量等絕佳的量產化條件，且隨著所能控制的精度增加，其應用層面也相對不斷增加，此技術除了在液滴控制、定位控制上的應用外，並且提供了一個極具潛力的材料

微分配技術，從早期的噴墨印表機、IC 封裝的應用到現在的生物晶片 (Bio-Chip)、有機薄膜電晶體(Organic Thin-Film Transistor, OTFT)、高分子電激發光二極體(Polymer Light Emitting Diode, PLED)等方面，都一再的顯示此技術的優越性。

噴墨技術潛在應用面相當的廣泛，在此簡介以下應用:生物晶片之引子和探針陣列、全彩 PLED 製程、電子構裝中的錫球成長、TFT-LCD 的彩色濾光片。

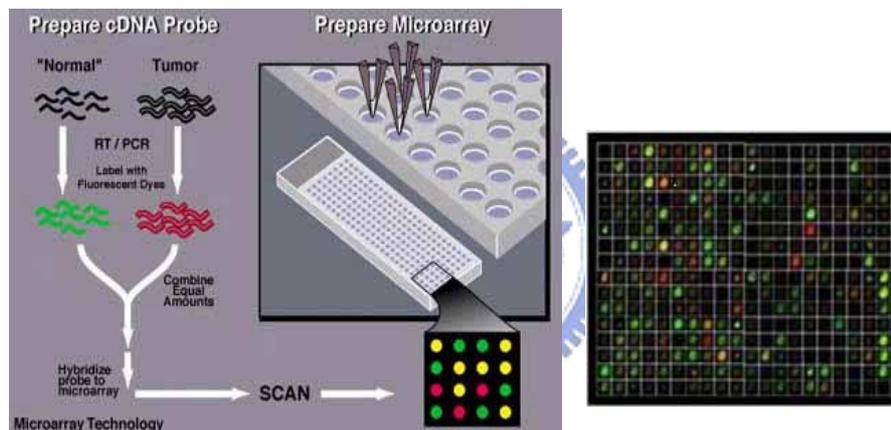


圖 1.1 生物晶片之探針陣列及成品^[34]

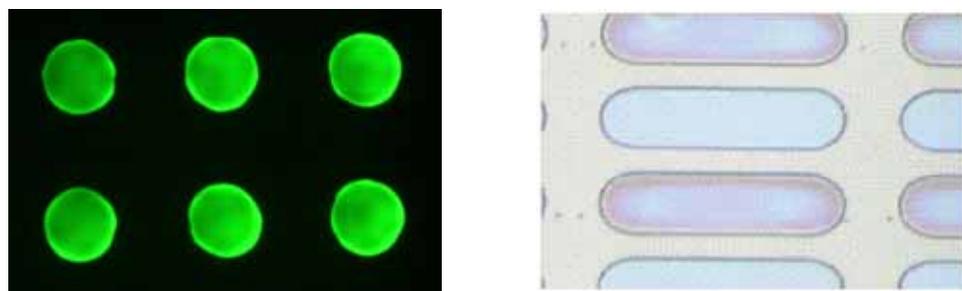
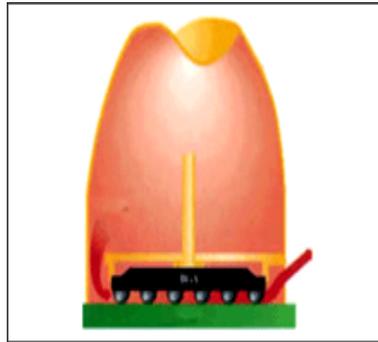


圖 1.2 全彩 PLED 成品圖(2 種像素)^[35]



AHTECH LTS AHTECH LTS
AHTECH LEADING TECHNOLOGY SYSTEM

圖 1.3 錫球成長的專利噴嘴^[36]

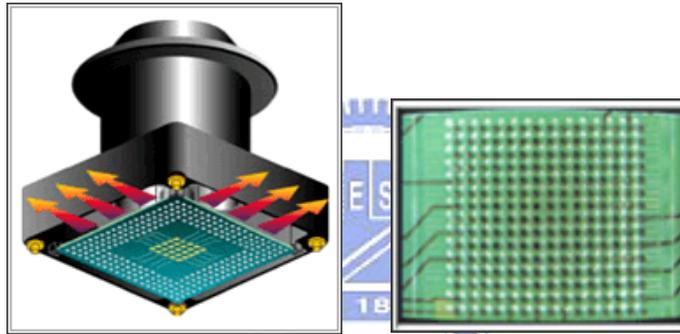


圖 1.4 電子構裝中的錫球成長及成品^[37]

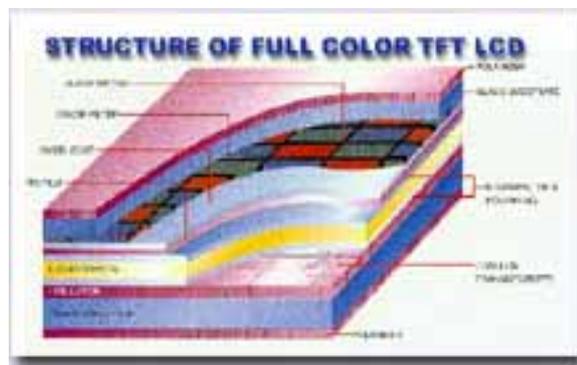


圖 1.5 液晶顯示器(LCD)^[38]

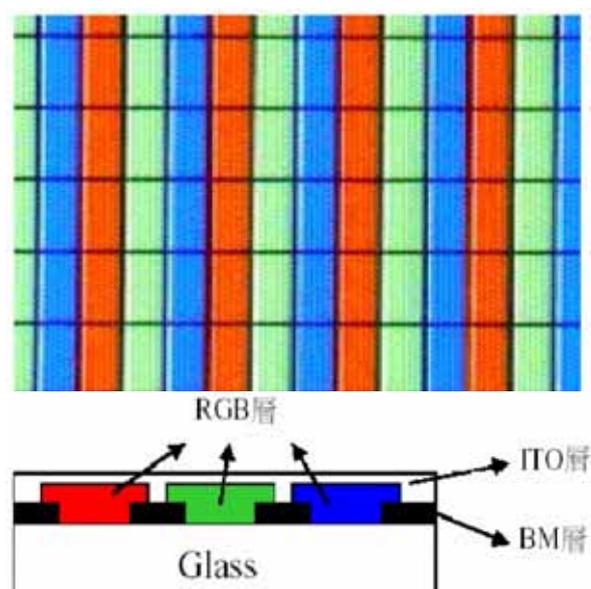
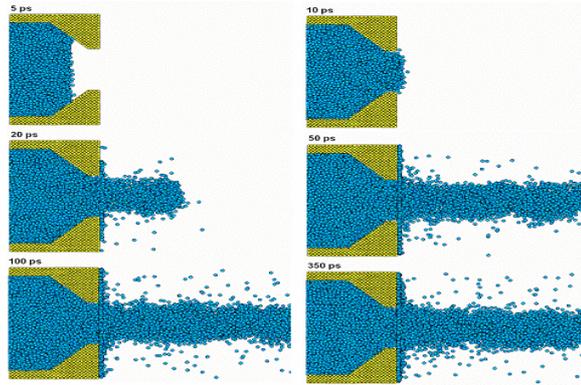


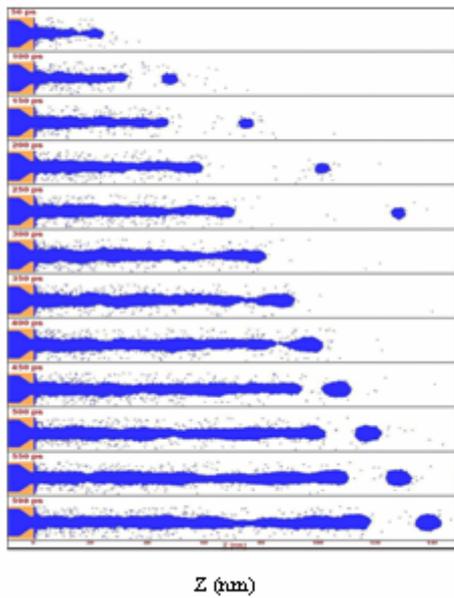
圖 1.6 TFT-LCD 的彩色濾光片^[39]

然而，分子動力學最大的限制在於電腦的運算能力，當處理的系統分子數目過於龐大時，所需的模擬時間將會過久，而浪費大量的時間等待結果，不符何其模擬的初衷，因此過往一直未能擴大分子動力學的應用領域。而近十年來因個人電腦效能快速提升、記憶體容量一再擴充，使得分子動力模擬奈米尺度行為已成為可行之範圍。

國立清華大學的 CAE 實驗室，張榮語教授近年來所指導的學生全力研究分子動力學，成果如圖 1.7~圖 1.22，帶領國內利用分子動力學進行模擬的研究。



CAE實驗室



文獻

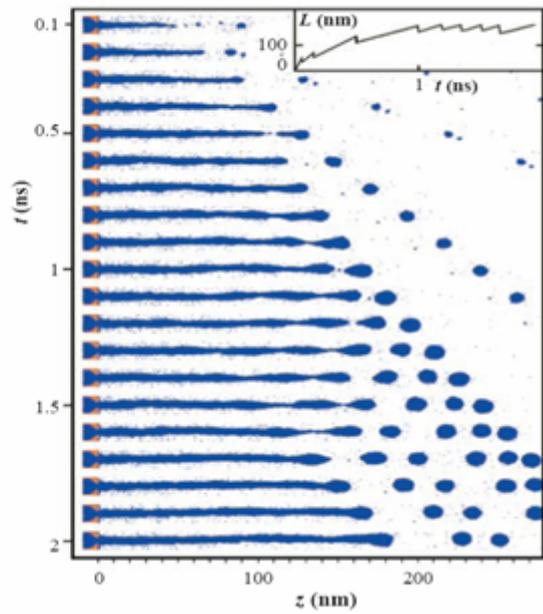


圖 1.7 噴流模擬^[42]

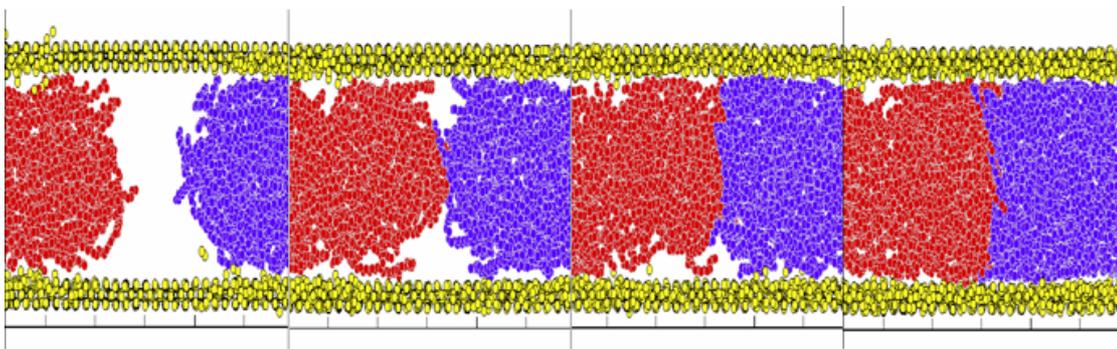


圖 1.8 縫合線模擬排向行為^[43]

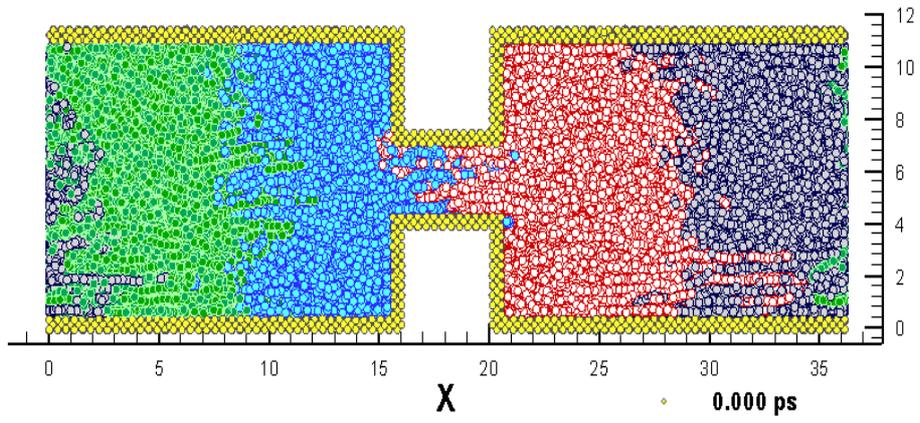


圖 1.9 高分子流場分析模擬^[44]

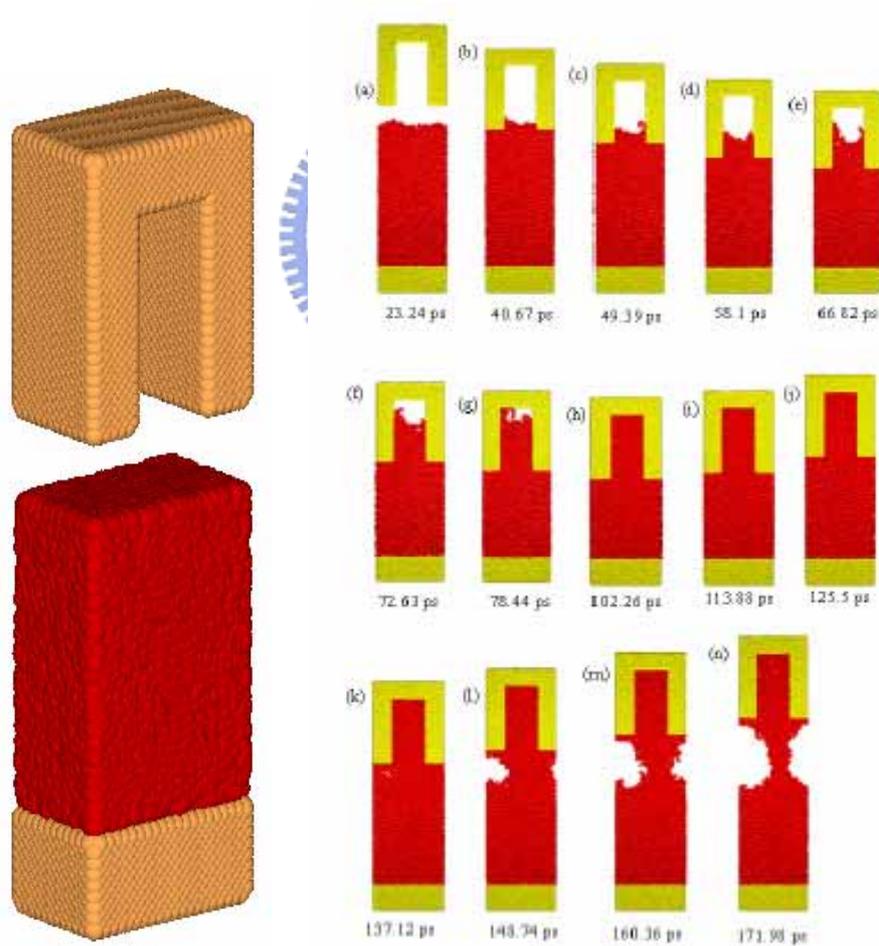


圖 1.10 高分子壓印模擬^[45]

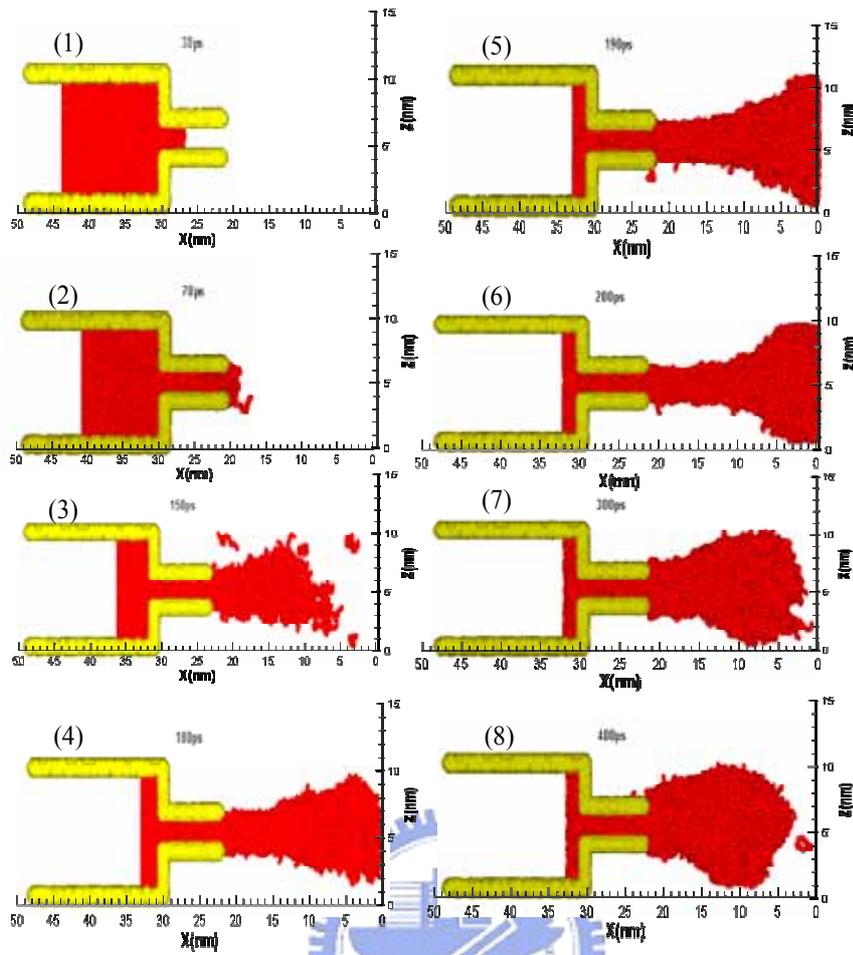


圖 1.11 高分子噴出模擬^[46]

1.2 流體微觀理論

本研究模擬奈米尺度噴流行為中的流體，選擇的流體是純水，所以先分析了解流體於模擬時，分為哪些類型，主要被分為兩大類型，分別為：

1. 分子流場模型(微觀):以分子為基本單位,根據分子間的交互作用及能量關係來分析流體之行為,藉由直接測量和統計平均來求取流場之性質。
2. 連續流場模型(巨觀):以質量、能量、動量等守恆定律發展出的

連續方程式，如 Navier-Stokes 方程式、Euler 方程式等，將流場視為連續體作計算。

因為巨觀時，做一些忽略的假設，而導致模擬現象不真實，而分子流場模型就能較真實的描述流場行為，總而言之，微觀流體行為有別於往常巨觀下的連續體，以往忽略的因素：如表面張力(Surface Tension)、凡得瓦爾力(Van Der Waals Forces)、靜電力(Electrostatic Force)、空間力(Steric Force)，與介面之間的現象如邊界滑動...等，將重新被考慮其效應。

所以初步研究，必須先將純水溶液在奈米尺度下的物性及流動行為，利用分子動力學(MD)理論分析透徹，所以接下來先介紹分子動力學理論。

1.3 分子動力學理論



當研究與應用的尺度隨著科技的進步而逐漸縮小時，過去適用於巨觀模擬分析的連續方程式，因為其忽略許多微小尺度所存在的效應，使得適用範圍將逐漸不足以涵蓋現今發展的奈米科技技術，因此，以分子觀點出發的分子行為模擬就成為一項重要的分析方法。

1.3.1 分子動力學方法介紹

分子模擬的技術可以區分為兩種，一則是以統計隨機處理預測的蒙地卡羅(Monte Carlo, MC)，一則是根據牛頓運動定律預測的分子動力(Molecular Dynamics, MD)，也因為本質方法上的差異使其所適用的物理行為也不盡相同。

蒙地卡羅分子模擬(MC)方法是採用隨機亂數的方式，因此無法真實模擬物質的動態現象，大多數被使用在計算物質靜態平衡或穩定狀態的性質探討，相較於分子動力模擬具有較快速找到穩態結構的優點；相反的，分子動力模擬所需耗費的時間雖然較長，但是可以真實模擬分子的動態行為，提供流動分子的完整行為描述，藉此可用來了解流體在奈米尺度下的流動行為。

分子動力學的理论是將分子視為一個質點，藉由計算分子間受力的情形進而模擬出分子運動軌跡的科學，可用來模擬真實狀態的分子行為並且藉此來求得系統的各种特殊性質；分子間的作用力計算方式採用古典力學(牛頓運動定律)的物理行為。

分子動力學最早被提出來約在 50 年代，由於分子動力學模擬需要龐大的計算量，而當時提出此理論的年代背景中，並不具有足夠運算速率的電腦來進行此研究，僅能模擬簡單而少量的系統行為，近十年來由於電腦科技快速蓬勃的發展，其處理資料量和運算速率遠遠勝於從前，分子動力學技術因而又逐漸受到重視成為許多科學家的焦點。

1.3.2 分子動力學模擬之優點

分子動力學最大的優點在於模擬的單元為奈米級尺寸的分 子，可精準的探討分子間交互作用的行為。然而研究實驗所能控制的精度還未達分子級的程度，對於此極微小的研究仍有很大的困難。

即便觀測實驗成果，雖然目前已有不少測量的儀器設備，如：原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope ,AFM)、掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy ,SEM)或穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy ,TEM)等，但除了儀器價格昂貴(百

萬~千萬)外，在量測上也有相當多的限制，且仍無法觀測奈米尺度的動態行為。

此外奈米材料的製作和控制仍有許多困難，假使能利用分子動力學進行模擬分析，不單系統參數控制簡單，就連現象觀測也都能藉由電腦繪圖而容易了解，除此之外，對於某些超乎常態的高溫、高壓也都能輕易的進行假設分析探討，除了省時、省力外，也能有效節省實驗的成本。

1.3.3 分子動力學目前之應用

分子動力學模擬在除了被使用在探討分子、原子的材料性質或結構物性外，在近年來也開始被使用在微小特殊元件的探討研究上。

在目前分子動力學使用的最多且最成熟的，是在於分子生物上的探討，例如:蛋白質結構分析、DNA 基因片段、生物酵素反應機制等，可以藉由分子動力學模擬瞭解其結構形成與反應物性，藉此來研究反應機制與探討反應條件之影響。再加上近年來熱門的奈米材料也可藉由分子動力學模擬來預測其形成之結構與條件，藉以幫助一些現象的探討，如:奈米碳管、碳球(C₆₀)之形成、微奈米流道行為或微結構電子顯微鏡等，不只使得微奈米尺度的研究更便於瞭解，更可提供一個具體的行為過程來進行分析。在過去十年來，分子動力學也經常被使用在許多巨觀現象的研究，諸如:破壞力學、相變化行為、擴散現象、滲透現象、雷射激發，或一些材料性質、熱力參數的探討，可以幫助現象的細部結構研究，並可透過模擬來找尋適當的參數條件。

1-4 噴墨技術簡介

噴墨列印技術依照所使用的技術不同，其設計也相當多樣化，且

都有相當廣泛的應用潛力，圖 1-12 即為依不同技術所做的分類。一般來說主要可分為連續式 (Continuous) 和供需式 (Drop-On Demand, DOD) 兩種方式。

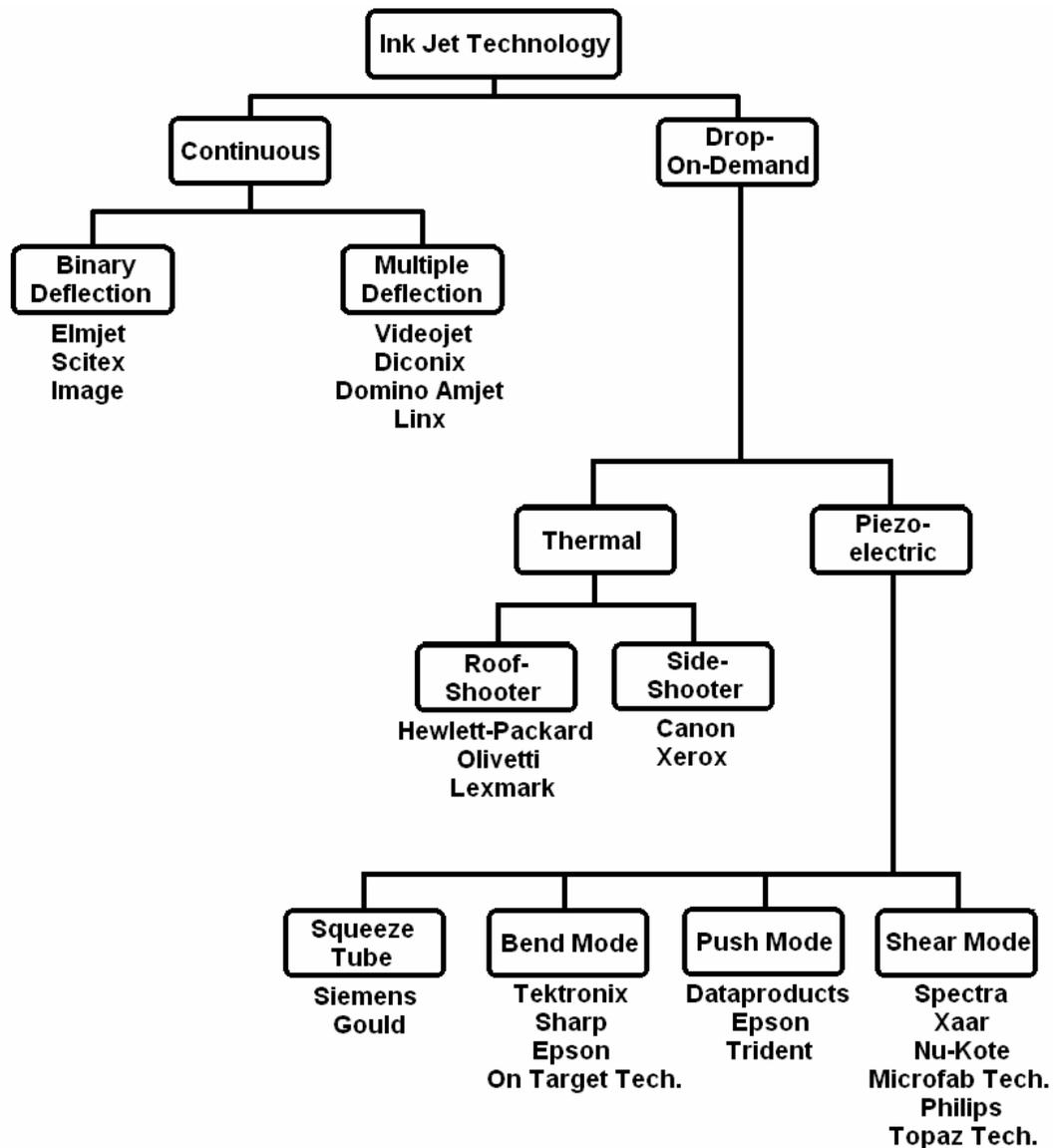


圖 1.12 噴墨列印技術

連續式主要是利用墨水源連續產生墨滴，接著經過電場使得墨滴帶有電荷，再藉由靜電或電磁方式使得墨滴上下偏向，將所要使用的

墨滴偏向列印的基材上，而不用墨滴則偏向集墨管回收；依照偏向方法的不同，可以分為位元偏向式 (Binary Deflection) 和多重偏向式 (Multiple Deflection)，分別如圖 1-13 和圖 1-14 所示。其中兩者的優點皆為列印速度快且適用的化學藥品多；缺點為初始系統貴、解析度低，且只適用低黏度墨水，這一類的應用主要是戶外的大型海報。

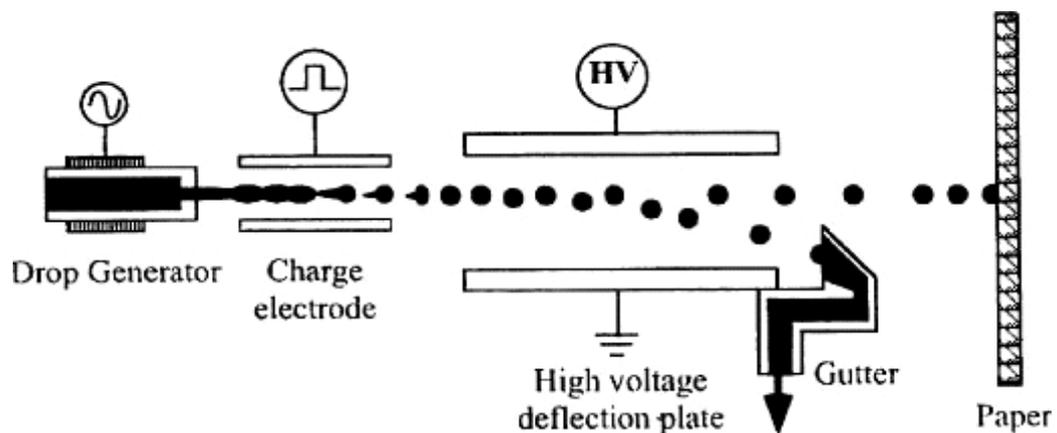


圖 1.13 連續式：位元偏向式

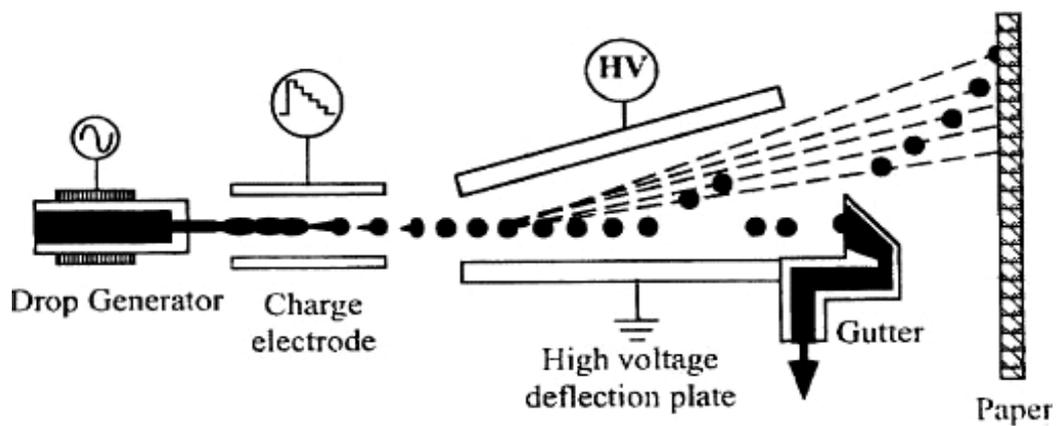


圖 1.14 連續式：多重偏向式

目前最廣泛使用的噴墨列印技術為供需式，而其中熱泡式

(Thermal Bubble) 和壓電式 (Piezoelectric) 為市場上的主流。熱泡式是利用加熱噴嘴內部的薄膜電阻而產生高溫，使得墨水瞬間沸騰形成氣泡，再藉由壓力上升產生的力量，將墨水由噴嘴噴出；熱泡式之優點為設計簡單、價格便宜及速度快，缺點則是受熱應力的作用，噴墨頭容易損耗。熱泡式主要可分為頂噴型 (Roof-Shooter) 和側噴型 (Side-Shooter)，如圖 1-15 及圖 1-16 所示。

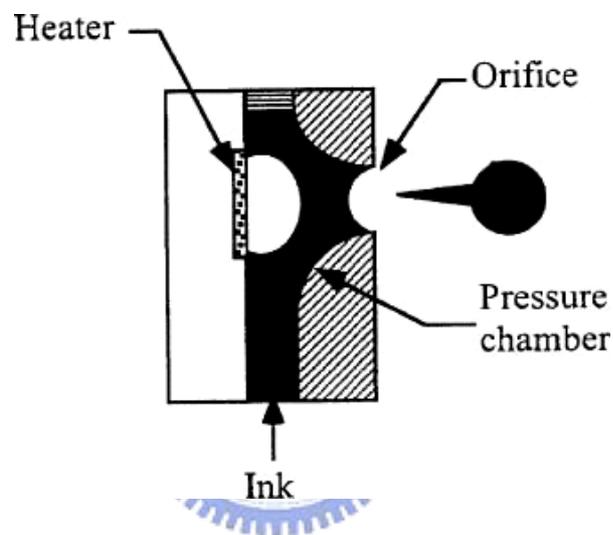


圖 1.15 熱泡式：頂噴型

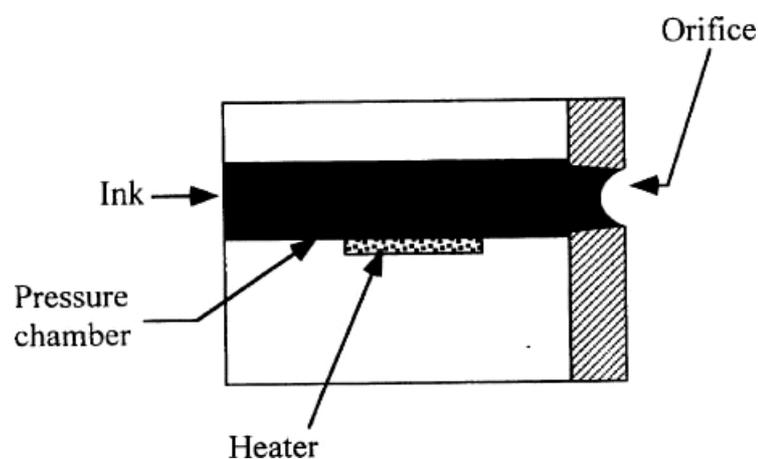


圖 1.16 熱泡式：側噴型^[2]

壓電式噴墨技術是利用壓電材料（Piezoelectric Material）施加電壓後會產生形變，進而推擠噴嘴內墨水產生高壓而將墨滴噴出；優點為無熱應力反覆作用因此不易損壞、墨滴大小容易控制，缺點為製造技術困難且昂貴。依不同壓電產生的形變機制，壓電式又可分為收縮管型（Squeeze Tube Mode）、彎曲型（Bend Mode）、推擠型（Push Mode）及剪切型（Shear Mode），分別如圖 1-17、圖 1-18、圖 1-19 及圖 1-20 所示。

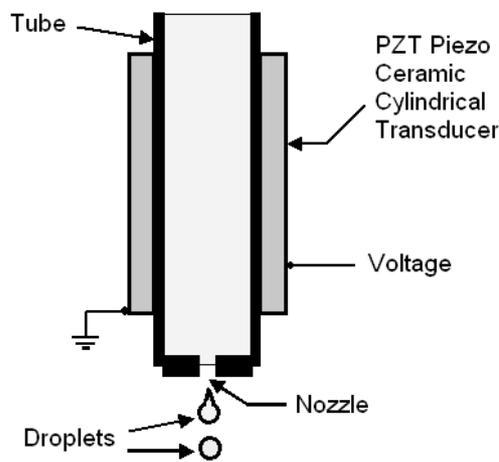


圖 1.17 壓電式：收縮管型

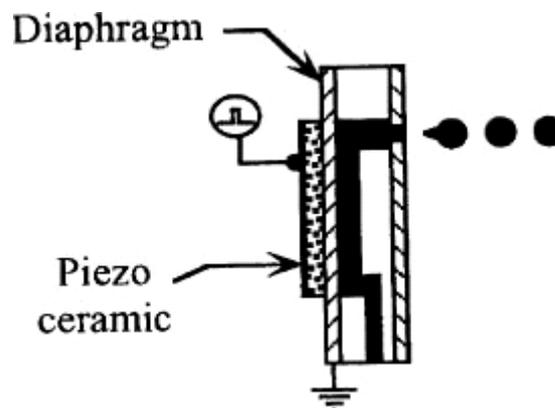


圖 1.18 壓電式：彎曲型

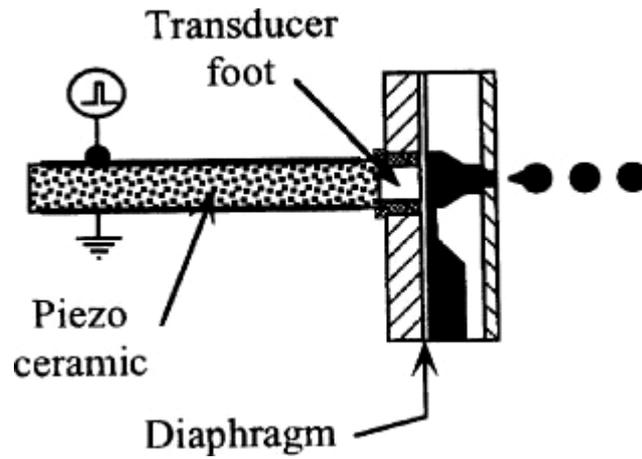


圖 1.19 壓電式：推擠型

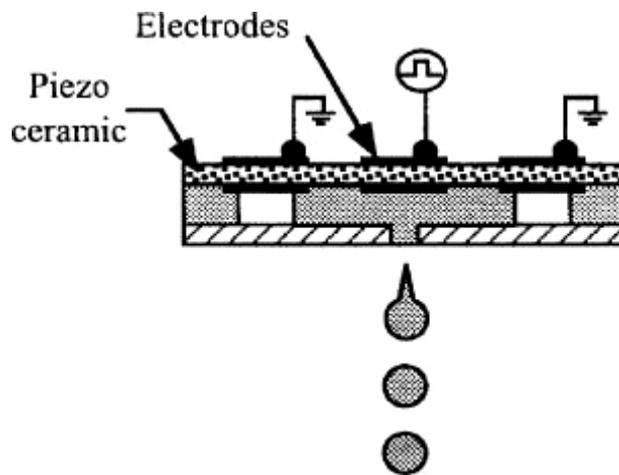


圖 1.20 壓電式：剪切型

1-5 水勢能簡介

介紹水分子勢能模型，水分子為最常使用的溶劑，因此也發展的最早，目前使用在水分子的勢能函式相當繁多，依水分子模型種類如圖 1.21，可以被區分為四大類，分別為：

a. 五點水分子勢能(5-site Water Model)

BNS potential(1972)、ST2 potential (1974)

b. 四點水分子勢能(4-site Water Model)

TIP4P potential(1983)

c. 三點水分子勢能(3-site Water Model)

SPC potential(1981)、SPC/E potential (1987)

d. Fitting to ab initio Water Model

MCY potential (1976)、CC potential (1984)

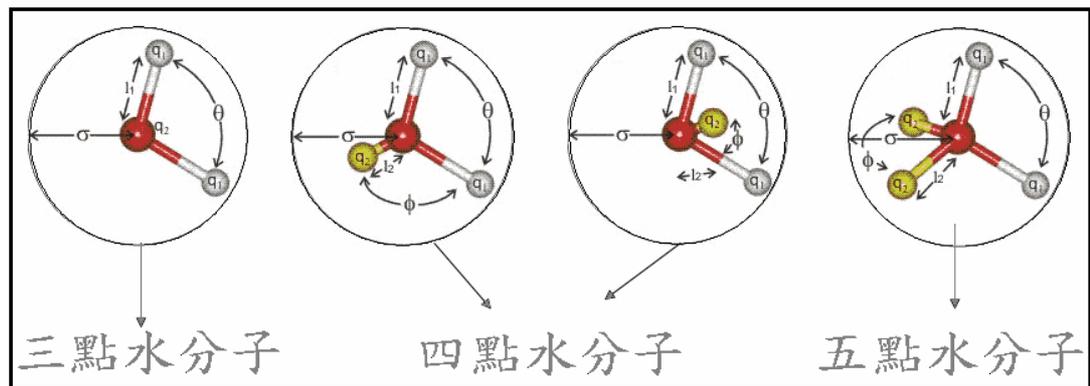


圖 1.21 水分子模型種類^[40]

由於水分子勢能模型種類相當繁多，發展上也各有優缺點，在過去文獻中有許多水勢能的相關比較，一般而言，SPC、TIP4P 水勢能模型是較經常被使用的水勢能模型，由於這兩種模擬方法較為容易，而模擬出的相關性質也都與實際數值相接近。

一、TIP4P potential

TIP4P potential 為 The transferable Intermolecular Potential function 4 Particles 的簡稱，其模型的形狀如圖 1.22 所示。

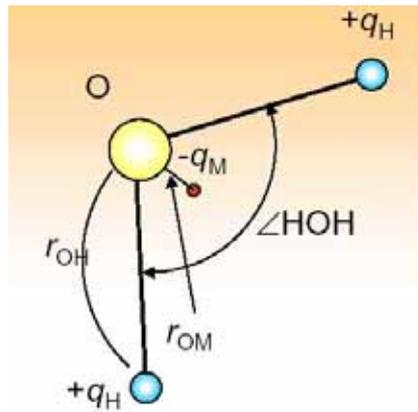


圖 1.22 TIP4P 水分子模型示意圖

除了氫原子和氧原子外，在質心部位增加了一個帶電點帶有負電荷，並且將氧原子的電荷省略，最重要的假設為此水分子勢能模型將氫氧的鍵距以及鍵角都加以固定，故此水分子並不會有鍵角的變化和鍵長的拉伸，以如此來代表整個水分子的勢能行為，也因此有計算上較快速的優點，其勢能函式如下所示：

$$U(r_{ij}) = \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + \sum_{\mu} \sum_{\nu} \left(\frac{q_{\mu} q_{\nu} e^2}{r_{\mu\nu}} \right) \quad (1-1)$$

所使用的參數如表1.1。

表 1.1 TIP4P 水分子勢能參數

TIP4P	參數值
$r_{OH}(\text{nm})$	0.09572
$r_{OM}(\text{nm})$	0.015
$\angle \text{HOH}(\text{°})$	104.52
$A_{ij}(\text{kcal/mol})\text{Å}^{12}$	6×10^5
$C_{ij}(\text{kcal/mol})\text{Å}^6$	610
$q_H(\text{C})$	0.52e
$q_M(\text{C})$	-1.04e

二、SPC/E potential

為三點式水分子勢能之一，由Berendsen等人於1981年所提出來的勢能函式，所使用的水分子勢能模型是以三個原子的點位置來進行模擬，其勢能形狀如圖1.23。

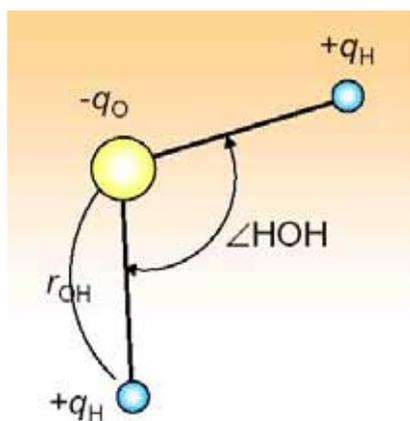


圖 1.23 SPC/E 分子模型圖

三個點分別為帶正電的兩個氫原子和帶負電的氧原子，其勢能函式如(1-2)所示：

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{\mu} \sum_{\nu} \left(\frac{q_{\mu} q_{\nu} e^2}{r_{\mu\nu}} \right) \quad (1-2)$$

與先前的勢能函式是相同的，只在於分子的帶電量以及每個分子相互間的位置和參數的改變，其參數如表 1.2。

表 1.2 SPC/E 水分子勢能參數

SPC/E	參數值
$r_{OH}(\text{nm})$	0.100
$\angle \text{HOH}(^{\circ})$	109.47
$\sigma (\text{nm})$	0.3166
$\epsilon \times 10^{-21} (\text{J})$	1.0797
$q_H(\text{C})$	0.4238 e
$q_O(\text{C})$	-0.8476 e

第二章、噴流文獻回顧

液體噴流 (Liquid Jet) 的研究已有相當的歷史，並且在很早就已經證實可藉由適當的控制，讓噴流斷裂 (Breakup) 產生液滴。早期由 Lord Rayleigh 提出線性理論 (Linear Theory)，他假設一無限長，起始為靜止，不考慮黏度和周圍氣體影響，且為不可壓縮的液體噴流，當給予一軸對稱的擾動後，半徑隨著表面張力(γ)之擾動的變化為

$$r = 1 + \kappa \exp(\alpha t - ikz) \quad (2-1)$$

而擾動的增長速率(α)為

$$\alpha = \left(\frac{\gamma}{\rho a^3} \right)^{1/2} \left[\frac{I_1(k)(1-k^2)k}{I_0(k)} \right]^{1/2} \quad (2-2)$$

其中 κ 為所給予的擾動， α 為擾動的增長速率， k 為波數， γ 為表面張力， ρ 為流體密度， a 為液柱的初始半徑。

其中長度和時間由初始半徑和 a/v_c 將其無因次化， v_c 為毛細波 (Capillary-Wave) 速度， $v_c = (\gamma/\rho a)^{1/2}$ ，由上可知，整個擾動是穩定或非穩定主要根據波數 $k < 1$ 或 $k > 1$ 而定，或者說 $\lambda/2a > \pi$ 或 $\lambda/2a < \pi$ (λ 為波長) 而定，而當波數等於 0.697 時，此時 α 為最大值；若波數小於 1，則由上述的分析可知，當 $\kappa \exp(\alpha t) = 1$ 時噴流將會斷裂。而 Rayleigh^[1] 在之後的研究發現，有時在主液滴和噴流間會有尾隨液滴 (Satellite Drop) 出現，並用線性理論去解釋，不過後來證明這種現象是屬於非線性的行為。

液滴生成現象相當的複雜，且液滴形成有時會伴隨著尾隨液滴的產生，因此開始有學者針對這種現象進行研究，所以有非線性的探討出現；例如 1968 年 Yuen^[2]和 1970 年 Nayfeh^[3]分別藉由理論推導來研究非線的影響；而在 1970 年 Goedde 和 Yuen^[4]由實驗來觀察非線性的影響，他們發現尾隨液滴會隨著波數的減少而增大，由圖中可看出。

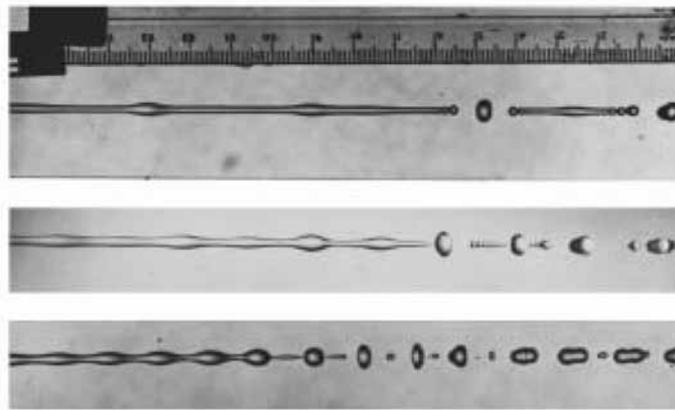


圖 2-1 不同頻率噴流情形

1971 年 Rutland 和 Jameson^[5]也由實驗觀察而得，尾隨液滴的大小的確隨著波數的減小而增大。

1977 年 Pimbley 和 Lee^[6]藉由實驗觀察尾隨液滴的形成，他們由實驗得知，連接液滴的絲狀液流（Ligament）的分離處，可能發生在前端、後端或前後端同時發生，絲狀液流可能是從下游處先分離，或為從上游處分離；另外生成的尾隨液滴可能會與鄰近的主液滴合併，如果絲狀液流同時在前後端分離，此時生成的尾隨液滴其速度與主液滴相同，因此不會有合併的情形發生；另外當振幅小的時候，尾隨液滴會與後方的液滴結合，而振幅大的時候則與前方液滴結合，而噴墨列印技術所希望的現象，即是尾隨液滴不與主液滴結合的情形。

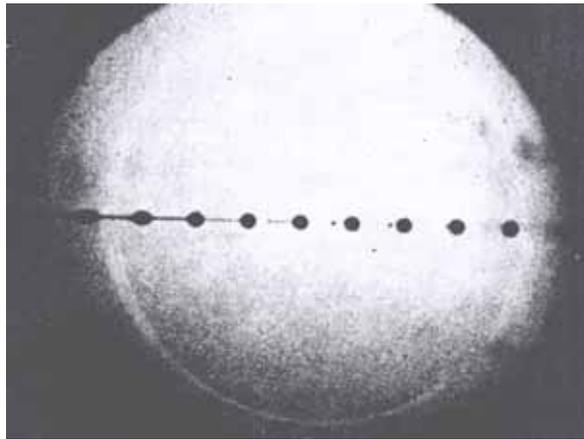


圖 2-2 尾隨液滴往前端合併

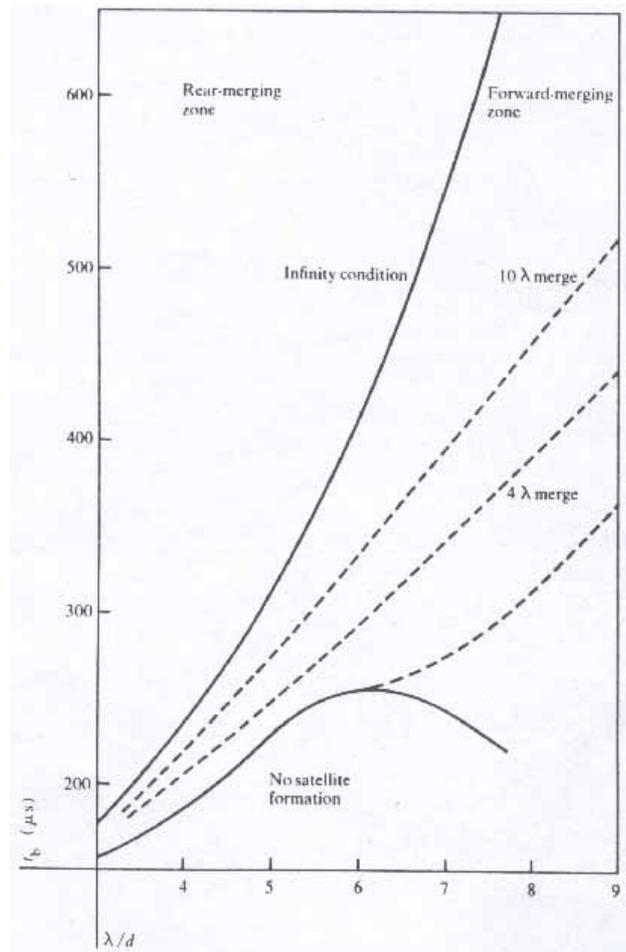


圖 2-3 液滴尾隨情況圖

在噴墨的模擬上，歷史如下：

1974 年 Lee^[7] 首先提出了無黏度的模型，用以描述液體噴流形成液滴(而在多年後，考慮黏度效應的模型才被提出，如 1994 年 Eggers 和 Dupont^[8])。

1981 年 Kyser^[9] 等人提出半經驗式的模型(DOD 噴流的型式)。

1982 年 Fromm^[10] 使用了軸對稱的 Navier-Stokes 分析。

1984 年 Fromm^[11] 說明了當雷諾數 (Reynolds Number) 和韋伯數 (Weber Number) 比值小時，操作條件必須使用較強的壓力。

1984 年 Bogy 和 Talke^[12] 利用實驗和模擬進行壓電式的研究，他們改變不同的凹槽 (Cavity) 長度，比較液滴的生成時間、速度等。

1985 年 Allen 等人^[13] 利用軸對稱方式計算氣泡成長和液滴的生成。

1992 年 Asai^[14] 利用三維的 Navier-Stokes 方程式模擬氣泡的增長和液滴射出的行為，並討論墨水的性質對液滴大小和速度的影響。

1998 年 Ho 等人^[15,16] 提出了新的設計概念來消除跟隨液滴，並增加液滴的射出頻率。

1999 年 Chen^[17] 等人，由模擬與實驗研究壓電式噴墨頭，討論壓力變化和液滴生成情形。

2002 年 Liou^[18] 等人結合 VOF (Volume of Fluid) 進行三維模擬，研究液滴形成及其界面變化；2002 年 Brünahl^[19] 等人進行壓電式剪切型驅動器 (Actuator) 的研究，討論不同條件對液滴的影響。

改善噴墨列印技術列印品質及速度，一直是我們追求的目標，因此對於縮小液滴體積，增加噴墨頭上的噴嘴數目，增加射出速率，降低尾隨液滴干擾問題等，皆有相當多的研究投入；然而當尺寸小至奈米尺度時，傳統連續力學的適用性是一個相當大的問號，而且在如此

小的尺度下，整個噴流所表現行為，可能與連續力學下有所差異，因此對於奈米噴流的研究，勢必改用其它方法進行。

利用分子模擬進行液體噴流的研究方面，分別如下：

1993 年 Koplek 與 Banavar^[20]進行界面斷離（Rupture）的研究，為他們研究液柱斷離形成液滴的過程圖，系統由一開始的液柱逐漸斷離，然後慢慢調整，最後成為圓球；他們改變不同的液柱半徑，並將液柱斷離的時間與線性理論做比較，得到了不錯的結果。

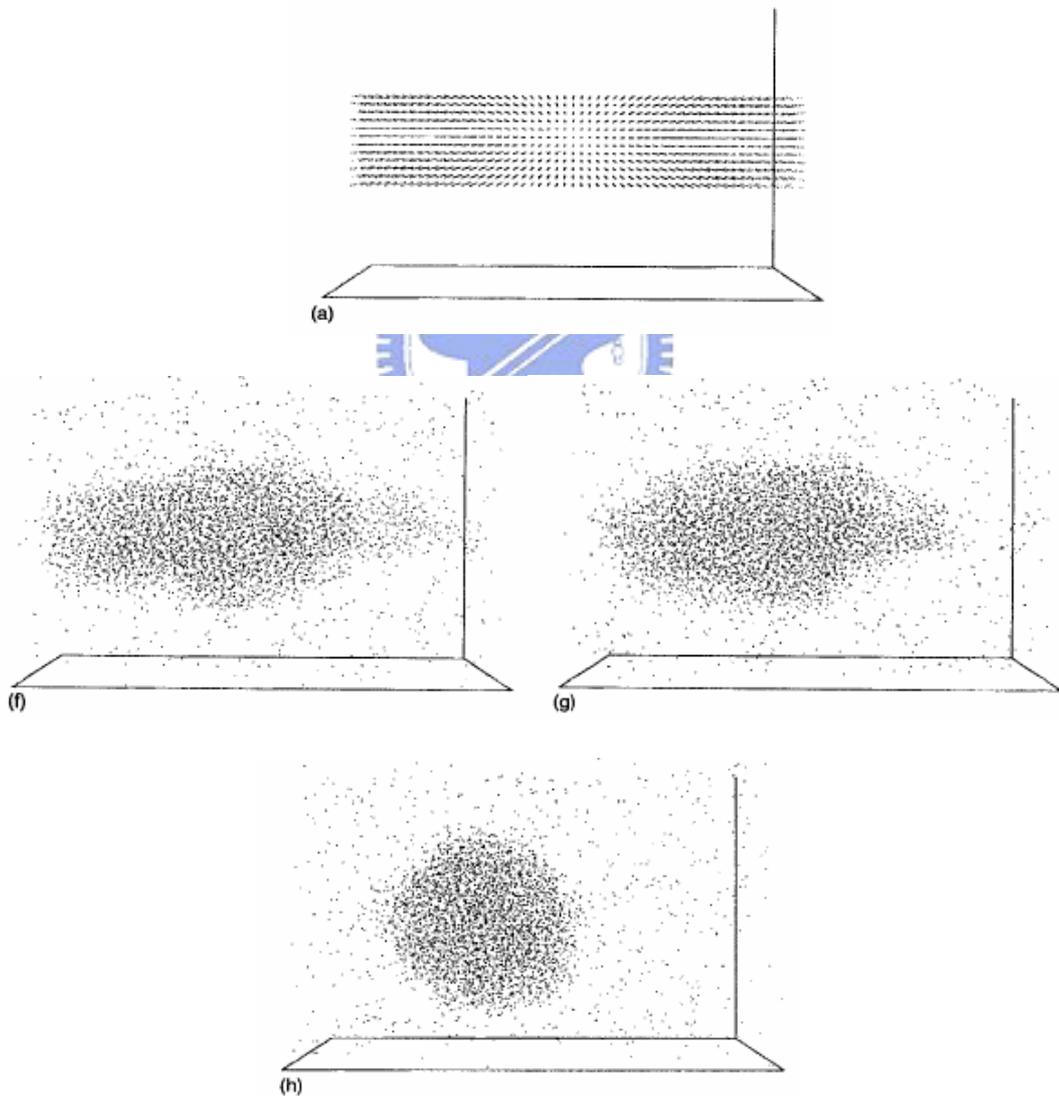


圖 2-4 液柱斷離過程圖（Koplek & Banavar）

1998 年 Kawano^[21]也進行了液柱在兩相斷離的研究，如圖 2.5，他加大了系統邊長與液柱半徑的比值，所生成的液滴顆數並不像 Koplík 與 Banavar 僅有單顆，而下圖所生成的顆數較多，這是因為上圖的液柱半徑較大；而 Kawano 也將結果與 Rayleigh 的線性理論相比較，且得到相當不錯的結果。

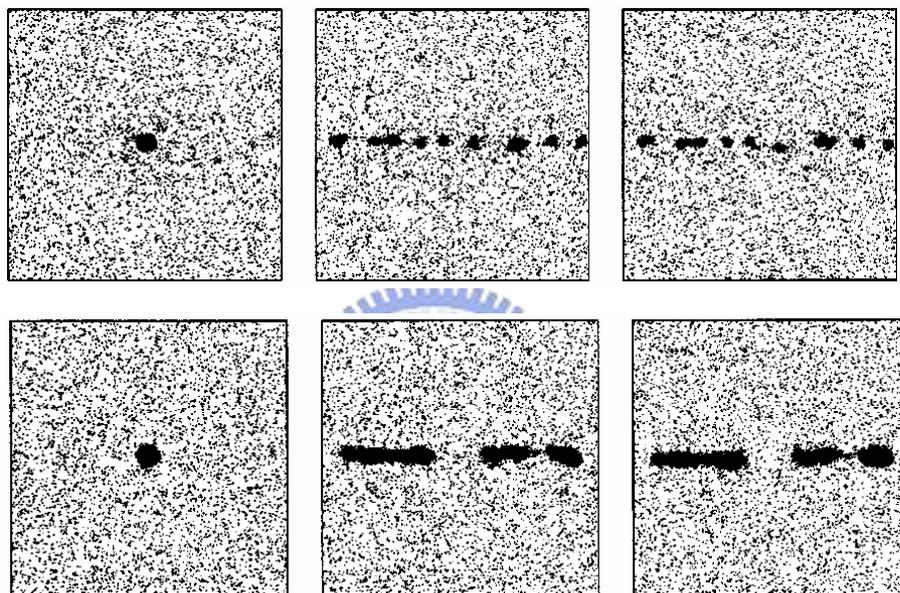


圖 2-5 液柱斷離過程圖 (Kawano)

2000 年 Moseler 和 Landman^[22]進行奈米噴流的研究，如圖 2.6、2.7，他們成功的模擬連續噴流現象，進而討論整個液流的形成、穩定性及分離的現象，並且利用連續力學的概念，將 LE (Lubrication Equation) 加上一修正項項成為 SLE (Stochastic Lubrication Equation)，且由所得的 SLE 與分子模擬比較，得到與分子模擬相當吻合的結果。Landman 等人所模擬的奈米噴流情形，這是考慮分子與噴嘴有潤溼 (Wetting) 現象，由圖中可看出液柱及液滴皆出現非對稱情形，且伴隨著蒸發的分子；而在傳統連續力學模擬中，一般常見的

方式是將 Navier-Stokes 方程式簡化成一維軸對稱，因此在噴流過程中有些現象無法忠實的呈現，雖然有人採用三維的模擬方式，可有效的描述非對稱情況，但是當尺度小至奈米級時，對於分子間作用力所產生的現象，仍然無法用巨觀的 Navier-Stokes 方程式來描述，在液滴形成前，在液流頸部 (Neck) MD 是呈現雙錐形，利用連續力學的 LE 所得到的結果呈現細長的液流，SLE 模擬所得到的結果則與 MD 相當穩合。

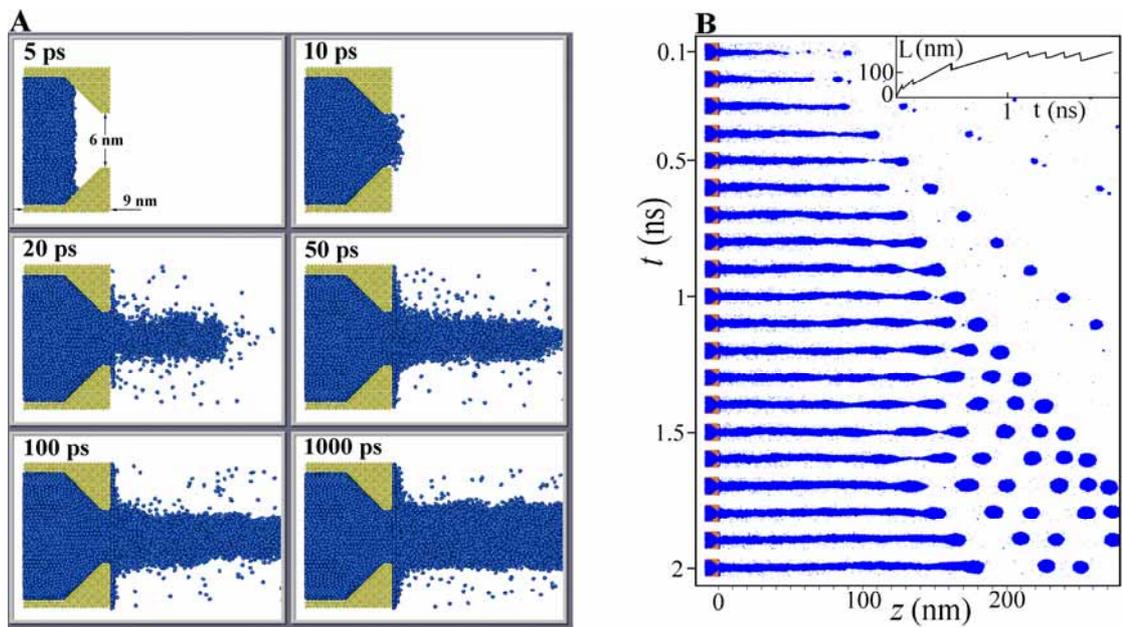


FIG 1

圖 2-6 奈米噴流過程圖

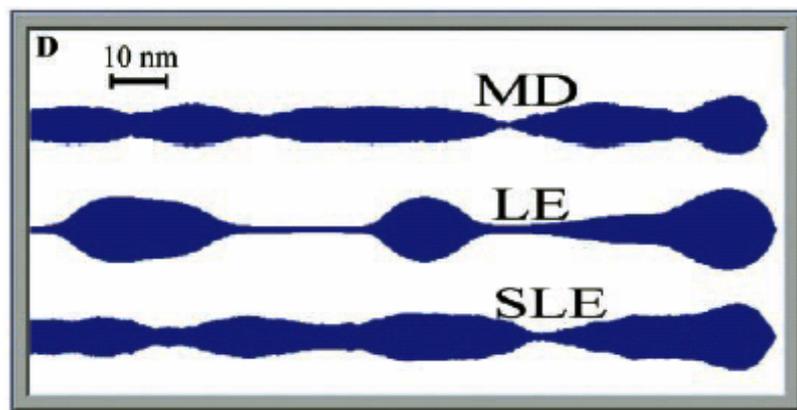


圖 2-7 液體噴流預測情形

2001 年 Goto^[23] 等人經由實驗與模擬進行研究，他們主要是利用雷射熔射法 (Laser Ablation)，將一種有機分子注入另一種有機分子表面，如何成功的將分子射出，如圖 2.8、2.9。

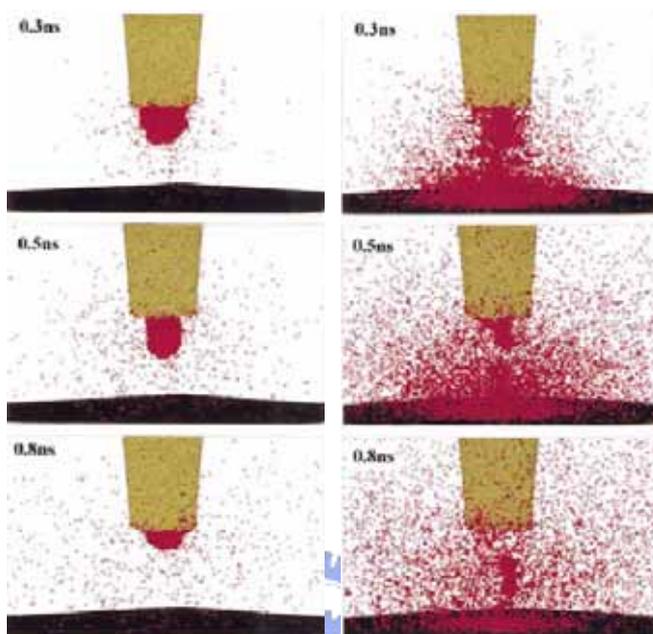


圖 2-8 雷射熔射法情況一

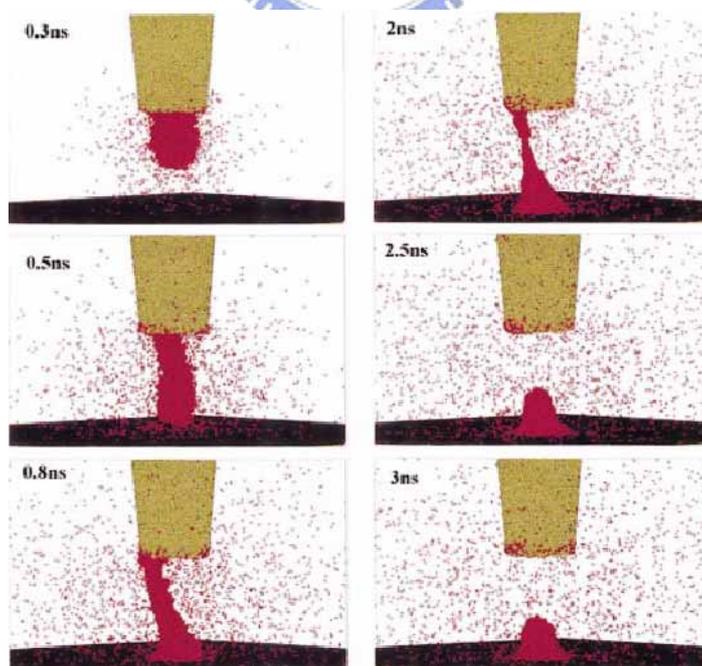


圖 2-9 雷射熔射法情況二

而在奈米噴流的實驗上，Voigt^[24~27]等人做了一系列的研究，他們由製作的奈米噴嘴，進行不同條件的奈米級蝕刻研究，他們發現，當基板與噴嘴的距離小於噴嘴的半徑時，蝕刻的寬度會趨近於噴嘴的直徑，亦即可產生約 100 nm 的高解析度；而因為單一噴嘴蝕刻速度太慢，所以為了克服這個問題，他們同時也發展了奈米噴嘴陣列，如圖 2.10。

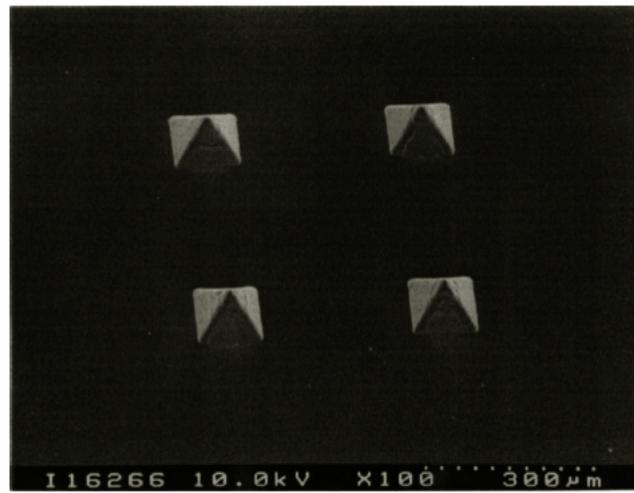


圖 2-10 奈米噴嘴陣列

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

奈米噴流的應用相當的廣泛，而當小至奈米級時，利用噴流的特性，可對 MEMS 或 NEMS 的設備進行偵測和修補，或者製造精細的奈米結構，例如 EUV (Extreme Ultraviolet) 光罩，如圖 2.11，另外也可對表面進行平坦化，此有助微光學元件的製作，而對於生物細胞或分子，也有其相當的應用，所以對於奈米噴流的研究，將有助於未來在各領域的發展。

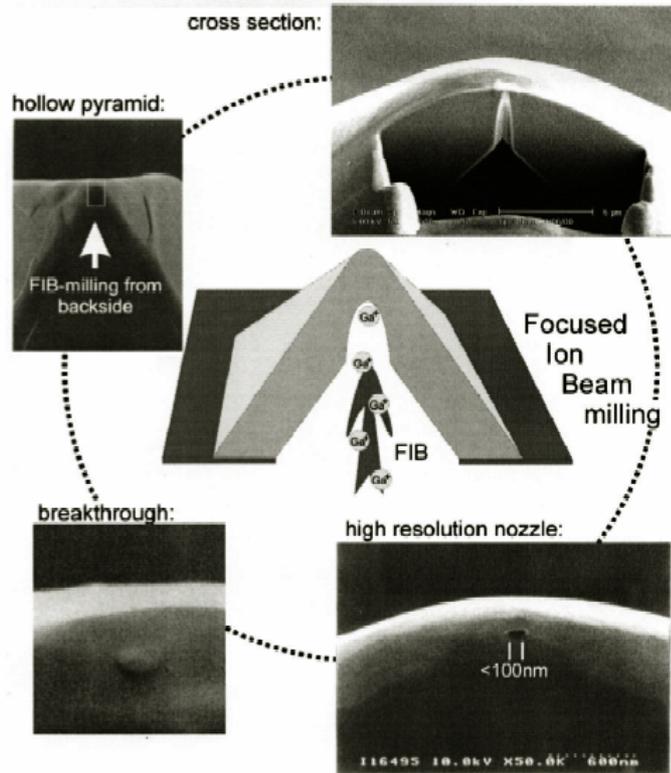


圖 2-11 奈米噴嘴的製造

2002 年 Tanner^[30] 模擬 C_{30} 的同分異構物在奈米尺度下剪切流場 (Shear Flow) 中的行為，如圖 2.12。研究發現高分子之黏度與其支鏈程度、第一正向應力有關，且在同一外加剪切應力下，支鏈越少的高分子的滑動(Slip)程度越大。

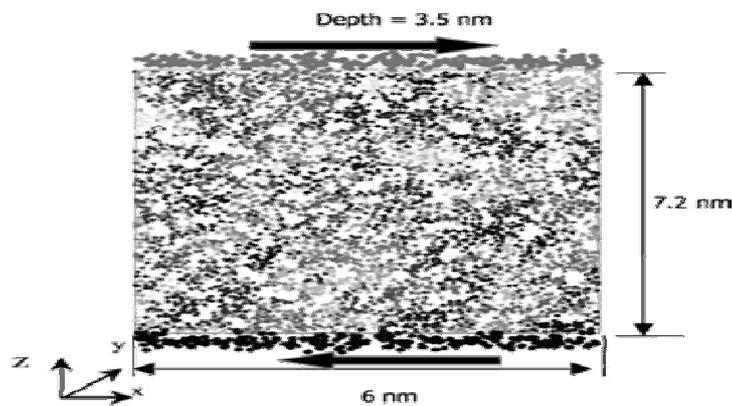


圖 2.12 剪切流場示意圖

2003年Xi-Jun Fan^[31]利用分子動力研究奈米尺度下較複雜系統之孔道流動，同時也利用有限元素法來做分析，如圖2.13。結果以分子動力學模擬的結果會有渦流(Vortex)現象產生，並且在收縮管處有明顯的滑動現象，但是以有限元素法模擬的結果則為無渦流的蠕流(Creeping flow)。

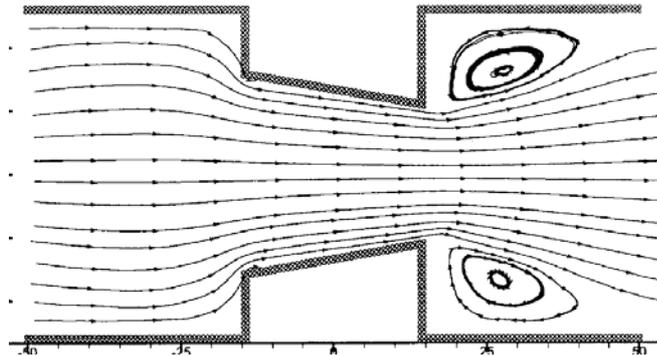


圖 2.13 收縮管流之模擬

2004年Te-Hua Fang^[32]等人研究氬(Ar)在奈米噴流過程中孔洞及溫度造成的影響，如圖2.14、2.15。根據分析，噴出的原子在溫度上升時分布的更平均。當溫度下降，原子更輕易的集中在中間區域，當奈米噴流孔洞更大時，噴出原子的量增加且更集中在中間區域，壓力分布的現象可用分子動力學模擬得知。

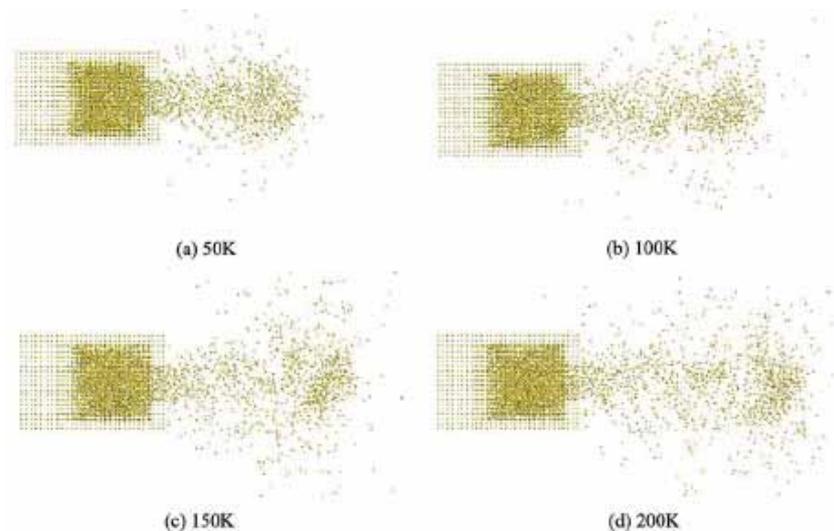


圖 2.14 相同孔徑不同溫度之噴流

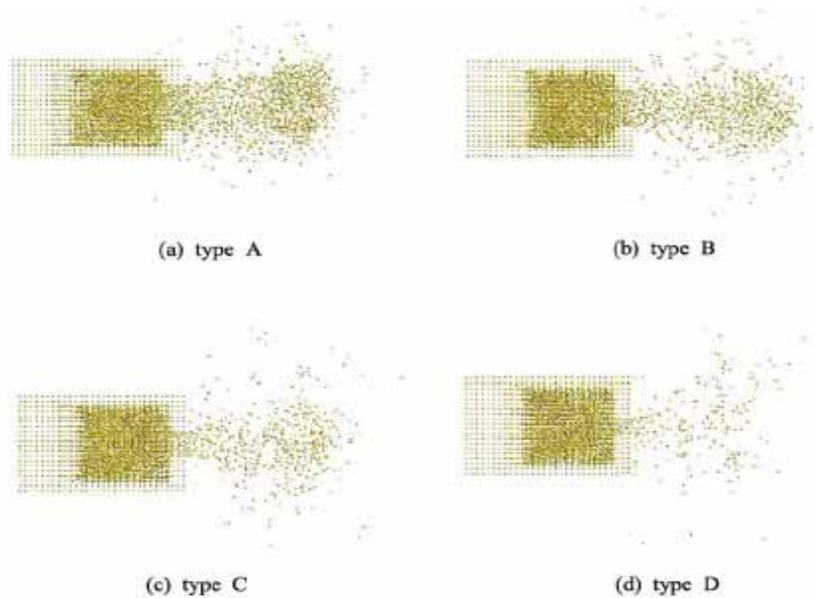


圖 2.15 相同溫度不同管徑之噴流

另外分子動力學的發展史與電腦的發展史息息相關，Metropolis 在 1953 年第一個在 MANIAC 電腦上以蒙地卡羅法(MC)來模擬液體。而後 Alder 和 Wainwright^[20] 在 1957 年提出硬球(Hard Sphere)碰撞理論來模擬分子間的交互作用，為分子動力模擬(MD)的開端。

1964 年，Rahman^[21] 第一個應用真實的勢能模型來模擬液態氬(Ar)。很快的在 1968 年 Berne^[22] 等人已經能模擬雙原子分子的行為，而後 1974 年 Rahman 和 Stillinger^[23] 完成水分子的模擬，如圖 2.16。然而當分子動力學架構完備，往後的進展更是快速。在 1977 年，McCammon^[24] 第一個完成模擬蛋白質的研究。之後分子動力學更廣泛應用於各個領域之中。如蛋白質摺疊、DNA 結構、高分子物性、材料性質... 等等。

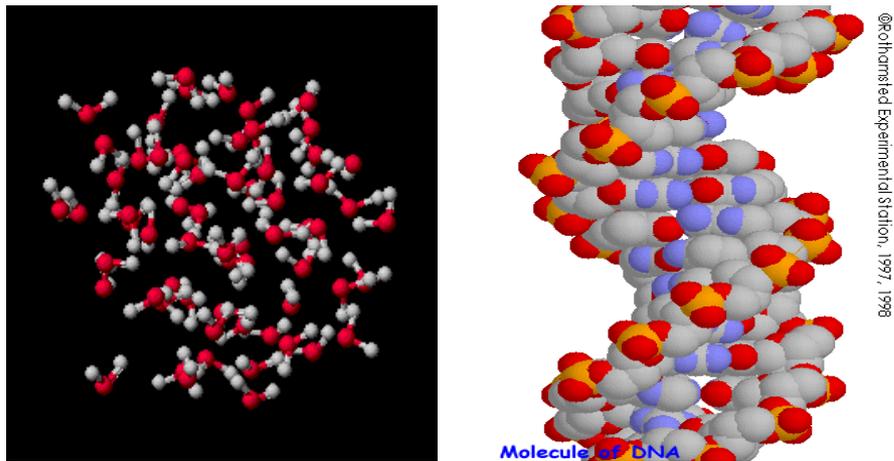


圖 2.16 水分子與 DNA 的模擬

2002年，Masakazu Matsumoto、Shinji Saito 、 Iwao Ohmine^[41]

應用真實的勢能模型來模擬液態水分子的結冰模擬，如圖2.17。

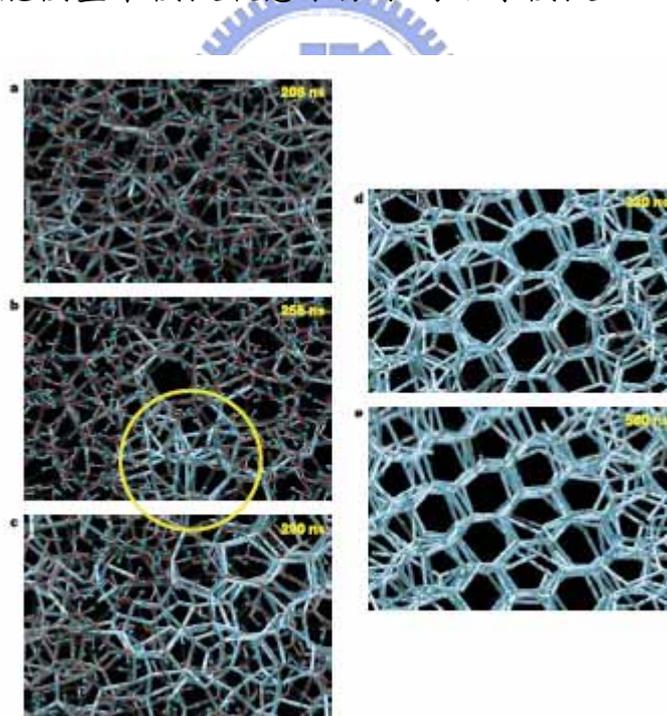


圖 2.17 水分子結冰模擬^[41]

2006 年清華大學林俊儀^[50]以分子動力學模擬奈米壓印製程 (Nano imprinting)。圖 2.25 顯示高分子在壓印加工時，最大壓力及最大剪切應力出現在模具轉角處。

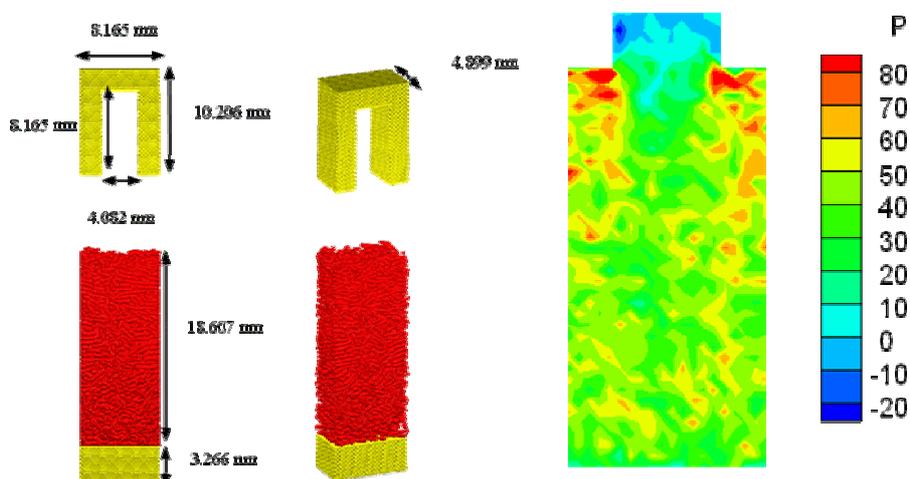


圖 2.18 奈米壓印製程模擬^[50]

2006 年交通大學曾煥鋁^{[51][47]}以分子動力學模擬奈米尺度下高分子之擠出流場(Extrusion Flow)。圖 2.19 顯示擠出過程中有模口膨脹之現象產生。

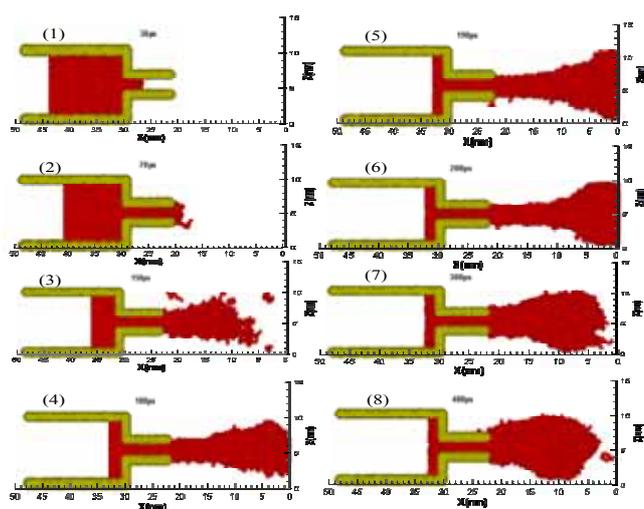


圖 2.19 奈米擠出流場模擬^{[47][51]}

2006 年清華大學戴啟夫^[49]以分子動力學模擬奈米尺度下固態之聚乙烯高分子受到兩側牆面的剪切而產生的碎裂情形。圖 2.20 之虛線為初始狀態的速度分佈，實線為經過一段時間後的速度分佈。

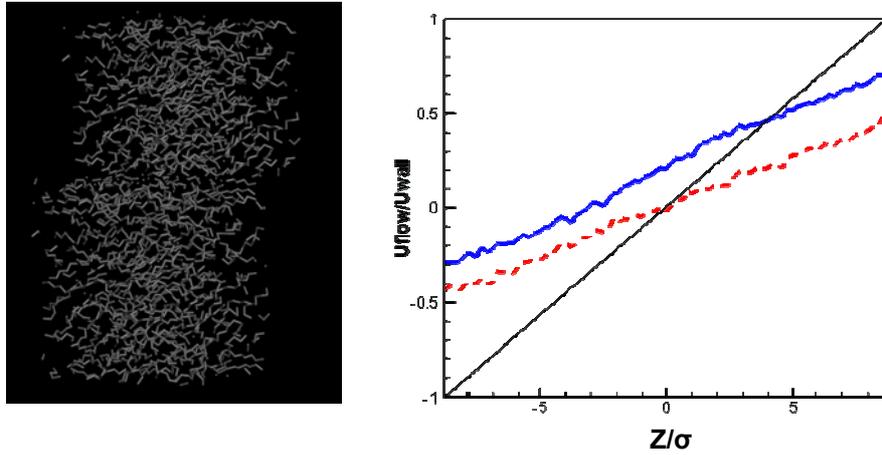


圖 2.20 奈米固態薄膜受剪切力碎裂之模擬^[49]

圖 2-21^[52]為以分子動力學模擬高分子在剪切流場中的行為，在得出分子鏈的基本相關數據後，代入性質方程式後得到相關連續力學性質，例如：黏度、彈性係數、彈性模組等，並探討在剪切流道中的現象。

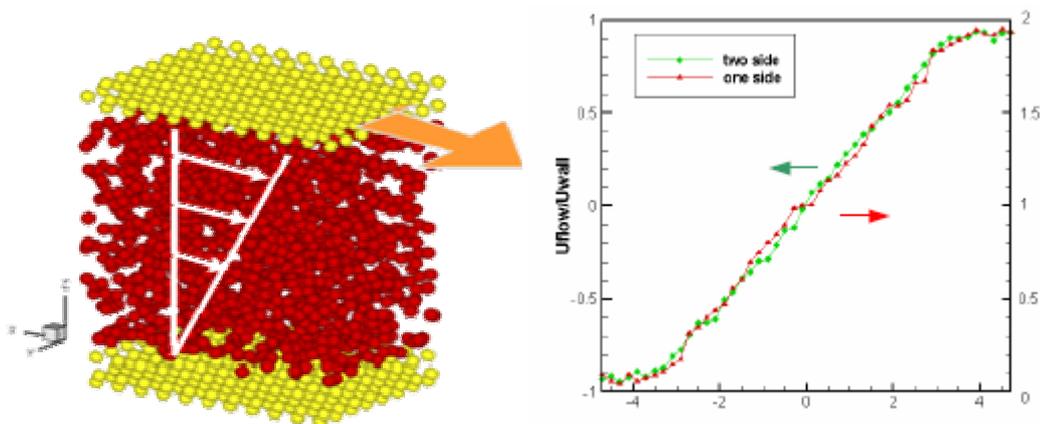


圖 2-21 模擬收縮擴張流場^[52]

2006 年的戴啟夫^[50]，以分子動力學模擬 PE 高分子的玻璃轉移溫度，在 x、y、z 三個方向採用週期性邊界來模擬塊狀巨觀的情形，圖 2-22^[50]即為其模擬塊狀性質的示意圖，其測得數值符合實驗數據。

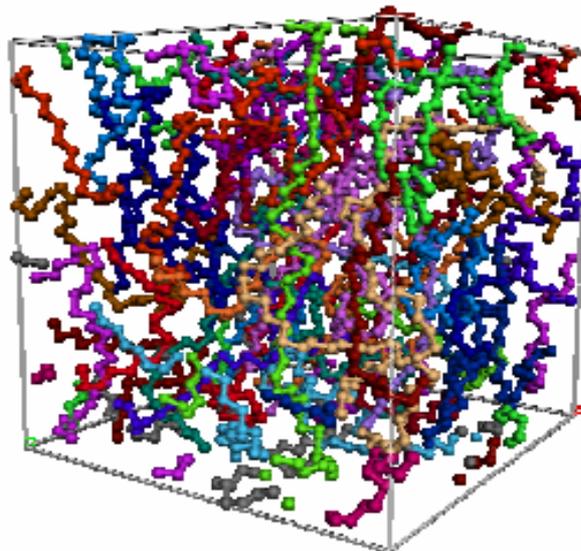


圖 2-22 模擬塊狀性質示意圖^[50]



第三章、研究方法

3.1 分子動力學理論

分子動力學是一門藉由計算分子間受力情形，進而模擬出分子運動軌跡的科學，可用來模擬真實狀態的分子行為，並且藉此來求得系統中的各種特殊性質；整個分子間的作用力計算方式採用古典力學(牛頓運動定律)的物理行為。針對分子動力學理論和研究方法分別敘述如下。

3.1.1 分子動力學基本假設

分子動力學是以牛頓力學作為基本架構，理論計算中做了以下假設：

一、所有分子皆遵守古典牛頓力學的運動定律

將分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。

二、粒子的交互作用滿足疊加原理

意即將所有對分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，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分子勢能函式，即總括了所有的分子受力效應，之後再利用古典力學來建立分子的運動方程式。

三、假設每個分子均為球型，並以質心作計算

3.1.2 分子動力學模擬流程架構

根據上節所述的基本假設，再搭配合適的數值演算法與分子勢能，就可以進行分子動力學模擬計算，而完整的分子動力學中有幾個主要基本架構，可以分為五個部分：

一、初始化條件

分子動力學模擬的起始，需先給定模擬系統的初始狀態，由於系統內的分子間受力是根據牛頓運動定律求得，因此在系統沒有特殊需求的情況下，在初始設定只需給定初始位置 \mathbf{r} 與初始速度 \mathbf{v} 。

二、系統控制

根據模擬的系統類型，需針對此模擬系統狀態條件分別作控制，控制的部分包括溫度(T)控制、壓力(P)控制、體積(V)控制、邊界條件設定等。

三、分子受力的計算

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。

四、位置的預測

將已知的分子位置 \mathbf{r} 和速度 \mathbf{v} ，再加上計算所得的加速度 \mathbf{a} ，配合適當的數值演算法，即可求得新的步進時間(Time Step)下，分子的新位置與速度。

五、計算性質參數

在計算上列分子運動行為時，可以得到每個步進時間下每個分子的 \mathbf{r} 、 \mathbf{v} 、 \mathbf{a} 等相關數值，將這些數值經過統計平均處理過後，

就可以將原本的微觀性質(Microscopic Properties)計算出巨觀性質(Macroscopic Properties)如系統溫度、系統壓力、流體黏度、應力張量、熱力學性質等。

整合以上每個基本架構，就可以構成完整分子動力學的運算過程，其模擬流程圖如圖 3.1 所示。

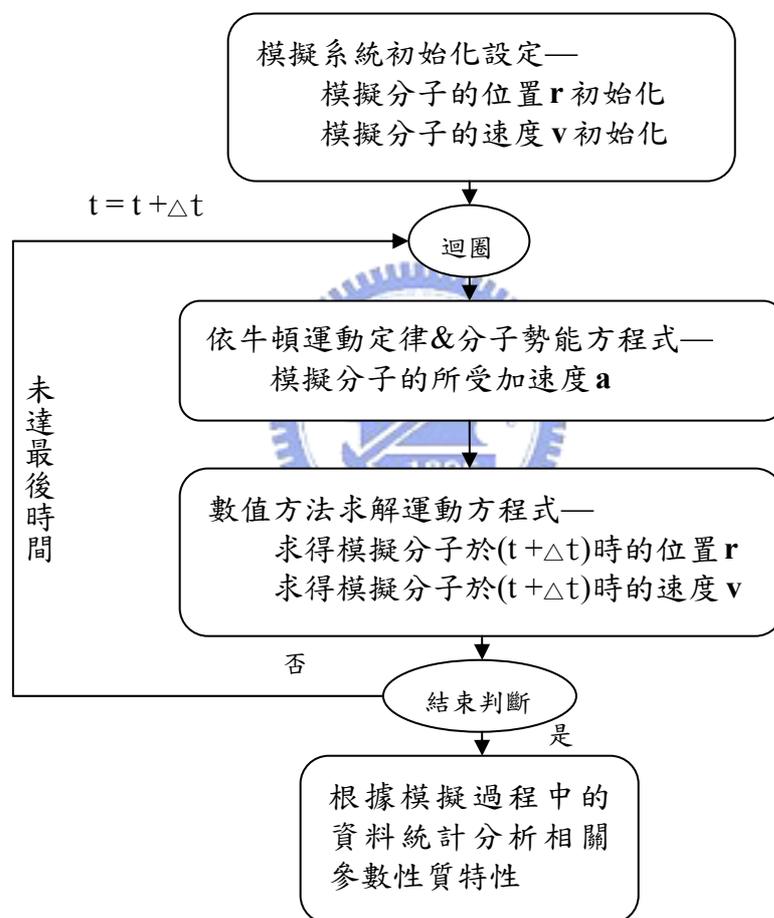


圖 3.1 分子動力學模擬流程圖

3.1.3 分子動力學系統初始化

執行分子動力學模擬的第一個步驟，就是將系統內所包含的分子進行初始化，主要處理在於設定分子的初始位置(r_0)和初始速度(v_0)，

由初始化的好壞將會影響到系統穩定與否，不佳初始化設定甚至會導致模擬計算發散。

3.1.3.1 系統位置初始化

位置初始化通常會以真實物質最穩定的狀態來設定，如此一來，不僅可以使系統較快達到穩定狀態，同時也可避免不必要的模擬錯誤，因此，一般分子初始位置設定會依照物質的種類來區分，當固態分子設定初始位置時通常會採用其個別晶體的結構，若為氣態或液態時就會使用任意的晶體位置或亂數設定。

固態分子初始位置設定依照自然界的原子排向結晶狀況決定，在自然界存在的結晶分別有三種堆積結構，其中分別所代表的結構有：面心立方晶體結構(Face-Centered Cubic Crystal Structure)、體心立方晶體結構(Body-Centered Cubic Crystal Structure)、六方最密堆積晶體結構(Hexagonal Close-Packed Crystal Structure)。

當所安排的分子呈現氣態或液態時，也可以使用上列的晶格排列作為其初始位置，只需使系統進行適當的模擬時間讓粒子呈現較真實的混亂分布，又或是初始就給定亂數的位置，可以根據 Maxwell 分布曲線來篩選亂數，但須注意兩粒子間的距離不能過近，否則會因受力過大而產生外溢的現象。

此外，當模擬具有特殊鍵結的分子結構時，如：高分子鏈、蛋白質結構等，通常會以平衡鍵長與平衡鍵角作為其起始結構，或是採用蒙地卡羅(MC)方法製造出較穩定結構的初始位置。

3.1.3.2 系統速度初始化

執行分子動力學速度初始化時，最常使用的方法是採用亂數給定速度，但為了使模擬初始合理化，通常會根據 Maxwell 分布曲線來篩選亂數的給定，並將亂數速度限定在一個速度範圍內，此外，如有特殊的模擬系統需求時，將會另外考慮初始化動量歸零或是角動量歸零。

1. 初始動量歸零

先將所有分子的初始動量累加，再平均求得每個粒子的平均動量，將每個分子減去此平均動量，則初始總動量即歸零。

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

2. 初始角動量歸零

類似於動量歸零的方法，將所有粒子的角動量累加後平均，再將各個粒子的角動量減去此角動量則可使角動量歸零。

3.1.4 分子動力學系統控制

分子動力學模擬依據所模擬的系統，因應所採用的邊界條件、分子控制方法不同，而有不同的處理方式，根據模擬系統種類可區分為三類：

一、微正則系綜(Microcanonical Ensemble)

為 NVE 系統，模擬過程中，粒子數(N)、系統體積(V)以及系統總能量(E)為一定值。

二、正則系綜(Canonical Ensemble)：

為 NVT 系統，模擬過程中，粒子數(N)、系統體積(V)以及系統溫度(T)為一定值。

三、NPT 系統：

模擬過程中，粒子數(N)、系統溫度(T)以及系統壓力(P)為一定值。

分別根據模擬系統需求作系統控制的動作，以下將針對如何設定系統溫度控制、分子動力學求解運動方程式以及模擬系統時間間隔分別作討論。

3.1.4.1 系統溫度控制

於恆溫的模擬系統中，需要使整體系統的溫度(T)保持一定值，由於溫度乃是系統分子動能總合的表現，因此透過分子速度的調整，即可維持系統的溫度；調整粒子速度的方法有下列幾種：

一、Simple Velocity Scaling

直接根據氣體動力學理論和動能方程式可得式(3-2)和式(3-3)：

$$U_k = \frac{3}{2} kT \quad (3-2)$$

$$U_k = \frac{1}{2N} \left\langle \sum_i m_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i \right\rangle \quad (3-3)$$

其中 U_k 表示分子動能之總和，N 為系統總粒子數，m 表示分子的質量，v 表示分子運動速度，k 為 Boltzmann's 常數，結合二式則可以得到：

$$T = \frac{1}{3Nk} \left\langle \sum_i m_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i \right\rangle \quad (3-4)$$

意即溫度即分子的速度平方總和，由式(3-4)就可以計算系統真正的溫度 T_A ，若我們設定的溫度為 T_D ，則分子的速度就可由式(3-5)直接進行調整：

$$\mathbf{v}^{new} = \mathbf{v} \sqrt{\frac{T_D}{T_A}} \quad (3-5)$$

若為流動系統時，則分子動能總和需先減去流場之平均速度 U_i ，才能代表系統分子之真實動能總和。

$$U_k = \frac{1}{2N} \left\langle \sum_i m_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{U}_i)^2 \right\rangle \quad (3-6)$$

二、Nosé-Hoover Thermostat

W.G. Hoover^[30]於1986年根據S. Nosé^[31]所提出的修正牛頓運動方程式作進一步的改寫，因此，此方程式稱為 Nosé-Hoover Thermostat：

$$\mathbf{v}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (3-7)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i - \zeta \cdot \mathbf{p}_i \quad (3-8)$$

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{1}{Q} \left[\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - gkT_D \right] \quad (3-9)$$

其中 ζ 稱為摩擦係數(Friction Coefficient)， g 為系統自由度， Q 為溫控質量 $Q = gkT_D \tau^2$ ， τ 為控溫的特徵時間，利用此三式，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，Nosé-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。

3.1.4.2 模擬時間步進

時間步進(Time Step)為每次預測分子位置的時間差，時間步進選取的大小將直接影響到模擬結果的準確性，其大小可以視系統變化程度、分子間作用力的變化而有所增減，時間步進的選取也會隨著系統密度增加、溫度上升、壓力增加而縮小。

使用時間步進過大會使模擬失真，時間步進過小則會拉長計算時間，時間步進大小的決定通常由系統種類而定，一般可參考文獻所使用之時間步進，或藉由嘗試修改時間步進來觀察其變化結果加以修正。

在過去相關的分子動力學文獻中^[28]，也曾經有提出使用多重時間步進(Multiple Time Step)分別對不同作用力使用不同的時間步進，當計算作用範圍大但作用力較小的作用力如凡得瓦爾力，可使用較長的時間步進，而作用範圍小且作用力大的作用力如鍵的拉伸、彎曲、扭轉，則採用較小的時間步進。

3.1.5 分子動力學求解運動方程式

分子動力學中的求解運動方程式，主要是利用泰勒展開式將每個分子的位置和速度進行展開：

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2\mathbf{r}(t)}{dt^2} \Delta t^2 + \frac{1}{6} \frac{d^3\mathbf{r}(t)}{dt^3} \Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (3-10)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2\mathbf{v}(t)}{dt^2} \Delta t^2 + \frac{1}{6} \frac{d^3\mathbf{v}(t)}{dt^3} \Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (3-11)$$

再根據此二式，推導出 Gear Predictor-Corrector Algorithm

有限差分型式的演算方法：

由 A. Rahman^[29] 首先將 Predictor-Corrector 使用在分子動力學上，Gear^[30] 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上個時間間隔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。

1. 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：

$$\begin{bmatrix} \mathbf{r}(t + \Delta t) \\ \mathbf{v}(t + \Delta t) \\ \mathbf{r}''(t + \Delta t) \\ \mathbf{r}'''(t + \Delta t) \\ \mathbf{r}^{IV}(t + \Delta t) \\ \mathbf{r}^V(t + \Delta t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & \Delta t & \frac{1}{2!} \Delta t^2 & \frac{1}{3!} \Delta t^3 & \frac{1}{4!} \Delta t^4 & \frac{1}{5!} \Delta t^5 \\ 0 & 1 & \Delta t & \frac{1}{2!} \Delta t^2 & \frac{1}{3!} \Delta t^3 & \frac{1}{4!} \Delta t^4 \\ 0 & 0 & 1 & \Delta t & \frac{1}{2!} \Delta t^2 & \frac{1}{3!} \Delta t^3 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \Delta t & \frac{1}{2!} \Delta t^2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & \Delta t \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{r}(t) \\ \mathbf{v}(t) \\ \mathbf{r}''(t) \\ \mathbf{r}'''(t) \\ \mathbf{r}^{IV}(t) \\ \mathbf{r}^V(t) \end{bmatrix} \quad (3-12)$$

上標羅馬數字代表微分次數。

2. 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。

$$\mathbf{F}(t + \Delta t) = -\frac{\partial U(r(t + \Delta t))}{\partial r} \hat{\mathbf{r}} \quad (3-13)$$

$$\mathbf{a}_i(t + \Delta t) = \frac{\mathbf{F}(t + \Delta t)}{m_i} \quad (3-14)$$

3. 修正：將步驟 2 計算出的 $\Delta \mathbf{r}''(t + \Delta t)$ 與步驟 3 中的 $\mathbf{a}_i(t + \Delta t)$ 相減求出

差值：

$$\Delta \mathbf{r}''(t + \Delta t) = [\mathbf{a}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}''(t + \Delta t)] \quad (3-15)$$

$$\Delta \mathbf{R} \equiv \frac{\Delta t^2}{2} \Delta \mathbf{r}'' \quad (3-16)$$

將原先預測值做修正：

$$\begin{bmatrix} \mathbf{r} \\ \mathbf{v}\Delta t \\ \frac{1}{2}\mathbf{r}''\Delta t^2 \\ \frac{1}{3!}\mathbf{r}'''\Delta t^3 \\ \frac{1}{4!}\mathbf{r}^{IV}\Delta t^4 \\ \frac{1}{5!}\mathbf{r}^V\Delta t^5 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{r} \\ \mathbf{v}\Delta t \\ \frac{1}{2}\mathbf{r}''\Delta t^2 \\ \frac{1}{3!}\mathbf{r}'''\Delta t^3 \\ \frac{1}{4!}\mathbf{r}^{IV}\Delta t^4 \\ \frac{1}{5!}\mathbf{r}^V\Delta t^5 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \alpha_0 \\ \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \\ \alpha_4 \\ \alpha_5 \end{bmatrix} \Delta \mathbf{R} \quad (3-17)$$

於式(3-28)中的 α_0 、 α_1 、 α_2 、 α_3 、 α_4 、 α_5 為 Gear Predict-Corrector 的常數值，會隨著演算法計算階數(q)不同而改變參數值，其數值如表 3.1 所示。

表 3.1 三~五階 Gear Predict-Corrector Algorithm 參數表

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

3.1.6 分子動力學簡化方法

分子動力學的過程相當耗費計算時間，主要的原因在於模擬系統

的大小和模擬時間的長短，可以預期的是分子數目通常都需要龐大的數量，而模擬的時間間隔數通常也在數十萬以上，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。

由於過去的的電腦運算速率相較於現今明顯不足，因此，在早期就有許多簡化計算的方法提供分子動力學，以下就常見的簡化方法作個別介紹。

3.1.6.1 分子勢能截斷法(Cutoff Distance)

不論分子間使用的勢能方程式為何種類型，當分子與分子間的距離超過某一段距離後，分子間的作用力將會變的極小，以 Lennard-Jones 勢能方程式為例，其勢能方程式對距離的關係圖(圖 3.2)：

因此可以設定一個截斷距離(Cutoff Distance, r_c)，當分子間的距離大於此距離時，直接假設此兩分子間的作用力為零，如此一來，就可節省要計算遠距離的分子作用力，且因於截斷距離外之分子作用力影響微乎其微，對分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，都會採用分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， σ 為兩分子間平衡距離；反之，若考慮具有電荷的分子行為時，則截斷距離會選擇在 5σ 以上甚至超過

10σ。

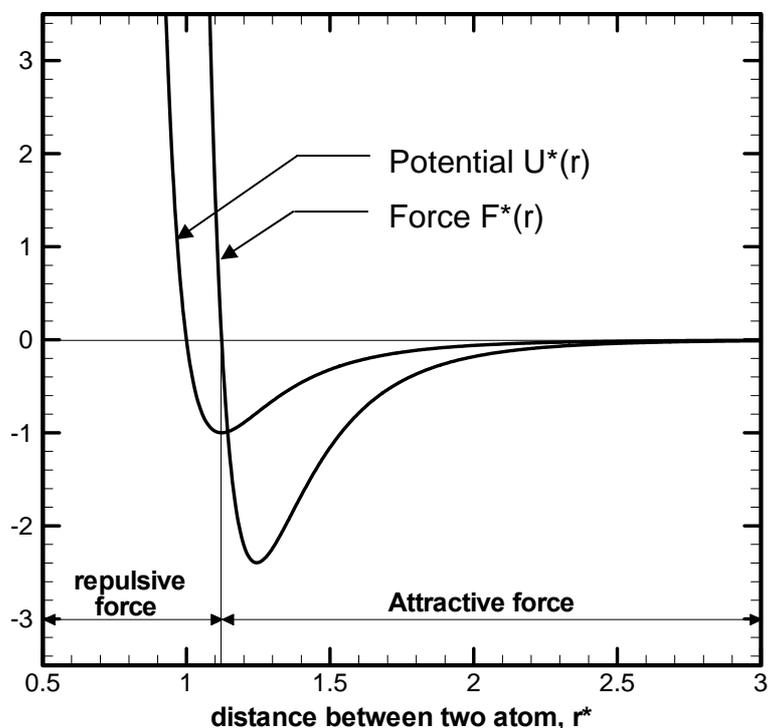


圖 3.2 Lennard-Jones 勢能方程式及作用力

3.1.6.2 Verlet 鄰近列表法(Neighbor List)

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，此種判斷會更為耗時，即便是分子勢能截斷法，也需先求得分子間距離，因此，運算量會隨著分子數目的平方關係成長，一旦系統內分子數過多時，則會大量拖累運算速度；於是在 1967 年 Verlet 提出鄰近列表法^[9]來減少判斷分子間距離之運算。

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

鄰近列表法的使用方法，先將分子 i 列表半徑(List Distance, r_l) 內的分子都列入清單中，在接下來的時間間隔中，分子 i 只需對清單內的分子作距離計算，持續到下一次的更新列表，而鄰近列表清單只需要數個或數十個時間間隔後再予與更新。

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

圖 3.3 為鄰近列表法的簡易的示意圖：

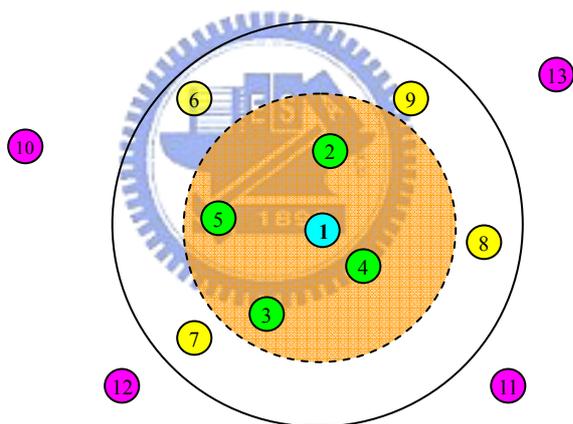


圖 3.3 鄰近列表法示意圖

圖 3.3 顯示以 1 號分子為中心，2 到 13 號為其周圍的分子，虛線圓圈為 1 號分子截斷半徑的範圍，實線圓圈則為列表半徑的範圍，每個時間間隔下，1 號分子要計算分子間距離時僅需考慮到 2 到 9 號分子，因為 10 和 13 號分子在下次列表前，都無法進入截斷距離的範圍內，故不需要列入計算

3.1.6.3 Cell-linking 列表法

鄰近列表法可以有效的減少每個分子對距離較遠分子作用力的計算，但是每當進行列表更新時，仍舊是個耗時的龐大計算，因此隨後 Verlet 又提出了 Cell-linking 列表法，此方法使運算量僅與分子數目成一次方關係，大量減少運算量，並且可與鄰近列表法做結合，更有效率的節省計算時所花費的時間。

此方法的概念是先將模擬的系統切割成若干等大小的方格 (Cell)，如圖 3.4 所示。

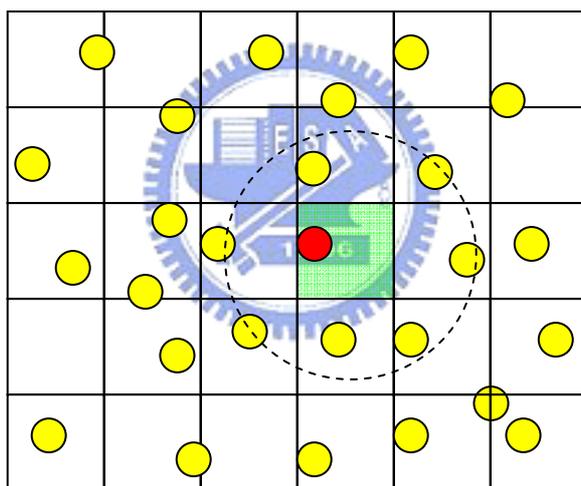


圖 3.4 Cell-linking 列表法示意圖

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

在圖 3.3 中，以一個 2D 系統為例，當要計算位於深色方格中的分子受力時，只需要考慮以深色方格為中心，且未超過考慮距離的九

個方格中的分子，同理當使用在 3D 系統時，每一個方格中的分子也只需要考慮周圍 27 個方格中的分子，相較原先需要考慮整個系統其他分子的方法簡化了許多。

此外，切割方格的大小也會影響其運算效率，當切割的越大時多餘的判斷會增加，而相反的切割的過小，也會造成找尋的方格數增加，因此選定一個適當的方格長度也是相當重要的，一般而言，選定列表距離的一半通常會有較佳的效率。

3.1.6.4 列表式勢能(Tabulated Potential)

計算分子受力為分子動力學的主要核心，計算的方法是將兩分子間的距離帶入微分後的勢能方程式得到受力情形，而分子間距離通常也只在零到截斷距離的長度而已，出現相同分子距離的機會相當大，且受力情形和分子間距離的變化並不是太大，因此在 1999 年由 D. Wolff 等人提出以列表式勢能^[32]來簡化計算的步驟。

在開始分子模擬前，先將分子間距與此間距下的作用力計算出並存入記憶體中，而後只需將分子間距離算出後直接找出對應的作用力，不需經過函式的計算來節省時間；因此，D. Wolff 等人提出利用此方法將勢能方程式切割成好幾個等分，製作成階梯供查詢，圖 3.5 為 Morse 勢能方程式分割為 50 個等分後製作而成的列表式勢能圖。

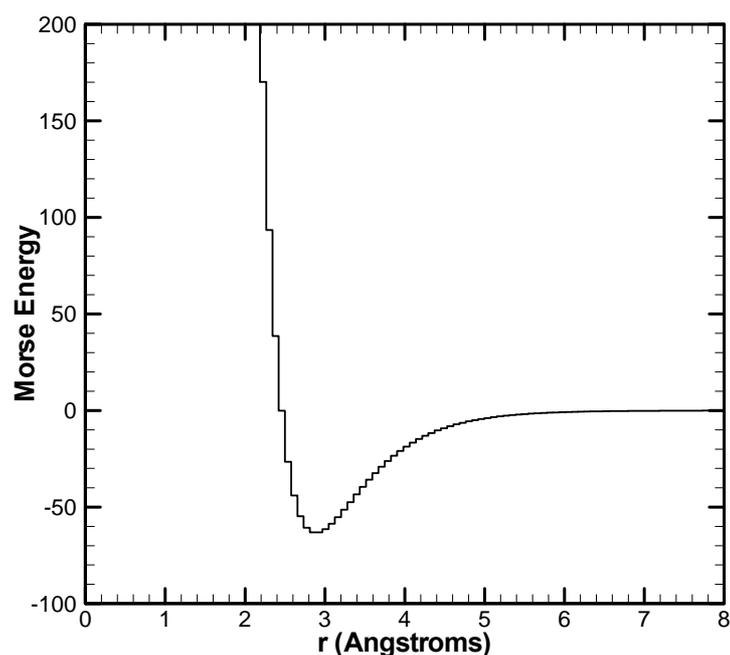


圖 3.5 Morse 列表式勢能圖

使用此列表式勢能需注意於作用力分割的精細度，當分割階梯越多模擬會越準確，但是使用的記憶體相對會增加，容易造成電腦的負擔；分割的階梯越少其階層的變化越大，容易造成誤差，因此階梯分割的精細度需根據勢能方程式的變化以及系統平均分子間距離的情形來做調整。

列表式勢能方法通常只用在相當複雜的勢能函式，如多體勢能或 Morse 等勢能方程式，在計算過程中會使用到需大量浮點運算的算式如指數運算，其求解時間明顯會比列表後直接取值慢，使用此方法可以節省這類運算的時間，但使用在簡單運算的勢能方程式，如 Lennard-Jones 勢能方程式，則沒有太明顯的加速效果。

3.1.7 分子動力學性質計算

分子動力學可以準確利用牛頓定律模擬分子行為狀態，但所得資訊原先僅有表觀狀態，即分子運動軌跡狀態而非真實世界中所觀測到的性質，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，所包含的相關函式如下：

一、基本性質

1. 溫度(Temperature)

在微觀角度下，我們所得到的資訊並非溫度，而是由分子運動所攜帶的能量，因此如果要得知模擬系統的溫度，就需要藉由計算所得的分子速度分析而得：

$$T = \frac{2}{3N} \langle E_k \rangle \quad (3-18)$$

$$E_k = \frac{1}{2} m v^2 \quad (3-19)$$



2. 能量(Potential energy)

由已知的分子間勢能可推導出系統能量之變化，由於分子勢能計算都會採用截斷距離來處理，因此還需要增加一項長距離(long range)勢能進行修正，式(3-22)為相同分子於截斷半徑外的能量總和：

$$U_{total} = U_{cutoff} + U_{LR} \quad (3-20)$$

$$U_{cutoff} = \sum_i^N \sum_{j>i}^N U(r_{ij}) \quad (3-21)$$

$$U_{LR} = \frac{8\pi\rho}{3r_c^3} \left(\frac{1}{3r_c^6} - 1 \right) \approx \frac{-8\pi\rho}{3r_c^3} \quad (3-22)$$

3. 壓力(Pressure)

分子尺度所造成的壓力可分為兩個部分，第一部份是分子通過一

平面的動量通量(Momentum Flux)，第二個部分則是分子間引力造成的能量場差，因此壓力表示式可寫為：

$$P = -\frac{1}{3V} \left\langle \sum_i^N m_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij} \right\rangle \quad (3-23)$$

4. 數目密度分布(Local Number Density)

用來形容系統分子間的分佈距離關係，可用來作為判斷系統分子相態的工具：

$$\rho(r) = \frac{N(r, dr)}{V(r, dr)} = \frac{\sum_i^N \delta(r - r_i) \Delta r}{V(r, \Delta r)} \quad (3-24)$$

N 為以分子為中心， r 為半徑厚度， Δr 的圓球薄殼中的分子數目， V 為此薄殼圓球體積。



3-2 勢能函數選擇

3.2.1 分子間勢能:

對於分子間的勢能函數，在本研究中採用 Lennard-Jones 勢能

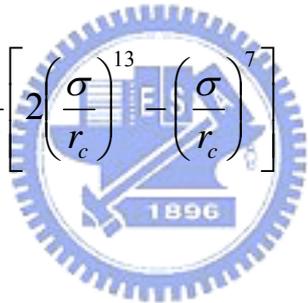
$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3-25)$$

式中 σ 為兩分子間勢能等於零的距離， ε 為兩分子間的最低能量，上述兩參數皆隨分子種類不同而不同，而 r_{ij} 為兩分子間的距離。為了節省計算量，因此在模擬時使用截斷半徑，所以勢能改寫為：

$$U_{LJ}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad (3-26)$$

因為採用截斷半徑，所以勢能函數並不是呈現平滑曲線，這可能會導致總能量無法守恆，為了避免這種情況發生，因此對整個函數做平移，而上式改寫為：

$$U_{Shift}(r_{ij}) = \begin{cases} U_{LJ}(r_{ij}) - U_{LJ}(r_c) - (r - r_c)\Delta F & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad (3-27)$$

$$\Delta F = -24 \frac{\varepsilon}{\sigma} \left[2 \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^{13} - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^7 \right] \quad (3-28)$$


式中 r_c 為截斷半徑。

對於金屬原子的模擬，一般都採用多體勢能，由相關的文獻可知，在各種情況下都有準確的描述，但是因為多體勢能在計算上相當耗費時間，且就本研究的系統中，金屬原子皆處於晶格位置振盪，因此我們採用較簡單的 Morse 勢能來描述，其勢能函數如下：

$$U_{Morse}(r_{ij}) = D \left[e^{-2\alpha(r_{ij}-r_0)} - 2e^{-\alpha(r_{ij}-r_0)} \right] \quad (3-29)$$

在計算分子間作用力時，系統中可能包含不同的原子或分子，因此計算時，分子交互間的參數由 Lorentz-Berthelot Mixing Rule 求得，其關係式如下：

$$\sigma_{ab} = \frac{1}{2}(\sigma_a + \sigma_b) \quad (3-30)$$

$$\varepsilon_{ab} = \sqrt{\varepsilon_a \varepsilon_b} \quad (3-31)$$

本研究所使用的 Lennard-Jones 參數如下表所示，其中氫原子與氧原子間的能量是由 Materials Studio 而得，而 Lennard-Jones 勢能採用的截斷半徑為 $3.0\sigma_{\text{CH}_2}$ ，Morse 勢能的截斷半徑為 $2.7\sigma_{\text{CH}_2}$ 。

non-bonding potential 參數如下：

非鍵結的分子間交互影響以 L-J 分子勢能模型描述：

$$E = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3-32)$$



3.2.2 分子內勢能數據:

本研究所模擬的系統中，因為包含氫分子，氧分子以及 CH_2 bead，所以需要考慮分子內勢能，其中包含拉伸鍵能 (Bond-Stretching Energy)、彎曲鍵能 (Bond-Bending Energy) 及扭轉鍵能 (Bond-Torsion Energy) 等，函式分別如下：

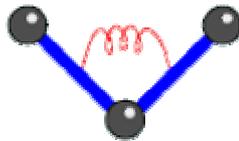


1. bond stretching potential :

伸縮勢位能是假想利彈簧描述鍵結間的簡協運動，因此以虎克定

律來描述其行為。其中式中的 k_s 為伸縮常數， r_{eq} 為平衡鍵長。拉伸勢能以類似彈簧的簡諧運動描述：

$$U_s = k_s (r - r_0)^2 \quad (3-33)$$



2. bond bending potential :

鍵角的彎曲位勢能亦相似虎克定律，不同於是描述鍵結間鍵角的簡協運動，其中式中的 k_b 為鍵角彎曲常數， θ 為三個鄰近原子間的鍵角， θ_0 為平衡鍵角。兩相鄰鍵結會有穩定鍵角產生，使用類虎克勢能描述：

$$U_b = k_b (\theta - \theta_0)^2 \quad (3-34)$$



3. Electrostatic energy

$$U_{ele} = \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} \quad (3-35)$$

第四章 模擬系統

4.1 純水物性的模擬系統

一· 模擬系統介紹

純水物性的測量有許多的方法，其中的 PVT 性質是最常見的方式，所以在此我們就使用分子動力學去模擬分子的 PVT 性質，與文獻相互驗證。

我們選擇與文獻相同條件的模擬系統來模擬水分子，以便數據比較，系統如下，在一正立方體的系統中，保持固定的水分子個數(216 個水分子)，所以系統的總粒子數不改變，僅改變不同組別的系統體積，以得到不同的密度，再改變系統的溫度，即可得到不同密度的壓力作圖。

二· 模擬方法

首先我們為了以少量的粒子去模擬巨觀的性質，我們在三個方向(X,Y,Z)都使用了週期性邊界，以達到在各個方向都是無限大的情形，以得到類似巨觀的性質。

系統為 PVT 系統，所以系統中的粒子總數，一直保持恒定。系統控溫則是採用 Nose-Hoovêr Thermostate，使系統的溫度維持不變。在預測粒子運動軌跡的方程式則是用五階 Gear Predictor-Corrector 方程式。

粒子間作用力包含了凡得瓦爾作用力(Van der Waals force)、鍵結拉伸(bond-stretching)、鍵角彎曲(bond-bending)及庫倫靜電力(electrostatic force)，而為了使模擬較有效率，我們採用截斷半徑 $r_c=2\sigma$ 在計算凡得瓦力上，在截斷半徑距離外的作用力很小，故可以忽略。

以表格化列出各函式的方程式及參數：

Potential	Parameter
Lennard-Jones	$\epsilon/k=78.113(\text{K}) ; \sigma=0.3166 (\text{nm})$
Bond Stretching	$K_{s_OH}=553(\text{kcal/mol}) ; r_0 = 0.154 (\text{nm})$
Bond Bending	$K_{\theta_OH} = 100(\text{kcal/mol}^*\text{rad}^2) , \theta_0= 109.47^\circ$
Electrostatic energy	$q_1(\text{O})=-0.8476 e, q_2(\text{H})=0.4238e$

表 4.1 分子勢能參數表

Potential	Function
Lennard-Jones	$U_{LJ} = k\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$
Bond Stretching	$U_s = \frac{1}{2} k_s (r - r_0)^2$
Bond Bending	$U_B = \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2$
Electrostatic energy	$U_{ele} = \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}}$

表 4.2 分子勢能函式表

4.2 奈米噴流模擬系統

一.系統介紹

噴墨技術潛在應用面相當的廣泛，可應用在許多高科技的產業中，如生物晶片之引子和探針陣列、全彩 PLED 製程、電子構裝中的錫球成長、TFT-LCD 的彩色濾光片。而在未來奈米噴流也是一項不可或缺的重要技術。

首先是噴管的部分，我們所用的金屬是金(Au)原子，圓管內直徑長為 7nm，外直徑長為 8nm，即管壁厚度有 0.5nm，噴頭內直徑為 3nm，噴管總長為 17.5nm，由 5708 個金原子構成，再來是擋板的部份，為邊長 8.73nm 的正方形板子，厚度為 1nm，擋板則由 3200 個金原子構成，最後介紹系統中水分子粒子數為 22500 顆(7500 個 H₂O)，整個系統粒子數為 31408 個粒子，系統圖形如圖 4-1 所示：

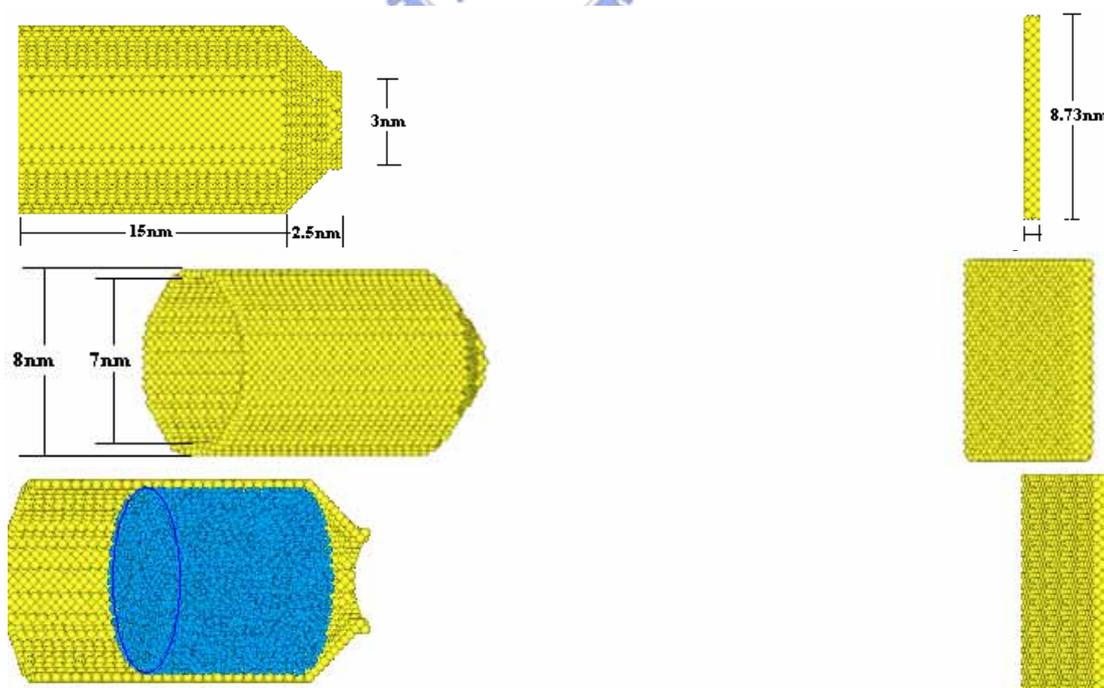


圖 4-1 系統示意圖

二. 模擬方法說明

我們定義 x 軸為噴出流體的方向、yz 平面為噴管截面積，因為系統中 xyz 方向都有邊界，所以不採用週期性邊界，目的只能以有限的分子數量來模擬此噴流系統。

在金屬勢能方面，在這我們是使用非線性的彈性勢能[]，方程式如下：

$$U_{\text{nonlinear}} = \frac{H_1}{2} R^2 + \frac{H_2}{4R_{cr}^2} r^4 + \frac{H_3}{6R_{cr}^4} R^6 \quad (4-1)$$

其中 $H_1=57$ ， $H_2=20$ ， $H_3=50$ ， R 為粒子與原始晶格位置的距離， d_{cr} 為粒子的臨界位移距離。

在聚合物勢能方面，與上節所使用的勢能相同，而水分子與金屬之間的作用力勢能則也是使用 Lennard-Jones Potential 來模擬，所使用的參數如下表 4.3:



Lennard-Jones	ϵ_{wf}/k	σ_{wf}
Au-H ₂ O	632.6(K)	0.29(nm)

表 4.3 Au-H₂O 間作用力參數

控溫的方法在水分子方面是使用 Nose-Hoovêr Thermostat，而在金屬部分則是使用 Simple Velocity Scaling 去使金屬的溫度達到恆定。在預測運動軌跡的數值方法與上節一樣是使用五階的 Gear Predictor-Corrector。

4.3 奈米噴流系統中純水塊狀的製備

我們將 7500 個水分子的初始位置排列成一個立方體，如圖 4.2，

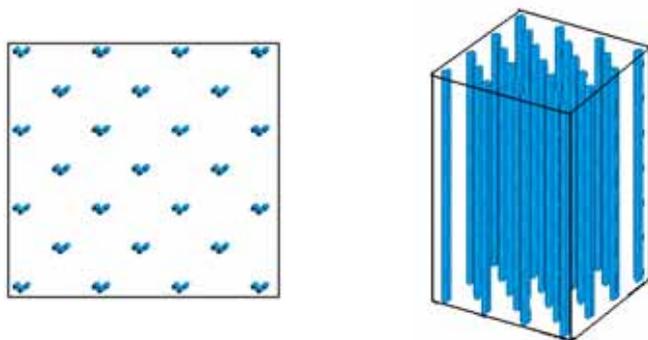


圖 4.2 水分子初始位置(X-Y 平面的視角及側面圖)

直到水分子達 steady-state 後, 虛擬牆開始加壓, 將系統壓到密度為 1.67 g/cm^3 的塊狀水, 如下圖 4.3, 且為了方便放入系統, 經過仔細地設計條件安排, 邊長剛好小於噴流系統中噴管的內半徑, 再將塊狀水放入噴管後, 前後架上虛擬牆, 讓過分被擠壓的水分子膨脹成圓柱形, 如下圖 4.4, 且密度剛好約為 1 g/cm^3 , 因為經過計算可得知, 圓柱的體積是立方體的 1.67 倍。

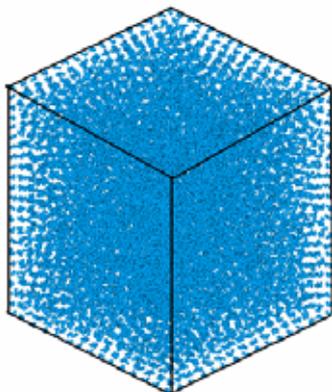


圖 4.3 壓塊水分子(1.67 g/cm^3)

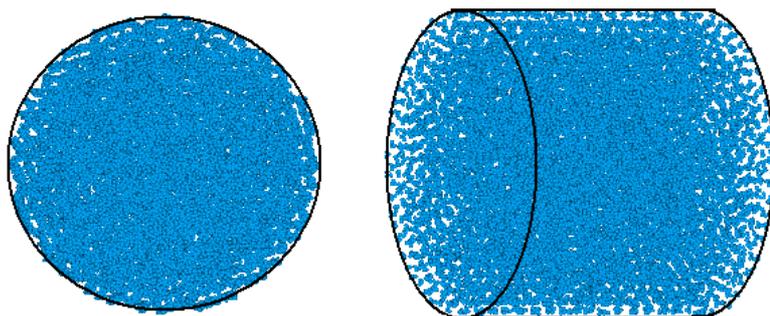


圖 4.4 置於系統中平衡後成圓柱狀(密度約 1 g/cm^3)

再來我們看看分子於系統的分佈，為了方便觀察，我們將噴管切半，如下圖 4.5，是我們將塊狀的水分子放入系統的側面圖，及圖 4.6 是前後加上擋板，水分子自然膨脹成圓柱形的狀況。



圖 4.5 塊狀放入系統

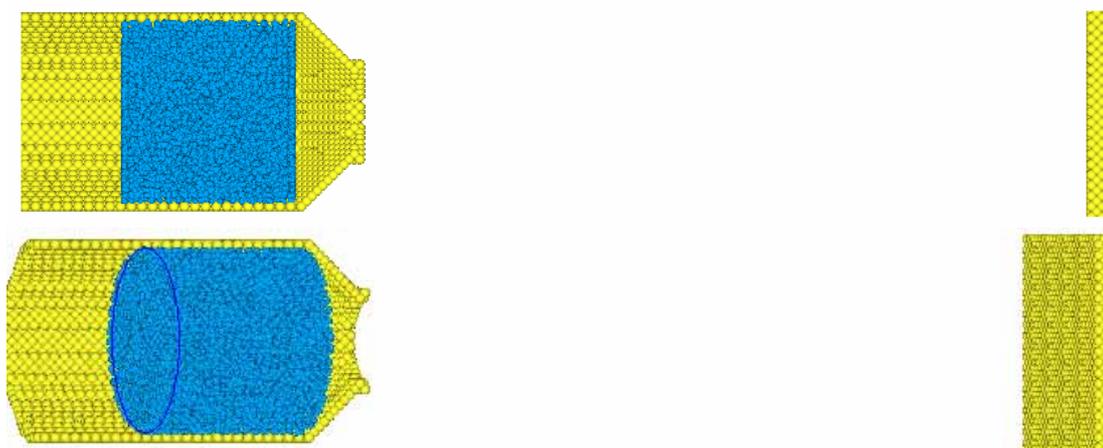


圖 4.6 水分子自然膨脹於噴管中

表 4.3 噴流系統參數表

統模擬設定	系統模擬條件與參數
金屬板控溫	Simple Velocity Scaling
水分子控溫	Nosé-Hoover thermostat
金屬板初使晶格	FCC 晶格
數值演算法	5th order Gear Predict-Corrector
金屬粒子數	5708(噴管)+3200(板子)
水分子粒子數	22500(7500 個水分子)
總粒子數	31408
時間間隔 Δt	1(fs)



第五章、研究結果與討論

5-1 水分子物性研究

以分子動力模擬水分子，並且探討溫度與壓力的關係。置入系統中的水分子個數固定為 216 個，針對其密度分五組作討論。

分別為密度 0.95 g/cm^3 、 0.975 g/cm^3 、 1.0 g/cm^3 、 1.025 g/cm^3 、 1.05 g/cm^3 ，在不同溫度下，可獲得系統壓力值，再將溫度對壓力作圖，圖中包含了五組不同之密度，在固定密度下。圖中每個點的壓力，皆經過不同模擬時間的平衡後才能統計而得，因為越低溫需要越久的平衡時間，我們選擇與文獻相同的平衡時間，如表 5.1。

表 5.1 不同溫度的系統平衡時間

T(K)	423	393	373	363	333	303	273	243	213	183	153
t(ns)	0.5	0.5	0.5	0.5	1	1	5	5	10	30	100

從表 5.1 中，可以發現當系統溫度越低時，需要平衡的時間就越長，因為當溫度降低時，水分子的動能會大幅的降低，以至於不易達到平衡，然而我們模擬的系統，每一個時間步進是 1fs，所以當溫度 153K 的系統需要 100ns 才能確定達平衡，需要 100,000,000 個時間步進，需要花上 10 天的工作天，所以這個物性的統計十分費時。

水分子的 P-T 圖結果如下圖 5.1 可與文獻^[33]圖 5.2 比較

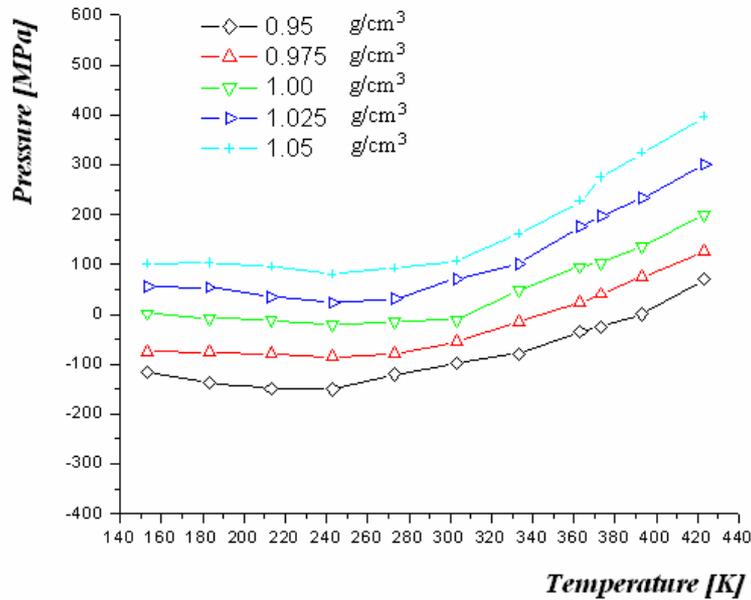


圖 5.1 水分子的 P-T 圖

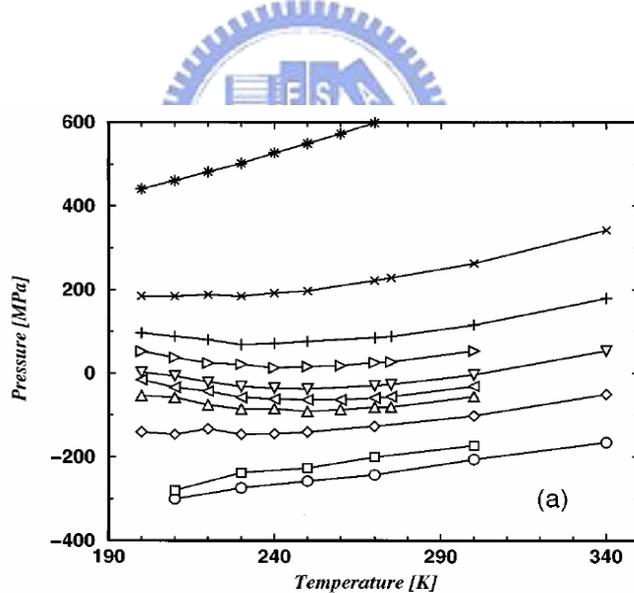


圖 5.2 文獻的 P-T 圖

為了方便比較，我們將 X 軸及 Y 軸的座標取到相同，將相同密度的符號與文獻相同，且將文獻中較高密度及較低密度的數據刪除，再將數據重疊以便比較，如圖 5.3，可以發現我們模擬出來的結果都略比文獻結果低一些，因為我們為了確保系統已達平衡，所以都有將平衡時間增加 100ps 才停止程式，所以又更加準確。

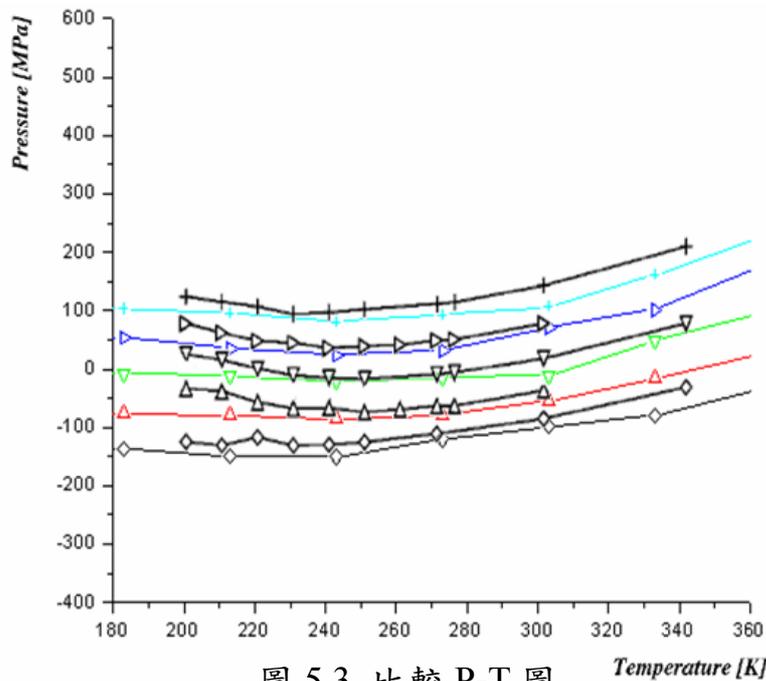


圖 5.3 比較 P-T 圖

5.2 不同溫度下之噴流研究

噴墨過程中，液滴大小及蒸發粒子是重要的課題，其液滴大小主要影響噴印時的準確度，而奈米尺度下的加工蒸發會造成成本的損失，由於加工的環境不一定在室溫下，所以我們選擇討論不同溫度下，研究噴流系統的現象。

研究中將討論三組不同的溫度，但我們將選擇介於水的沸點與凝固點之間(373K~273K)，如表 5.2，比較各項性質的差異。

Case	Temperature(K)
1	348
2	298
3	278

表 5.2 不同溫度的噴流系統

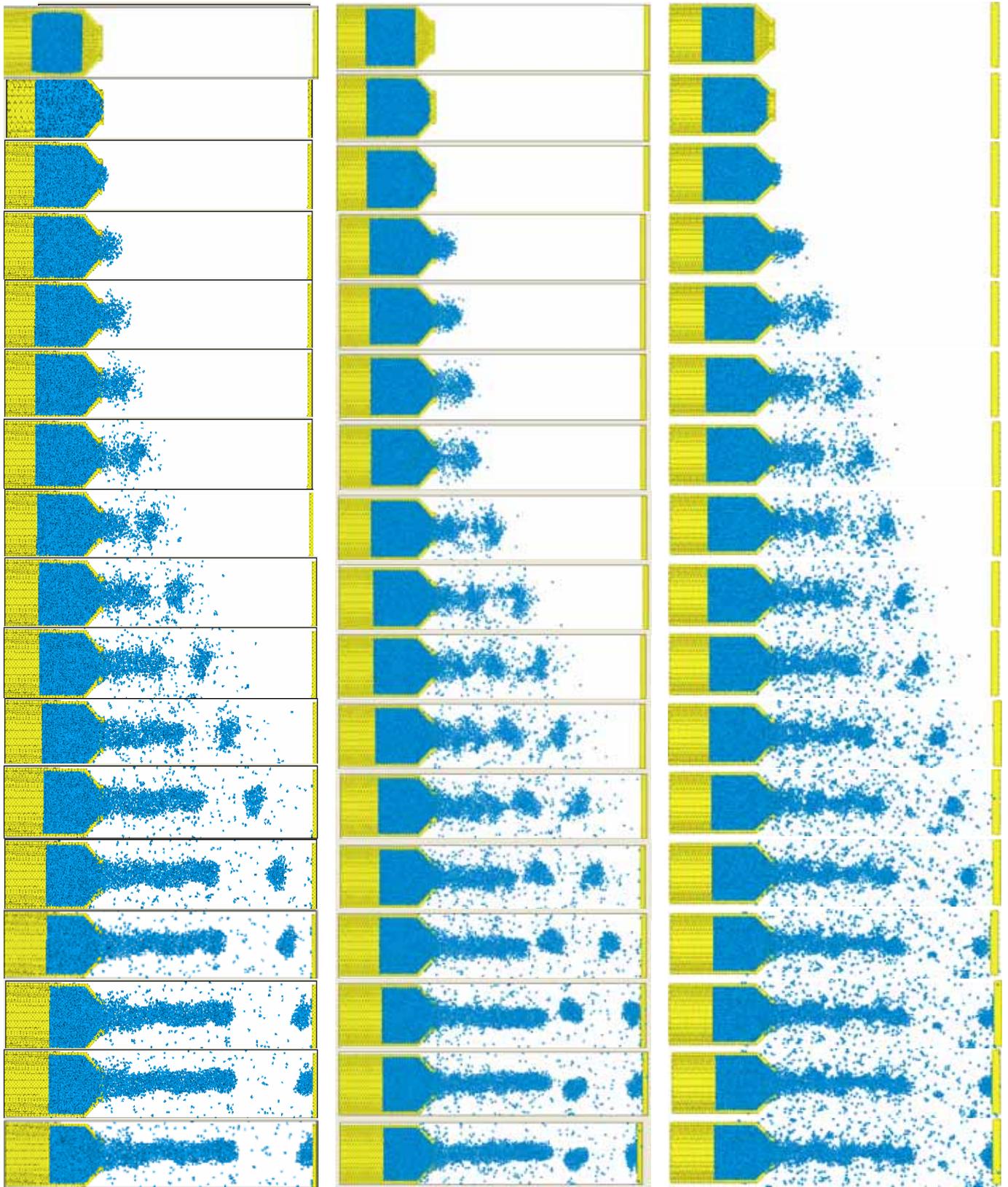
5.2.1 瞬時圖與現象觀察

研究中探討不同溫度下之噴流系統，由瞬時圖，圖 5.4，可看出在 $T=278(K)$ 時，水分子蒸發粒子最少。當溫度提高至 $T=298(K)$ 時，水分子蒸發粒子增加。在升溫到 $T=348(K)$ 時蒸發現象更加明顯。

還有當噴流開始產生後，因為表面張力的緣故，會有部分的水分子吸附於噴嘴的表面，吸附成會隨著時間的增加而逐漸增厚，由我們模擬出來的現象中，也發現到不同溫度下的吸附現象，可觀察下面瞬時放大圖 5.5，並無明顯變化。

再來我們觀察液滴的形成，低溫的環境下做噴流的行為似乎比較適合，第一是因為蒸發的水分子較少可減少成本的流失，尤其是在奈米尺度下的噴流系統，都是運用極少量的液體，相較之下，蒸發的量就很可觀了，第二我們可以發現低溫的環境下噴流較為俐落，無衛星液滴的產生，液滴形狀圓滿且大小適中，很適合精密加工中，需要準確控制液滴。

然而在室溫的環境下做噴流的行為，由觀察可知，較容易產生出第二顆液滴，且液滴的大小略小一些。再來看看高溫的環境下做噴流的行為，由觀察而知，更加不適合，因為蒸發現象太明顯且有發生小小的衛星液滴，不易控制。



(a) T=278(K)

(b) T=298(K)

(c) T=348(K)

圖 5.4 瞬時圖

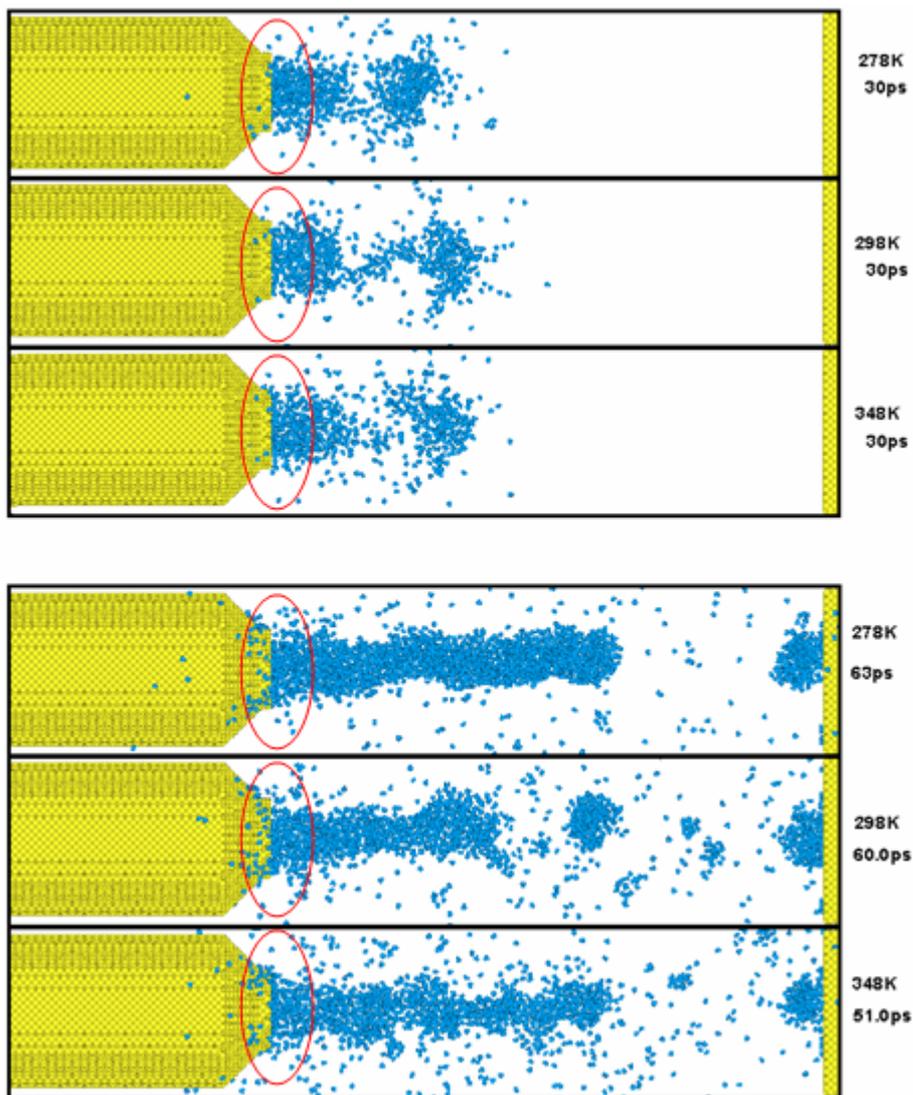


圖 5.5 瞬時放大圖

5.2.2 液滴於板子上的圖形

接著探討不同溫度下之噴流系統，針對液滴打在板子上的瞬時圖，由觀察可再次證明，噴流的行為適合在低溫的環境下進行，如圖 5.6，可看出在 $T=278(K)$ 時，水滴打在板子上後呈現圓形的點，散落的水分子最少，且液滴擊中在板子的正中央。當溫度提高至 $T=298(K)$ 時，水滴打在板子上後依然呈現圓形，但有些空隙，且散落的水分子增加，液滴擊中在板子的中央偏右。在升溫到 $T=348(K)$ 時，水滴打

在板子上後不再是圓形，有大空隙不緊密，且散落的水分子更多，還有雜點的產生，這些雜點會造成精密加工中很大的困擾。

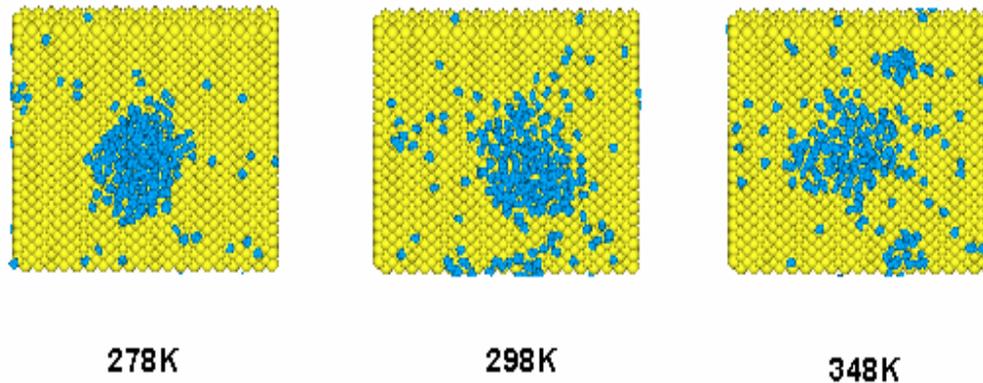


圖 5.6 液滴於板子上的圖形

5.2.3 速度分佈圖

我們將噴嘴內部的 X 方向速度與 Y 方向速度對位置作圖，資料平均是從時間 50ps 到程式結束(時間為 200ps)，圖中標示的 0.1~6.1nm 為 Y 軸位置，以噴嘴出口處為 0。

圖 5.7 為噴嘴內部 X 方向速度分佈圖，我們可以發現到，在噴嘴後端的速度較慢，約為 40m/sec，隨著位置靠近收縮處，速度開始增加，然而當位置達到出口處，最大可以超過 500m/sec，在靠近壁面處，因分子受到壁面原子的作用，所以速度較慢，在 Y 軸不同位置上，速度大致相同；另外，我們也不難發現，圖中有明顯的滑動現象，這是因為在奈米尺度下，金屬原子以晶格排列的粗糙度已經小於奈米，所以對流體而言，整個管壁表面幾乎為完全平滑，因此才會有滑動現象的產生；當然，若壁面材料對內部流體有較小的吸引力，也會產生較明顯的滑動現象。

圖 5.8 為噴嘴內部 Y 方向速度分佈圖，由圖中，我們可以發現靠近壁面處的位置，因受到壁面原子的吸引，所以速度幾乎為 0，當位置準備進入收縮處時，雖然同樣受到壁面原子的影響，但速度值明顯比後端低，這是因為隨著管內直徑越來越小，分子被往中心 (Y=5.5nm) 方向推擠，所以 Y 方向位於小於 5.5nm 處，速度為正值，大於 5.5nm 處，速度為負值，但是，以 5.5nm 為中心，其速度值是呈對稱的。

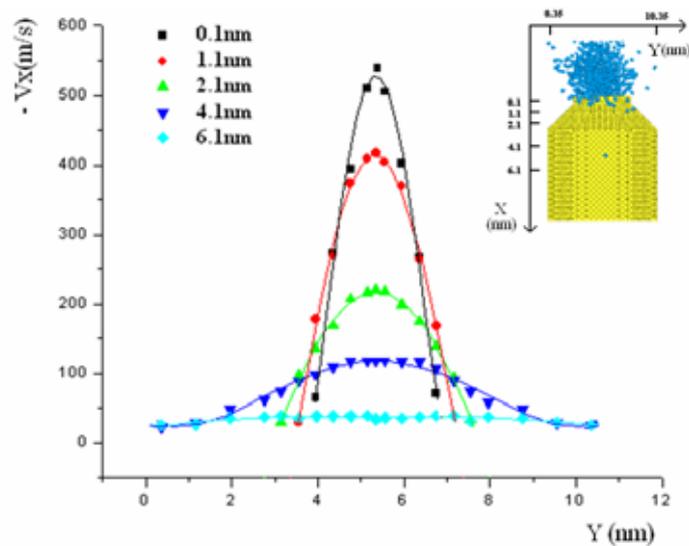


圖 5.7 噴嘴內部 X 方向速度分佈圖

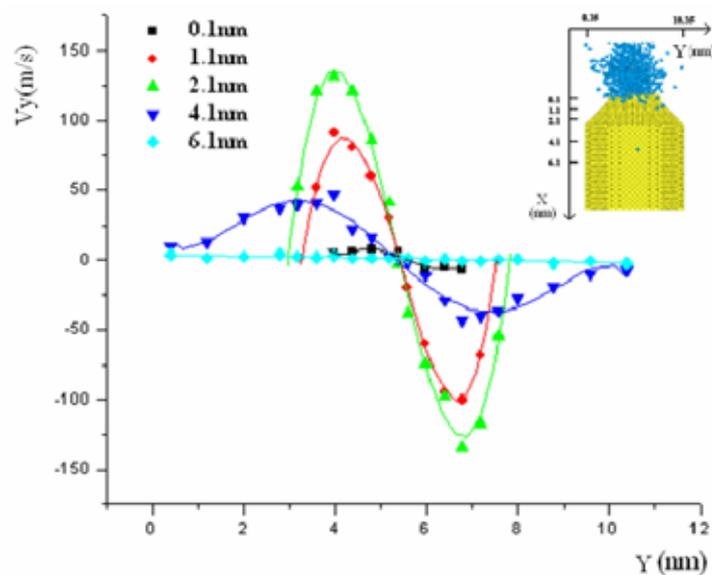


圖 5.8 噴嘴內部 Y 方向速度分佈圖

5.2.4 平均壓力圖

統計資料一樣採長時間平均，我們將系統的壓力對位置作圖，資料平均是從時間 50ps 到程式結束(時間為 200ps)，由圖 5.9 中，壓力逐漸下降的原因，是因為噴嘴內部的水分子逐漸變少，使得壓力處於此種情況，比實際驅動壓力小；另外，因為我們假設噴管外部接近真空狀態，所以壓力從內部到出口時非常快速地下降，在噴嘴外側的壓力則趨近於 0。

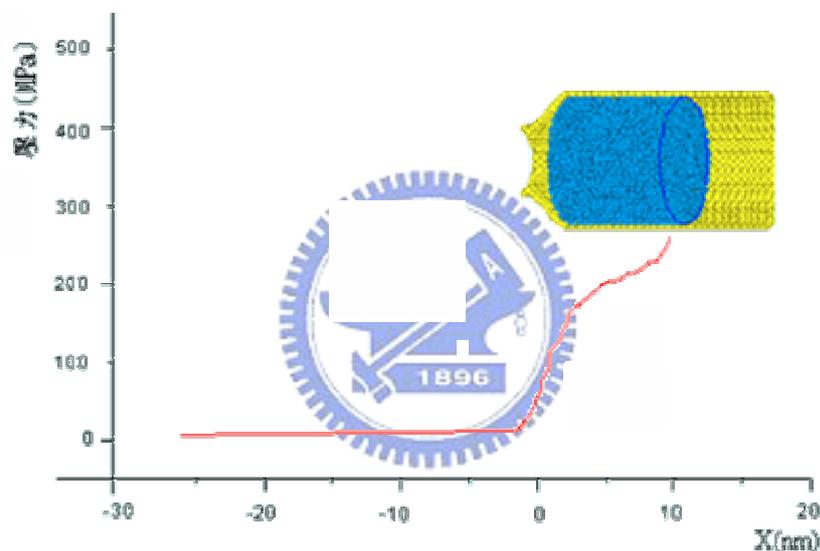


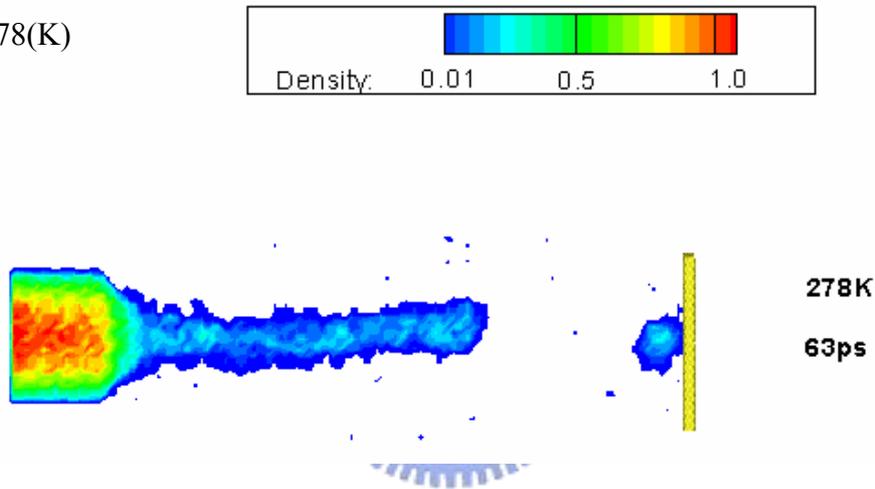
圖 5.9 壓力趨勢圖

5.2.5 密度分佈

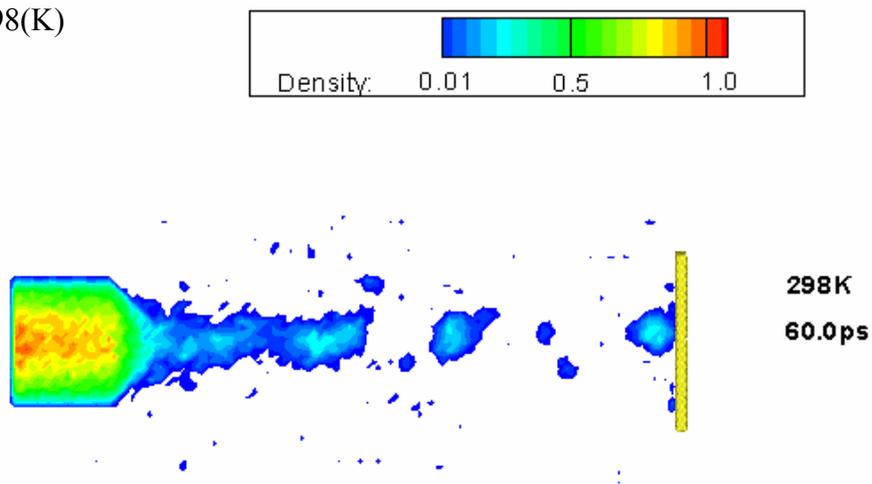
研究中探討不同溫度下之噴流系統，由密度分佈圖，圖 5.10，可看出在溫度 278K 時，噴管中的密度最大，因為低溫下，分子能量較低，移動較慢，所以管內密度最不均勻，反之，在溫度 348K 時，管內密度較均勻。

另外，再一樣的距離 36nm 之下，低溫的環境下做噴流的行為，液滴抵達板子的時間較長，需要 63ps。當溫度提高至 298K 時，噴管中的密度漸漸變小，且室溫的環境下做噴流的行為，液滴抵達板子的時間為 60ps。再升溫到 348K 時發現高溫的環境下做噴流的行為，液滴抵達板子的時間最短只需要 51ps。此現象十分合理，因為高溫下，分子能量較高，移動較快，所以溫度 348K 時，液滴最快到達板子。

(a) T=278(K)



(b) T=298(K)



(c) T=348(K)

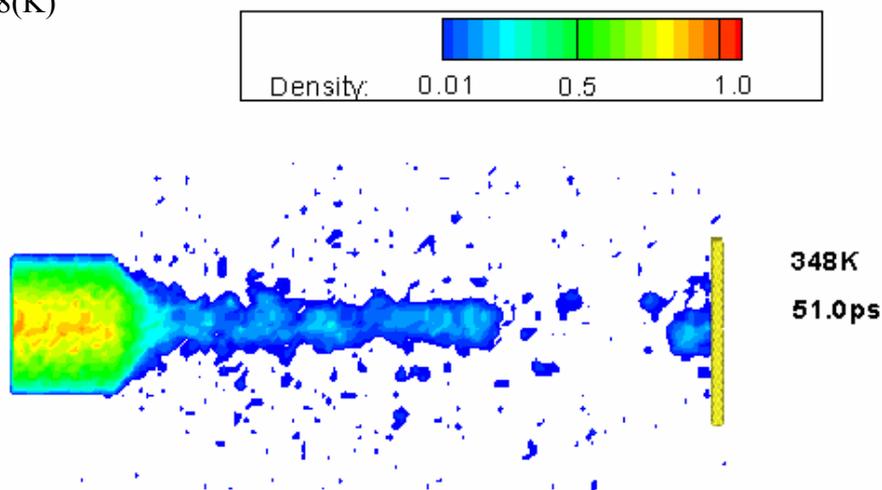


圖 5.10 密度分佈圖

5.2.6 流場圖

另外，我們特地將低溫 278K 及高溫 348K 於 39ps 的瞬時密度圖加上流場做比較，如圖 5.11，由觀察而得到一個訊息，當液體於出口處靠近管壁的粒子，會多一個垂直噴出方向的力，以至於有些微散射現象，會影響到分子往正確的方向前進，然而在低溫的環境下做噴流的行為，比在高溫的環境下，流線發散的角度較小，可見在低溫的環境下確實比較適合做出準確的噴流行為。

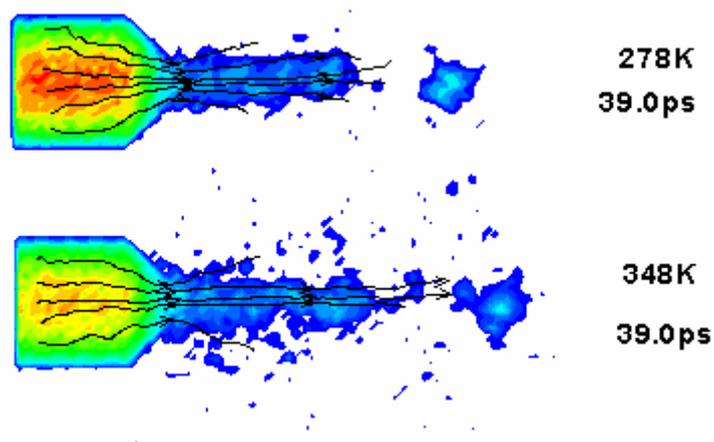


圖 5.11 流場分佈圖

5.2.7 壓力瞬時分佈圖

我們特地將系統開始擠壓的前 5ps 壓力分佈圖做比較與分析，圖 5.12 即為壓力瞬時分佈圖，我們可以發現剛開始啟動活塞時，也就是時間為 21ps 時，管內水分子因為突然受到一個外來的力，且分子還來不及位移，於是活塞前形成極大的壓力區塊。

在時間為 22ps 時，我們可以看到受到驅動壓力的影響，開始產生位移，於是活塞前壓力區塊獲得洩壓。

在時間為 23ps 時，分子向噴口位移，因為管內直徑逐漸變小，造成噴口處產生極大壓力區塊。



時間為 24ps 時，水分子噴出系統外，於是管內也漸漸獲得洩壓。

所以，時間於 25ps 後，管內壓力就較均勻，不會特別集中於某一區域。

我們也可以發現系統溫度不同，壓力分佈圖沒太大差別，只有些微不同，在溫度 278K 時，因為接近凝固點，水分子能量最低，分子移動較慢，所以於時間為 21ps 時，活塞前的壓力區塊範圍最大，反之，溫度為 348K 時，水分子能量較高，分子移動速率較低溫快，活塞前的壓力區塊範圍最小。

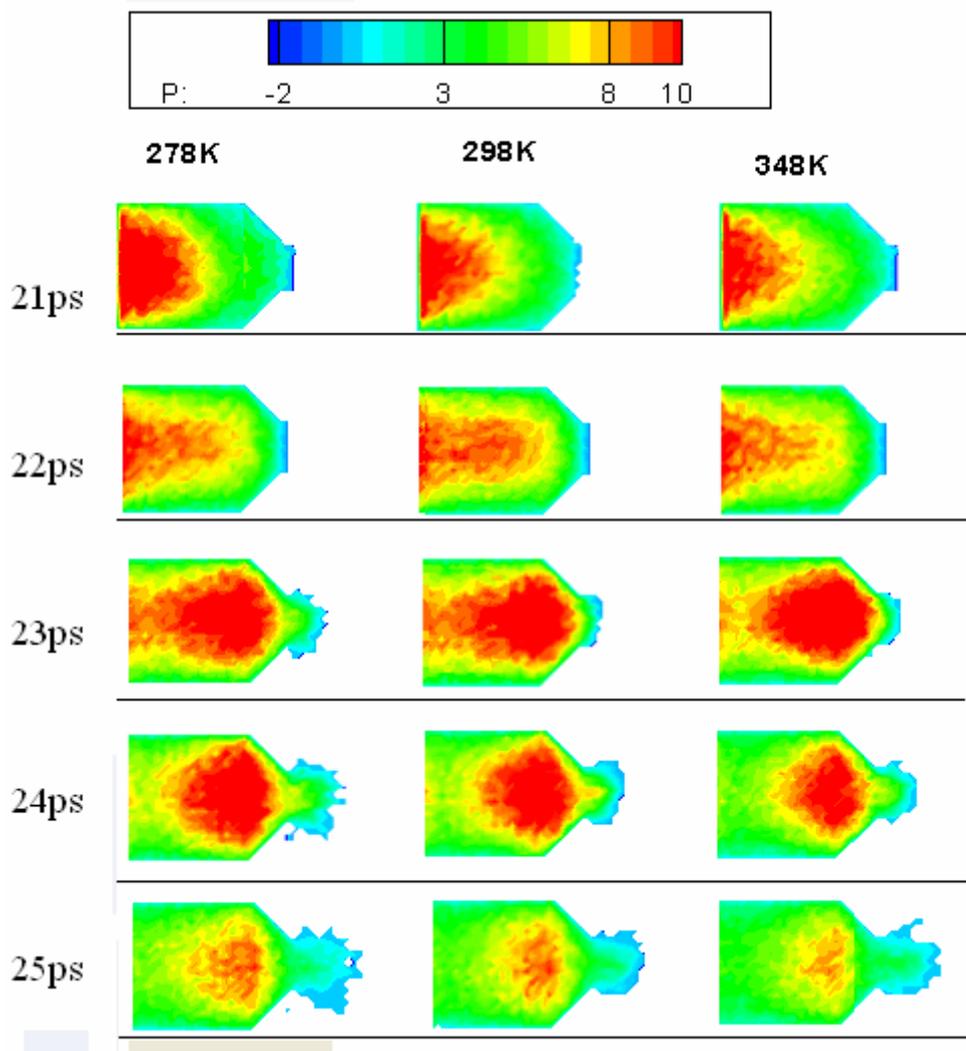


圖 5.12 壓力瞬時分佈圖

5.3 噴印研究

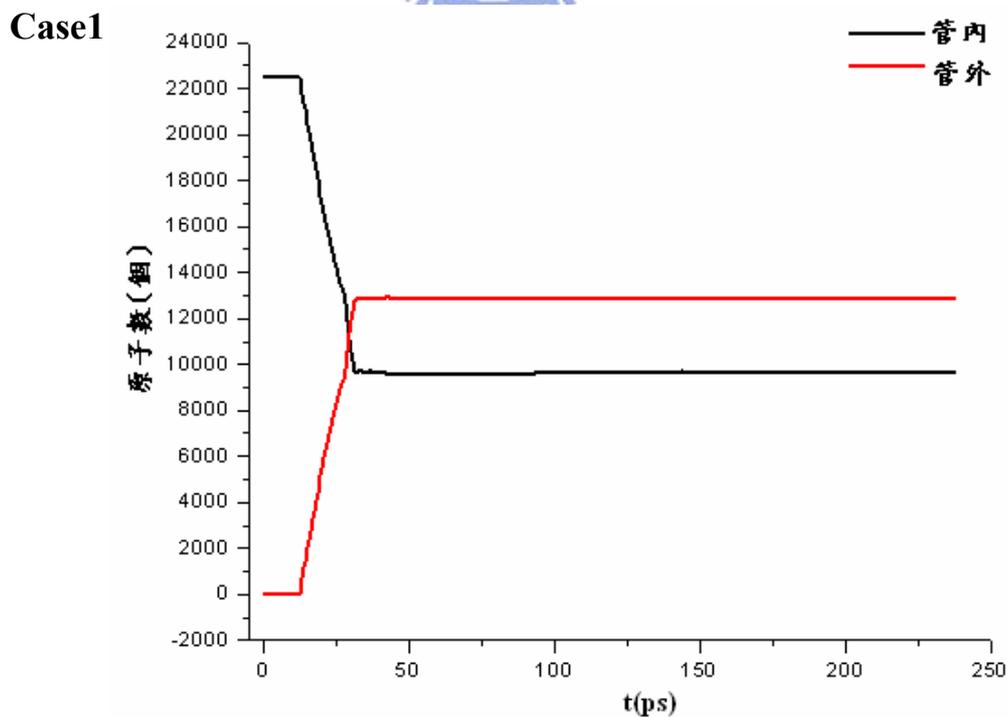
當我們已知，在低溫的環境下確實比較適合做出準確的噴流行為。那接著希望能控制噴印的量，我們選擇討論相同平均速度下，相同推進時間，利用不同的推進距離，討論三組不同的水量噴在板子上的現象，比較各項性質的差異，條件如表 5.3。

Case	距離(nm)
1	4.91
2	2.456
3	1.228

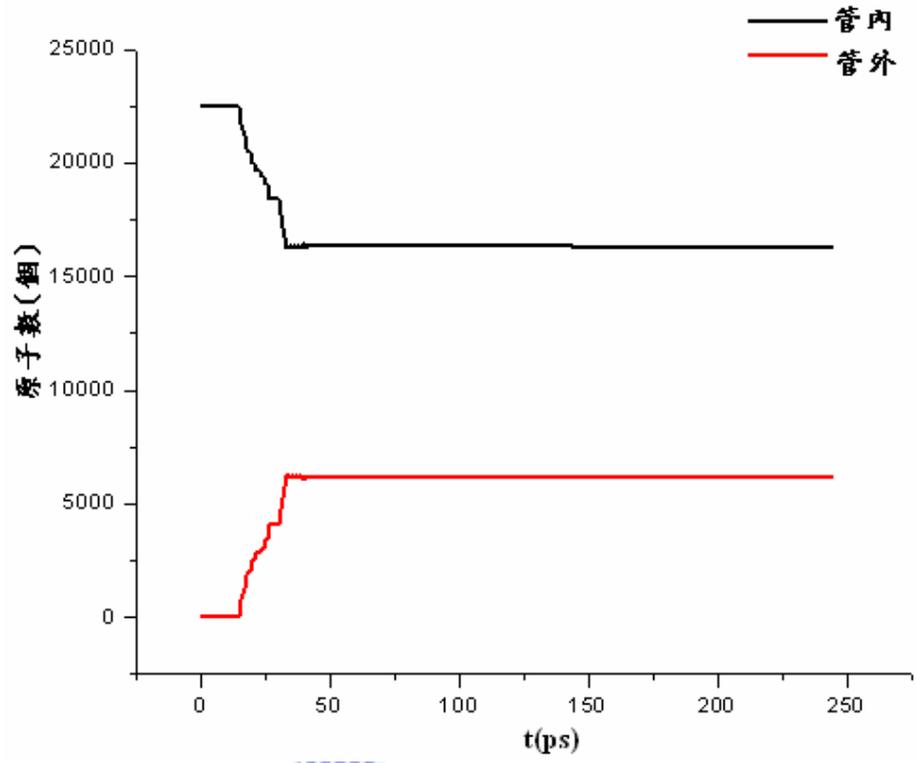
表 5.3 不同量的噴印測試

5.3.1 推出的水個數

我們在此噴印研究中，將探討相同平均速度下，不同的水量，因為我們想利用活塞推進的距離來控制噴出的水量，但實際的噴出水分子個數，須靠我們將粒子數對時間做圖才能知道，如圖 5.13，分別是活塞推進 4.91nm，2.456nm，1.228nm。由圖中明確的顯示各別噴出的水分子數，活塞推進 4.91nm 大約可以推出 4233 個水分子；活塞推進 2.456nm 大約可以推出 2033 個水分子；活塞推進 1.228nm 大約可以推出 1003 個水分子。



Case2



Case3

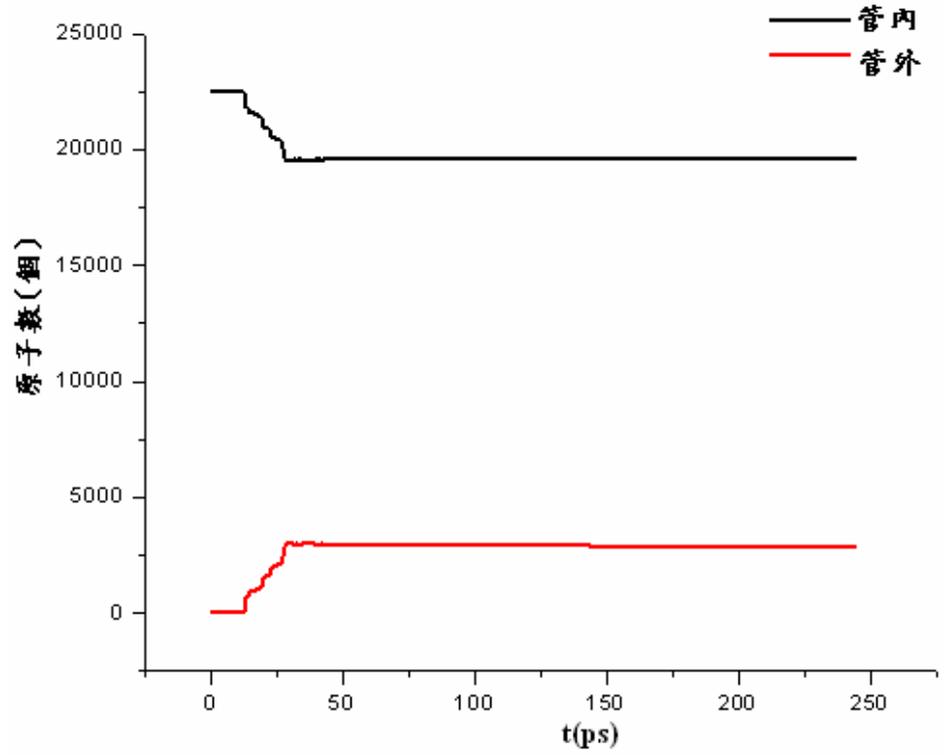


圖 5.13 管內與管外的原子數

5.3.2 瞬時圖

奈米尺度下的噴印系統，最令人困擾的是，驅動力給予流體的能
量不夠大，以至於大量分子未離開噴頭而吸附在噴頭上形成一大顆液
珠，如圖 5.14，這樣的情況不符合經濟效應，因為實際噴出的量，卻
只有少部分噴印在板子上，有大量的分子積在噴頭的部份，所以在加
工時還要每次清理噴頭，且浪費成本。

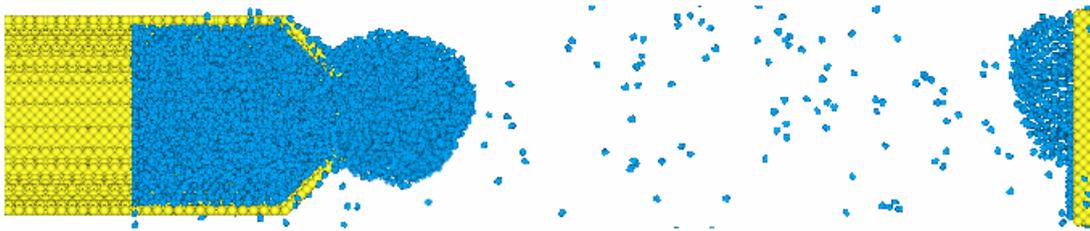


圖 5.14 噴頭形成液珠

所以，經過我們數次的模擬實驗發現，活塞給予流體的瞬間壓力
很重要，能讓分子內能增加，就有足夠的動能飛向板子；所以我們將
選擇活塞的速度，雖然都是相同的平均速度 50m/s，在程式中，經無
因次化後，是每一個時間步進，活塞前進 0.00075 的距離，所以我們
現在針對不同噴出的量，給予不同的瞬時速度。

所以我們將 case1 每 200 個時間步進，活塞前進 0.15 的距離；case2
每 100 個時間步進，活塞前進 0.075 的距離；case3 每 50 個時間步進，
活塞前進 0.0375 的距離。

這樣的設定，讓不同量的噴印動作都在相同時間下完成，且效果
不錯，沒有一大顆液珠在噴頭上形成，瞬時圖如圖 5.15

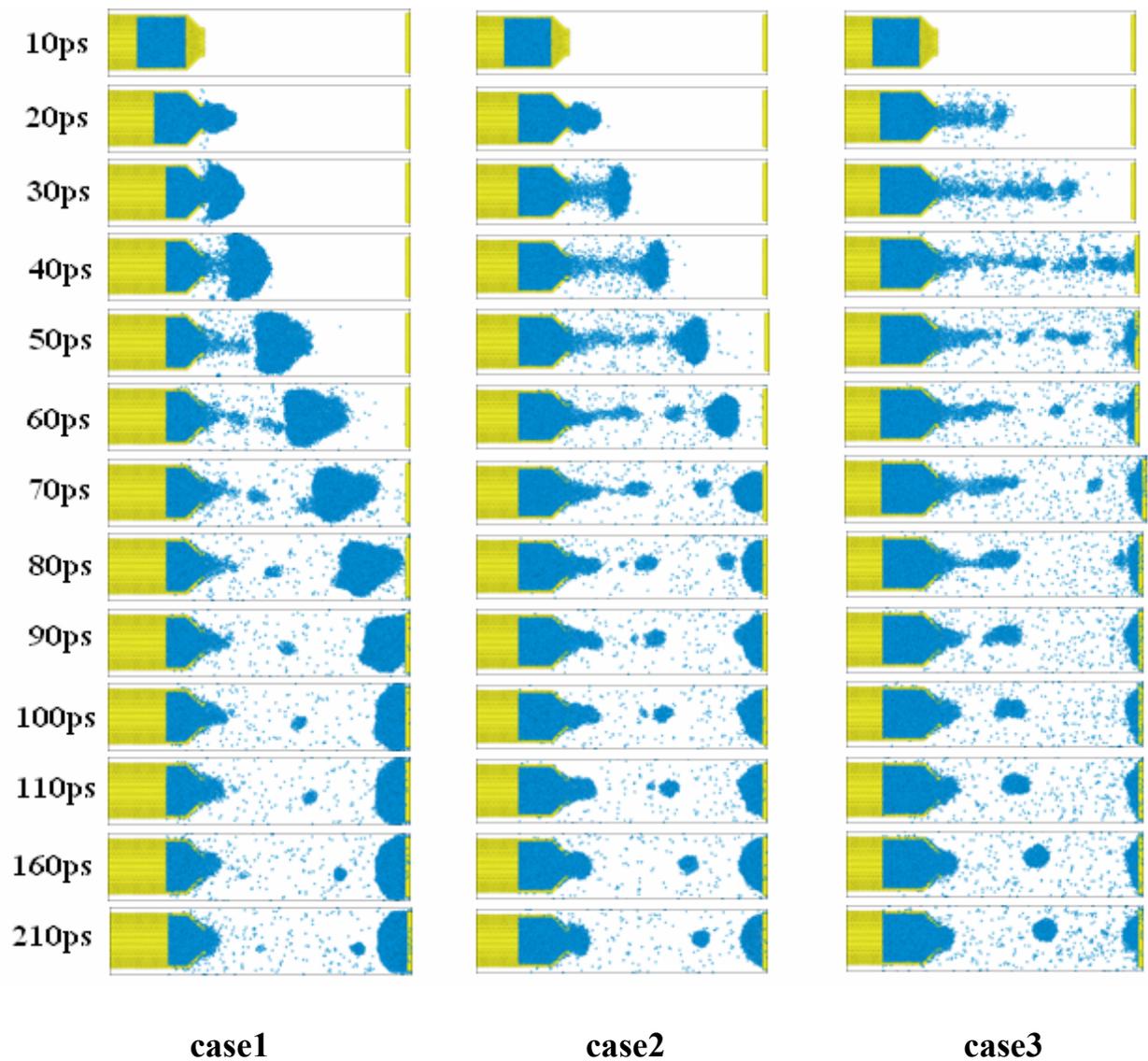


圖 5.15 瞬時圖

我們看到 case1 的水分子明顯獲得了比 case2 及 case3 還大的能量且分子吸附在噴頭的量明顯變少，且板上液體的厚度與噴出的量幾乎成正比。

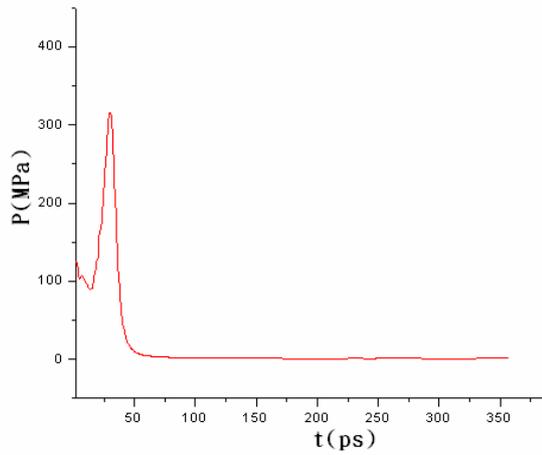
另外，雖然噴出時間相同，但飛行中的液滴，其中 case3 還需要

一段蠻長的時間才能抵達板子，因為能量不夠，速度變慢。

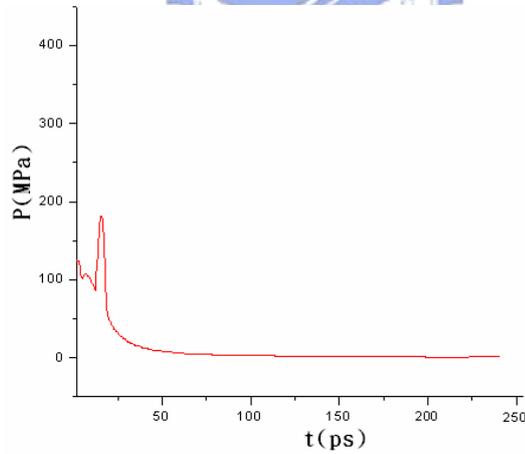
5.3.3 壓力分佈圖

我們從壓力分佈圖發現，Case1 獲得了最大的瞬間壓力將近 300MPa，Case2 獲得最大的瞬間壓力不到 200 MPa，Case3 所獲得的壓力曲線最溫和都不超過 100MPa，如圖 5.16。

case1



case2



case3

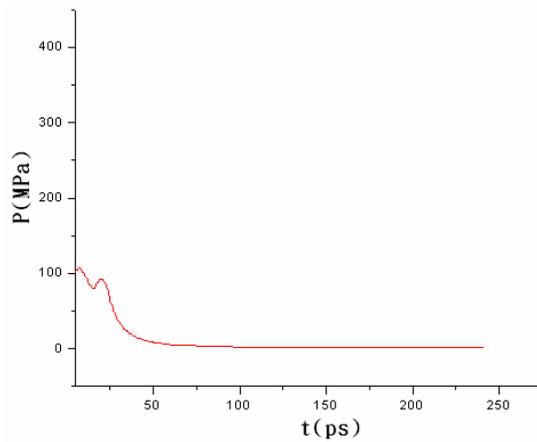


圖 5.16 壓力分佈圖

5.3.4 分子個數分佈圖

我們想更了解此噴印究竟有多少水分子抵達板上，所以做了水分子個數對位置的做圖，如圖 5.17

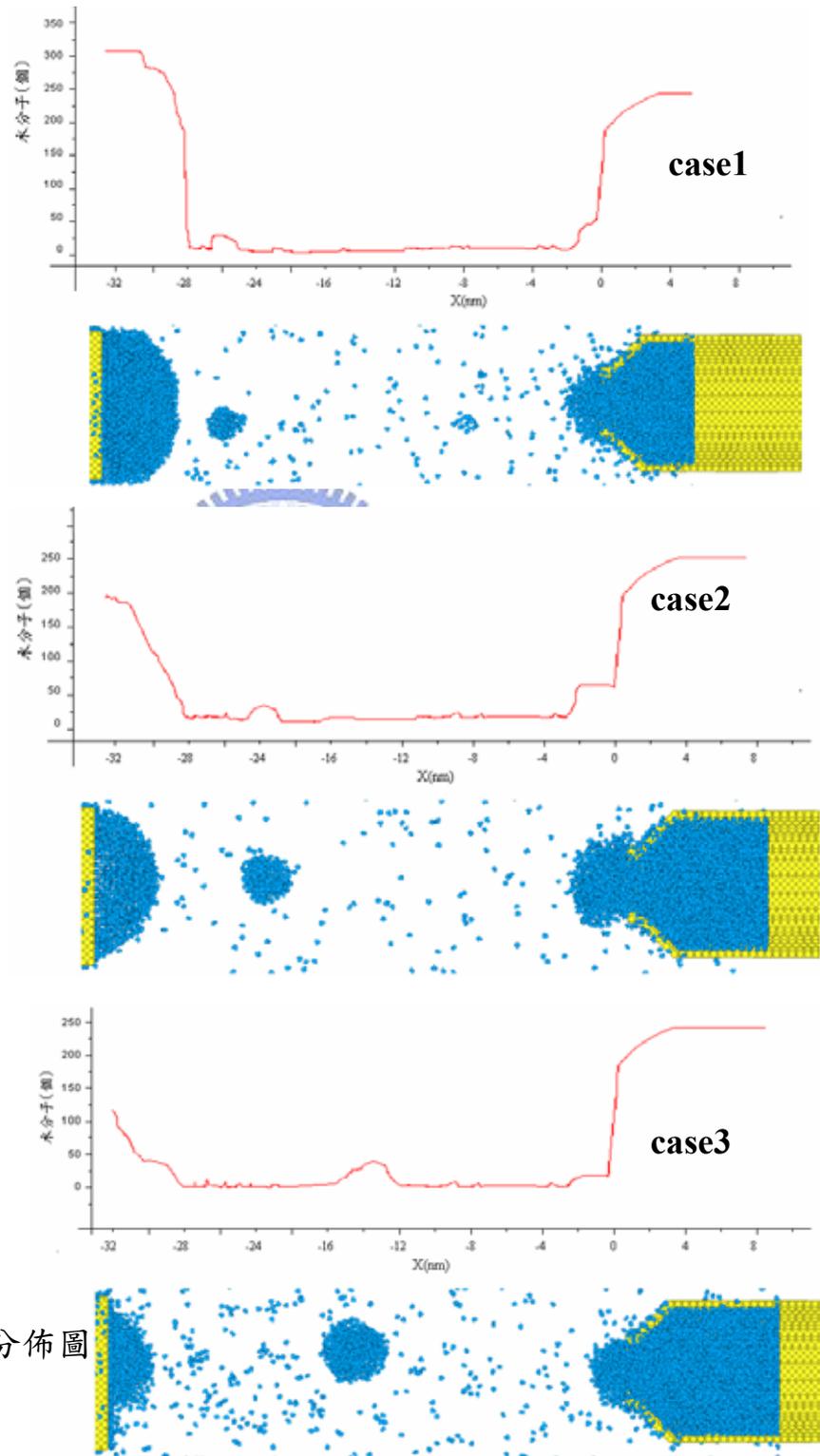


圖 5.17 水分子分佈圖

我們可以發現噴嘴吸附的分子明顯變少，且數量在 case1 約有 80 個水分子，在 case2 約有 120 個水分子，在 case3 約有 100 個水分子，沒有特別的規律性；但板子上的水分子，就幾乎與活塞前進距離成正比，如圖 5.18，在 case1 約有 4153 個水分子於板子上，在 case2 約有 1913 個水分子於板子上，在 case3 約有 903 個水分子於板子上，這是一個極大的好消息，表示藉由這次模擬我們能做到定量的掌控，但要注意越多的量，需要越大的瞬間壓力給予分子飛行的能量。

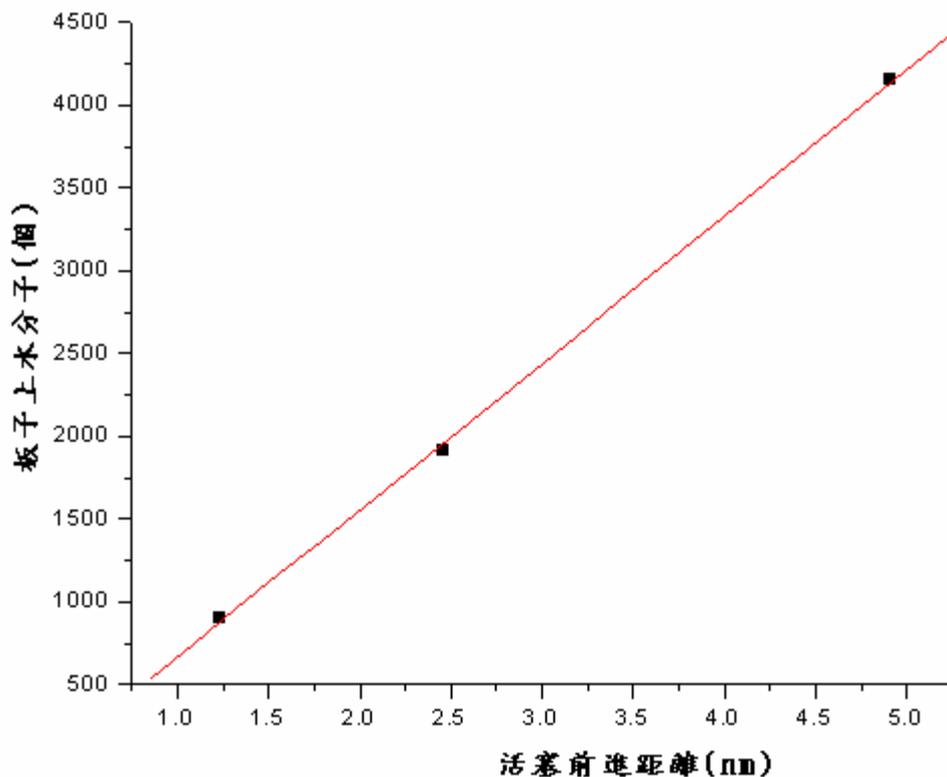


圖 5.18 水分子個數與推進距離作圖

第六章、結論與未來展望

研究中探討不同溫度噴流過程及不同瞬時推速的噴印過程，由實驗結果可知，我們由瞬時圖中液滴的形成、液滴形狀、分子蒸發現象、衛星液滴的產生、打在板子上的圖形、及流場，各項分析顯示出，在溫度較低時，是最適合做精密計算的奈米噴流加工。

當噴流系統溫度為 $T=278(K)$ 時，可看出其蒸發現象較 $T=298,348(K)$ 時相對較低。此外液滴打在板子上的情況也是最優良。且較不易產生衛星液滴，十分利於精密加工。

所以接著噴印的模擬過程就選定溫度為 $278K$ ，重大發現，只要有足夠的趨動壓力，抵達板子上的水分子會幾乎與活塞前進距離成正比，因分子於噴頭吸附的量變少。

期待在未來利用噴墨的加工技術越來越高科技且微小化，可以經由本研究中的模擬系統預先嘗試，降低成本，減少失誤及錯誤估計的損失，在研究中假設噴流系統中成分為純水，實際上噴流系統中成分都較為複雜，所以希望未來可以模擬出更多樣化的物質，讓我們的模擬系統更加接近實際情況，得到更加準確的訊息。

希望我們能在未來全球都全力投入奈米科技的研發時，給予人類對微加工的摸索及了解能有所幫助。

參考文獻

1. Rayleigh, Lord. 1945 The Theory of Sound, Volume II (2nd ed.). New York: Dover.
2. M.C. Yuen, "Non-Linear capillary instability of liquid jet", J. Fluid Mech. Volume 33, pp.151-163, 1968.
3. A. H. Nayfeh, "Nonlinear stability of a liquid jet", Phys. Fluids, Volume 13, pp.841-847, 1970.
4. E.F. Goedde, M.C. Yuen, "Experiments on liquid jet instability", J. Fluid Mech., Volume 40, pp.495-511, 1970.
5. D.F. Rutland, G.J. Jameson, "A nonlinear effect in the capillary instability of liquid jets", J. Fluid Mech., Volume 46, pp.267-271, 1971.
6. W.T. Pimbley, H.C. Lee, "Satellite droplet formation in a liquid jet", IBM J. Res. Dev., Volume 21, pp.21-30, 1977.
7. H. C. Lee, "Drop formation in a liquid jet", IBM Journal of Research and Development, July, pp.364-369, 1974.
8. J. Eggers, and T. F. Dupont, "Drop formation in a one-dimensional approximation of the Navier-Stokes equation", J. Fluid Mech., Volume 262, p.205, 1994.
9. E. L. Kyser, L. F. Collins, and N. Herbert, "Design of an impulse ink jet", J. Appl. Photogr. Eng., Volume 7, pp.73-79.

10. J. E. Fromm, "A numerical study of drop-on-demand jets", in Proceedings of the Second International Colloquium on Drops and Bubbles, pp.54-82, 1982.
11. J. E. Fromm, "Numerical calculation of the fluid dynamics of drop-on-demand jets", IBM J. Res. Develop., Volume 28, pp.322-333, 1984
12. D. B. Bogy, and F. E. Talke, "Experimental and theoretical study of wave propagation phenomena in drop-on demand ink jet devices", IBM J. Res. Develop., Volume 28, pp.314-321, 1984.
13. R. R. Allen, J. D. Meyer, and W. R. Knight, "Thermodynamics and hydrodynamics of thermal ink jets", Hewlett-Packard J., Volume 36, pp.21-27, 1985.
14. A. Asai, "Three-dimensional calculation of bubble growth and drop ejection in a bubble jet printer", Transactions of the ASME, Volume 114, pp.638-641, 1992.
15. F. G. Tseng, C. J. Kim, and C. M. Ho, "A novel microinjector with virtual chamber neck", in Proc. IEEE MEMS Workshop, Heidelberg, Germany, Jan. pp.25-29, 1998.
16. F. G. Tseng, C. J. Kim, and C. M. Ho, "A microinjection free of satellite drops and characterization of the ejected droplets", ASME Int. Mechanical Engineering Congress and Exposition, Anaheim, CA. Nov. 1998.
17. Ping-Hei Chen, Hsin-Yah Peng, Hsin-Yi Liu, S.-L Chang, T.-I Wu, Chiang-Ho Cheng, "Pressure response and droplet ejection of a piezoelectric inkjet printhead", Int. J. Mech. Sci., Volume 41,

- pp.235-248, 1999.
18. T.M. Liou, K.C. Shih, S.W. Chau, S.C. Chen, "Three-dimensional simulations of the droplet formation during the inkjet printing process", *Int. Comm. Heat Mass Transfer*, Volume 29, pp.1109-1118, 2002.
 19. J.Brünahl, Alex M. Grishin, "Piezoelectric shear mode drop-on-demand inkjet actuator", *Sensors and Actuators A*, Volume 101, pp.317-382, 2002.
 20. J. Koplik, J. R. Banavar, "Molecular dynamics of interface rupture", *Phys. Fluids A*, Volume 5, pp.521-536, 1993.
 21. S. Kawano, "Molecular dynamics of rupture phenomena in a liquid thread", *Phys. Rev. E*, Volume 58, pp.4468-4472, 1998.
 22. M. Moseler, U. Landman, "Formation, stability, and breakup of nanojets", *Science*, Volume 289, pp.1165-1169, 2000.
 23. M. Goto, L.V. Zhigilei, J. Hobley, M. Kishimoto, B.J. Garrison, H. Fukumura, "Laser expulsion of an organic molecular nanojet from a spatially confined domain", *J. Appl. Phys.*, Volume 90, pp.4755-4760, 2001.
 24. J. Voigt, B. Reinker, I.W. Rangelow, "NANOJET : Nanostructuring via a downstream plasmajet", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Volume 17, pp.2764-2767, 1999.
 25. J. Voigt, F. Shi, P. Hudek, I.W. Rangelow, "Progress on nanostructuring with Nanojet", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Volume 18, pp.3525-3529, 2000.
 26. I.W. Rangelow, J. Voigt, "NANOJET" : Tool for the nanofabrication", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Volume 19, pp.2723-2726, 2001.

27. J. Voigt, F. Shi, K. Edinger, P. GÜthner, I.W. Rangelow, "Nanofabrication with scanning nanonozzle 'Nanojet'", *Microelectronic Engineering*, Volume 57-58, pp.1035-1042, 2001.
28. G. S. Heffelfinger, "Parallel atomistic simulations", *Computer Physics Communications*, vol.128(2000), pp.219-237.
29. J.N. Israelachvili, "Intermolecular and Surface Force, 2nd ed. " *Academic*, New York (1992).
30. W.G.. Hoover, "Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions", *Physical Review A*, vol.31(1985), pp.1695-1697.
31. S. Nosé, "A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods", *Journal of Chemical Physics*, vol.81(1984), pp.511-519.
32. D.D. Humphreys, R.A. Friesner, B.J. Berne, "A Multiple-Time-Step Molecular Dynamics Algorithm for Macromolecules", *Journal of Physics Chemical*, vol.98(1994), pp.6885-6892.
33. Stephen Harrington, Peter H. Poole, Francesco Sciortino, H. Eugene Stanley, "Equation of state of supercooled water simulated using the extended simple point charge intermolecular potential", 1997 *American Institute of Physics*
34. www.cas.ac.cn/Images/2003/07/04/46742_1.jpg
35. goldenswamp.com/blogImages05/pled.jpg
36. www.yikst.com/photo/pt/tb3.gif
37. www.u-nano.com/images/cataloge_9.gif
38. www.candocom.com/img/p-04.jpg
39. www.taifer.com.tw/.../043010/pictures/aa11.gif
40. www.lsbu.ac.uk/water/images/h2omodels.gif
41. Masakazu Matsumoto, Shinji Saito, Iwao Ohmine, "Molecular

dynamics simulation of the ice nucleation and growth process leading to water freezing”, 2002 nature

42. 卓志哲, "奈米噴流之分子動力學模擬", 碩士論文, 國立清華大學, 2003
43. 顏詠弘, "以分子動力學模擬高分子鏈在縫合線上之排向行為", 碩士論文, 國立清華大學, 2003。
44. 林弘凡, "運用分子動力學與平行運算於奈米流場之研究", 碩士論文, 國立清華大學, 2004。
45. 林俊儀, "以分子動力學模擬奈米壓印的加工行為", 碩士論文, 國立清華大學, 2006
46. 曾煥鋁, "以分子動力學模擬高分子的擠出加工行為", 博士研究, 國立交通大學, 2006
47. Huan-Chuang Tseng, Jiann-Shing Wu, Rong-Yeu Chang, "Surface phenomena of nano-extrusion flow behavior of a polyethylene melt by molecular dynamics simulation", 41st International Symposium on Macromolecules, Macro 2006, Av. Sernambetiba, 2630 Barra da Tijuca - CEP 22620-170 - Rio de Janeiro (Brazil)
48. Jenn-Jye Wang, Rong-Yeu Chang, "The Study of the Application of Molecular Dynamics On Contraction-Expansion Flow", 41st International Symposium on Macromolecules, Macro 2006, Av. Sernambetiba, 2630 Barra da Tijuca - CEP 22620-170 - Rio de Janeiro (Brazil)
49. Rong-Yeu Chang, Chi-Fu Dai "The Fractional Phenomenon of nano

- Polymer Thin Films by Shear Deformation”, 41st International Symposium on Macromolecules, Macro 2006, Av. Sernambetiba, 2630 Barra da Tijuca - CEP 22620-170 - Rio de Janeiro (Brazil)
50. Rong-Yeu Chang, Chun-I Lin, Chi-Fu Dai, “Molecular Dynamics Simulation of Nanoimprinting at Different Process Condition”, pp2556-2560, Annual Technical Conference Proceedings, SPE Antec 2006, Charlotte, North Carolina, May 7-11, 2006 (USA)
51. Huan-Chuang Tseng, Jiann-Shing Wu, Rong-Yeu Chang, , “Application of Parallel Computing on Die Swell of Nano-scale Polymer Extrusion”, pp2325-2329, Annual Technical Conference Proceedings, SPE Antec 2006, Charlotte, North Carolina, May 7-11, 2006(USA)
52. Rong-Yeu Chang, Chi-Fu Dai, “Analyze Rheology of Polymer Thin Film by Nano-Rheometrics Simulation”, pp1258-1264, vol1, ANTEC 2005, SPE’s 63th Annual Technical Conference, Boston, U.S.A., 2005



Appendix A 減縮單位轉換

由於防止計算數值過小而造成電腦計算溢位的問題，因此通常都會採用減縮單位來處理計算數值。

本研究中模擬的基本單位為水分子中的 O，因此所有減縮單位皆以此為基本單位，主要設定的部分為氧分子的質量、特徵長度與能量，以及其他衍生的參數性質，如表 A.1 所示。

表 A.1 減縮單位換算表

減縮單位相關參數數值		SI 制單位
Mass	m	$1.8 \times 10^{-2}(\text{kg/mole})$
Length	σ	$3.166 \times 10^{-10}(\text{m})$
Energy	ε	$648.923(\text{J/mole})$
Time	τ	$1.667 \times 10^{-12}(\text{s})$
Density		$1(\text{g/cm}^3)$
Pressure		$2.04966 \times 10^{32}(\text{Pa/mole})$
Temperature		$78.113(\text{K})$

