

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

以平行分子動力學與密度泛函理論研究鎳鉍塊材金屬玻璃 形成機制與機械性質 研究成果報告(精簡版)

計畫類別：個別型
計畫編號：NSC 100-2221-E-276-002-
執行期間：100年08月01日至101年07月31日
執行單位：美和學校財團法人美和科技大學資訊管理系

計畫主持人：陳權

計畫參與人員：碩士班研究生-兼任助理人員：馮宇廷
碩士班研究生-兼任助理人員：蔡鎮宇

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

公開資訊：本計畫可公開查詢

中華民國 101 年 11 月 01 日

中文摘要：本計劃預計以一年的時間，以密度泛函理論(DFT)及分子動力學(MD)研究於鎳-鉭(Ni/Ta)塊材金屬玻璃(BMG)形成，利用壓痕探討其機械性質原理。我們先利用密度泛函理論(DFT)求出鎳-鉭(Ni/Ta)塊材金屬玻璃(BMG)的穩定結構及其使用等效介質理論(effective-medium theory, EMT)計算勢能，再利用 Force-matching method(FMM)修正並求出 Ni-Ta 塊材金屬玻璃的勢能函數。在獲得 Ni-Ta 塊材金屬玻璃的穩定結構後，利用壓痕行為探討機械性質，如硬度與彈性模數分析、原子級應力分析及變形分析。

中文關鍵詞：分子動力學, 密度泛函理論, 等效介質理論

英文摘要：One-year project is proposed to investigate the Ni-Ta binary bulk metallic glasses(BMG) by molecular dynamics(MD) and density functional theory(DFT). The main focus of the project execution in one year are listed below:

First year:

First, the density functional theory (DFT) is utilized to obtain the most stable structures and potential energy that is calculated on effective-medium theory of bulk metallic glasses in Ni-Ta. Afterwards, we use the force-matching method(FMM) to modify parameters of potential function. After we already confirm the stable structures of bulk metallic glasses in Ni-Ta, the mechanical properties such as hardness and elastic modulus, an atomistic stress analysis and deformation analysis will be explored on nanoindentation process.

英文關鍵詞：molecular dynamics, density functional theory, effective-medium theory

以平行分子動力學與密度泛函理論研究鎳鈮塊材金屬玻璃形成機制
與機械性質

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 100-2221-E-276-002

執行期間：100 年 8 月 1 日至 101 年 7 月 31 日

執行機構及系所：美和科技大學資管系

計畫主持人：陳權

計畫參與人員：馮宇廷、蔡鎮宇

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本計畫除繳交成果報告外，另須繳交以下出國心得報告：

赴國外出差或研習心得報告

赴大陸地區出差或研習心得報告

出席國際學術會議心得報告

國際合作研究計畫國外研究報告

處理方式：除列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

中 華 民 國 101 年 10 月 31 日

計畫中文摘要

本計畫預計以一年的時間，以密度泛函理論(DFT)及分子動力學(MD)研究於鎳-鉭(Ni/Ta)塊材金屬玻璃(BMG)形成，利用壓痕探討其機械性質原理。

首先,我們先利用密度泛函理論(DFT)求出鎳-鉭(Ni/Ta)塊材金屬玻璃(BMG)的穩定結構及其使用等效介質理論(effective-medium theory, EMT)計算勢能,再利用 Force-matching method(FMM)修正並求出 Ni-Ta 塊材金屬玻璃的勢能函數。在獲得 Ni-Ta 塊材金屬玻璃的穩定結構後,利用壓痕行為探討機械性質,如硬度與彈性模數分析、原子級應力分析及變形分析。

計畫英文摘要

One-year project is proposed to investigate the Ni-Ta binary bulk metallic glasses(BMG) by molecular dynamics(MD) and density functional theory(DFT). The main focus of the project execution in one year are listed below:

First year:

First, the density functional theory (DFT) is utilized to obtain the most stable structures and potential energy that is calculated on effective-medium theory of bulk metallic glasses in Ni-Ta. Afterwards, we use the force-matching method(FMM) to modify parameters of potential function. After we already confirm the stable structures of bulk metallic glasses in Ni-Ta, the mechanical properties such as hardness and elastic modulus, an atomistic stress analysis and deformation analysis will be explored on nanoindentation process.

前言

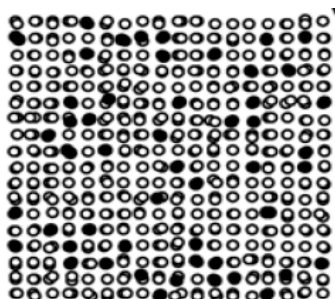
由於微觀構思逐漸萌芽使得奈米尖端科技時代的來臨,其中微觀的化學性質與物理性質有別於巨觀。奈米科技是研究尺寸介於 0.1~100nm 之間及物質組成的體系運動規律和相互作用,以及可能應用於科學技術或是工業製程,奈米科技主要包括:(1)奈米體系物理學;(2)奈米化學;(3)奈米材料學;(4)奈米生物學;(5)奈米電子學;(6)奈米加工學;(7)奈米力學[1],其中奈米力學探討出奈米尺寸之多層材料具有超高強度,其材料之強度遠高於組成多層材料中的個別材料,除此之外,奈米微粒的最大特點是表面體積比較高,表面能大,因此表面活性也高。而對於現今奈米科技訴求的是近分子原子等級的物質操控、設計和製造而產生新穎的特性且有應用價值之物質、材料、元件與系統。奈米尺度產生之新穎現象與特性,主要基於奈米量子尺寸效應及表面效應所造成;這使得物質的熔點、熱阻、磁性、電學位能、光學性能、化學活性、表面能和催化性...等,皆與巨觀材料所呈現的不同,因而產生了不同的性質有別於巨觀,不同於古典牛頓力學,在微觀方面是以量子力學的觀點來研究物質的物理與化學等性質,故引發新的應用契機。因此近十幾年的時間,全世界先進國家皆投入龐大經費全力發展奈米科技。

文獻探討

巨觀而言,合金結構物以不同方法形成,但是以微觀角度亦有探討合金結構裡的原子排列,亦有不同結構形成,而原子的排列形態可分為下列兩大類:

(1) 結晶結構(crystalline alloy)：

晶體是原子、離子或分子按照一定的周期性，在結晶過程中，在空間排列形成具有規則有序的幾何外形的固體，如圖一所示。晶體的一些性質取決於將分子聯結成固體的結合力的相互作用。如果結合力強，晶體有較高的熔點。如果它們稍弱一些，晶體將有較低的熔點，也可能較易彎曲和變形。如果它們很弱，晶體只能在很低溫度下形成，此時分子可利用的能量不多。然而分成下列四種主要的晶體鍵。

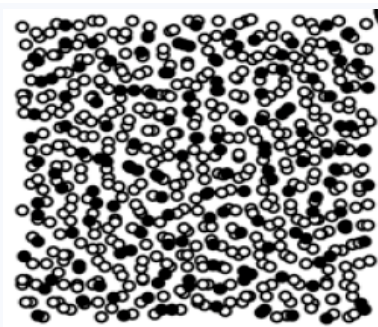


圖一 結晶結構

1. 離子晶體：由正離子和負離子構成，靠不同電荷之間的引力結合在一起。在離子晶體中，電子從一個原子轉移到另一個原子，其中氯化鈉是離子晶體的一例。
2. 共價晶體：共價晶體的原子或分子共享它們的價電子。鑽石、鍺和矽是重要的共價晶體。
3. 金屬晶體：具有金屬離子及自由電子，作用力為靜電引力，沒有固定熔點，具金屬光澤，易導電、導熱，延展性佳，然而金屬的原子變為離子，被自由的價電子所包圍，當這些電子全在同一方向運動時，它們的運動稱為電流。
4. 分子晶體：分子晶體中每個分子的一端有少量的負電荷，另一端有少量的正電荷，其中分子完全不分享它們的電子，而它們的結合是由於從分子的一端到另一端電場有微小的變動。因為這個結合力很弱，這些晶體在很低的溫度下就熔化。典型的分子結晶，例如固態氧和冰。

(2) 非結晶結構(Amorphous)：

亦稱為金屬玻璃(metallic glass)，它是種長程無序或短程有序的原子排列，如圖二所示。而非晶結構材料的範圍包含了非晶結構合金、非晶結構半導體、非晶結構超導體及傳統的氧化物玻璃等，其原子尚未排列完整在熱力學模型上，而原子存在於適合的晶格之前，卻已失去運動速度，但依然保留有液態時原子的大致分布。其中以非結晶合金包括其優越的強度和硬度，優異的耐腐蝕性、耐磨性及較高的熱穩定性，加上其一般不能接受均勻塑性變形一直是科學家和工程師探討主題。



圖二 非結晶結構

最先於西元 1960 年由美國的 Duwez 等人以快速冷卻的實驗成功製作出成分為 Au₇₅Si₂₅ 的非晶合金[2]。由材料科學的角度，使用亂數原子結構，其原子在晶格裡具有不同的原子位置，但是必須符合合理的勢能能量(potential energy)，才能判斷此非晶合金是否存在與否，所以金屬合金在熔融態時原子的擴散非常快速，這使得合金冷卻時過冷液體轉變為結晶態可在小於 10⁻⁵ 秒的時間內發生，因此合金要形成非晶質是不容易的，能夠成功製作非晶質合金是一大突破，除此方法以外，近年來發現依比例組成，改變合金之間的配位數，可以有效控制形成結晶結構或是非結晶結構的合金，例如鎳(Ni)與鉭(Ta)的二元非金屬玻璃，一般來說鉭的配位數通常比鎳來的大很多，所以增加鎳的濃度，當配位數為 13 時，二十二面體的片段會增加，當配位數為 15 時，二十六面體的片段會減少，當配位數為 16 時，二十八面體的片段會減少[3]，然而由不同程度的塑性破壞和脆性斷裂的複雜結構，可以觀察非結晶金屬玻璃形成能力和變形破壞機制，在金屬材料而言，兩種不同的金屬在界面處往往存在著許多不同的物質特性，如晶格常數、彈性模數、滑移面等，這些差異的存在將會影響整個材料的彈性模數或硬度等機械性質[4]，此外相對易於製作成散裝形狀的非晶合金，結合其獨特的機械性能，更能加以應用於不同領域[5]。在最近，一些過渡金屬、二元塊材非晶合金在已建立特定組成下，以銅模方式鑄造塊材，例如在 Cu-Zr[6-9]，Cu-Hf[8-10]和 Ni-Nb[11]共晶系統。其中鋁化物和矽化物近來備受關注，它們的熔點相對較高，加上其他屬性，如密度低，強度高，耐腐蝕性好，使它們是非常有前途的高溫結構材料，最大的缺點是它們的脆性金屬間化合物的性質。因此，需設法改善他們的韌性合金的組成，所以相對穩定度較高的 Ni-based 的組成是比較容易改變合金之間的比例，但是需考慮化合物可能的結構變化引起的合金，因為塊狀非晶合金具有獨特性能，如高強度，大彈性應變極限，高硬度，良好的軟磁性能和優異的耐腐蝕性[12]，值得注意的是高斷裂強度和韌性好，可用於一元、二元或多元金屬元素為基礎系統的合金組成，例如 Zr-based[13-15]，Ti-based[16]，Ni-based[17-22]和 Cu-based[23-24]的系統，以 Ni-based 的系統，則以 Ni-Nb 非晶合金具有最高的強度和斷裂耐蝕性最好。另外一方面 Ni-Nb-based 的非晶合金也已合成 Ni-Nb-Ti, Ni-Nb-Zr 三種元素合金。則 Ni-Nb-Ti-Zr-based 具有超過 2700MPa 的強度。在 heats of mixing 的情形下，發現 Nb 與 Ti 具有相同原子大小，Ti 熔化溫度高於 Nb，故預計將表現出較高的機械強度和較高的熱穩定性。

研究目的

目前原子級的尺寸，更是巨觀檢測技術所望塵莫及的。奈米尺度材料之機械性質的量測，最主要方法為奈米壓痕 (nanoindentation) 檢測技術。所謂奈米壓痕檢測技術是一種施加力量於探針後，將探針壓於奈米金屬玻璃材料，以檢測材料性質的一種技術。藉由此過程所得到之負載-深度曲線，便可測得薄膜材料的硬度、彈性模數、殘留應力與斷裂韌性等機械性質。在材料磨耗性質的測試上，由於傳統材料磨耗性質的量測方式荷重過重，對於奈米尺度下物質的量測會造成數據不精準。目前，奈米尺度下磨耗性質最主要的量測方式為奈米刮痕 (Nanoscratch)，奈米刮痕試驗是經奈米壓痕試驗的衍伸，藉由施加一正向力於探針後控制探針在材料表面水平方向的位移，再經由刮除材料的過程中量測探針所受的切削力 (Cutting Force) 及正向力 (Normal force)，並可求得材料的磨擦係數。對於奈米元件，即可利用這些材料的機械性質，作為設計與製造的重要參考依據。

對於奈米壓痕的研究，大致可歸類塊材之彈性模數及硬度的影響分析；塊材在奈米壓痕下之塑性力學 (plasticity)、堆積隆起 (pile-up)、陷下凹入 (sink-in) 及晶粒成核 (nucleation) 等微觀現象的分析，此外由於非晶質合金(amorphous metal)原子無序排列故不產生差排現象

(dislocation)；塊材的尺寸效應對其機械性質的影響分析；塊材在不同的表面粗糙度下，對塊材之

彈性模數及硬度的影響分析；探針對塊材在不同的探針半徑、不同的接觸面積及不同的作用速率下，其對塊材機械性質之影響分析；塊材在其他不同成份材料的摻入下，摻入量對塊材之彈性模數及硬度的影響分析；不同成份的之機械性質的量測與分析；不同材料類型所構成之塊材的機械性質分析等。

由於電腦科技的快速發展，使得電腦之運算能力得以大幅的提升，對於在奈米尺度下的奈米壓痕之數值模擬，目前已可藉助於分子動力學來模擬壓痕過程之種種變化機制。在壓痕方面最先由 Landma 等人[26]為最先藉由分子動力學建構奈米壓痕模擬系統的學者，他們以鎳 (Ni) 為尖針壓入金 (Au) 薄膜來研究兩金屬間吸附力之相互作用關係、接觸時的原子形態及其間之力學反應。其模擬結果再與原子力顯微鏡 (AFM) 的實驗結果進行比對，發現兩個重要現象：第一個現象是當鎳尖針很接近金薄膜時，交界面處之金原子發生非彈性變形而造成不穩定之 jump-to-contact 現象。第二個現象則是當尖針與薄膜分離時，因兩材料之吸附力而導致薄膜的金原子黏附在鎳尖針上，進而造成頸縮現象。後續學者亦在相關的研究上做了一些探討[27, 28]。除了上述關於尖針與薄膜接觸之交互作用的研究之外，Gannepalli 等人[29]亦探討了壓痕形成時，薄膜從彈性變形至塑性變形的過程中，尖針對薄膜所造成的局部變形與基板結構所產生的變化情形。Zhang 等人[30, 31]則是以分子動力學研究矽 (Si) 薄膜在壓痕過程中，各種階段的相轉換過程，並提出一應力準則 (stress criterion) 來作為轉換過程中力學描述，也以相同原理來探討塊材金屬玻璃壓痕部分。

我們為了驗證模擬可呈現實驗所得到的結果以達到可用模擬的方法預測其他不同的實驗之現象，所以本計畫首先利用模擬來呈現塊材金屬的結構是否存在於自然界的的可能性，兼併探討模擬結晶與非結晶結構所佔據的比例。另外，在此也應用上述相同原理來探討塊材壓痕部分，並與實驗相同比例結構驗證是否具有相同的機械性質。倘若發現實驗上尚未檢測出的結構物，可以利用模擬方法進而預先測出此結構物是否存在以及其機械性質，並以此為依據節省實驗經費上龐大的開銷。

研究方法

本研究計畫將藉由分子動力學模擬的方法來探討金屬玻璃(bulk metallic glasses) 塊材之奈米壓痕行為。將以鎳-鉭(Ni/Ta)為對象，透過模擬的方法來幫助我們取得穩定 Ni-Ta 塊材金屬玻璃結構，而用能量最小化之方法來得到最穩定的結構，首先必須去計算原子間的作用力以及系統的能量，目前要取得原子間的作用力以及系統能量的方法有兩種；第一種是以量子力學角度出發的第一原理 (First Principles) 算法中的密度泛函理論(DFT)，另外一種就是使用勢能函數(Potential Function)，在這兩種方法中，以第一原理所計算出來的原子間的作用力和系統能量的結果是最準確的，但是以目前電腦的計算能力必須要花費大量的資源和時間，所以利用第一原理來計算大量原子間的作用力以及系統能量或是穩定結構是有一定困難性存在的，因此為了要節省計算的時間，我們也可以使用勢能函數來得到能量最穩定的結構，並利用穩定結構研究其在不同厚度、不同溫度與不同壓痕深度等條件下，該塊材之奈米壓痕行為，如：壓痕曲線、薄膜硬度、彈性模數、晶格變形與介面微結構變化等。所用之方法除了分子動力學模擬之外，另外亦將引用最近發展出而非常受矚目之成長串列法 (growing string method) 來模擬出較接近真實之奈米壓痕速率，以克服傳統分子動力學在這方面的缺憾。以下將就本研究計畫中所使用的方法作一簡單的介紹。

2-1 密度泛函理論(Density Functional Theory)

為了更準確的得到 Ni-Ta 塊材金屬玻璃的能量結構和了解機械特性。本研究使用密度泛函理論 (Density Functional Theory, DFT) 來求得我們所需勢能函數。DFT 是種簡化但不失精確的多電子系統處理方法。一般研究材料的物理性質需從波函數出發，再用 Slater 行列式去解多電子的系統，但當電子數量太多時會產生大量的行列式，運算上非常繁雜，計算量也非常大。直到 1960 年代由 Walter Kohn 等人所提出的局部密度近似(LDA)解決了此難題，DFT 的理論就此開始蓬勃發展，以下將對 DFT 做詳細

的介紹。

(1) 電子密度

DFT 是使用電子密度 n 為基本變數，如此表達系統的波函數僅需用三維的座標當表示之，最多再加上自旋變數，如此可將量子理論的基態簡化許多。其計算的主要方程式為 Kohn-Sham 方程式，與 Hartree-Fock 類似但同時包含了交換(exchange)效應與相關(correlation)效應。而其中的電子密度 n 為整個密度泛函理論最重要的性質，定義如下：

$$n(\vec{r}) = \langle \Psi | \Psi^*(r) \Psi(r) | \Psi \rangle = N \int \cdots \int |\Psi(x_1 x_2 \cdots x_N)|^2 ds_1 d\bar{x}_2 \cdots d\bar{x}_N \quad (1)$$

$n(\vec{r})$ 是由四個變數所組成的函數，方程式(1)決定了空間中某個體積 $d\vec{r}$ 內找到 N 個電子中任一電子的機率。此函數在無窮遠處為零，而對全空間的積分則可得總電子數目 N 。而原子核是有效點電荷，其位置與電子密度函數的關係式如下：

$$\left. \frac{\partial \bar{n}(r_A)}{\partial (r_A)} \right|_{r_A=0} = -2Z_A n(\vec{r}_A) \quad (2)$$

其中 Z 是原子核 A 的原子數， r_A 是與 A 的距離，而 \bar{n} 是球型平均密度。而遠離原子核時電子密度的方程式近似如下：

$$n(\vec{r}) \approx \exp[-2\sqrt{2I}|\vec{r}|] \quad (3)$$

(2) 托馬斯-費米模型模型(Thomas-Fermi model)

為求解波函數 Ψ 的性質，托馬斯與費米於 1927 年提出了著名的 Thomas-Fermi model。他們以均勻電子氣體為基本假設，將動能以電子密度泛函形式表示如下：

$$T = \int t[n(\vec{r})] d^3r \quad (4)$$

$$t[n(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} [n(\vec{r})]^{\frac{5}{3}} \quad (5)$$

其中 $t[n]$ 為內部電子無相互作用的均勻氣體動能。將上述動能加上原子核間與電子間的勢能即可得古典的能量表示

$$E_{TF}[n(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int n^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{n(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r}_1)n(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (6)$$

(3) Hohenberg-Kohn model(HK model)

Hohenberg 與 Kohn 在 1964 年發表了關於 DFT 證明[32]，表示在穩定的量子力學系統中，每個物理量均可由基態密度求出。HK 證明兩件事：

第一：多電子系統的基態是電子密度的唯一函數。故可將電子密度視為基本變數，進而求出所有性質。

第二：證明對於正確的電子密度，能量函數 $F_{HK}[n]$ 能得一最小值，等同基態能量，這些性質使我們能使用變分原理決定基態能量和密度。

(4) Kohn-Sham 方程式

由上述的 TF model 和 HK model 可知一個系統的基態能量可以寫成

$$E[n(\vec{r})] = \min_{\rho \rightarrow 0} \left(\int n(\vec{r}) V(\vec{r}) d^3 r + F[n(\vec{r})] \right) \quad (7)$$

而其中 $F[n]$ 為動能項、古典庫倫的交互作用項和無古典對應項的總合

$$F[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r d^3 r' + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (8)$$

其中動能項與交互作用能項為待解項。而 Kohn 和 Sham 於 1965 提出處理方法[33]，即以有交互作用的系統密度計算無交互作用的系統。經由推導，最後我們可得 Kohn-Sham 方程式

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[\int \frac{n(\vec{r}_2)}{r_{12}} + V_{xc}(\vec{r}_1) - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \psi_i = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}_1) \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (9)$$

$$V_{eff}(\vec{r}_1) = \int \frac{n(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{xc}(\vec{r}_2) - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (10)$$

所以一但得知方程式(9, 10)中各項的值，我們就可以知道有效勢能 V_{eff} ，再經推導即可求得軌域。再代入方程式(7)則可得其自洽解之值如基態密度函數及基態能量。 $E_{xc}[n(\vec{r})]$ 是一個重要的泛函，但能使用非常簡單的局部密度近似(Local density Approximation, LDA)，就可以得到非常好的效果。

定義系統的交換-相關效應(exchange-correlation)能量為

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n(\vec{r})] d^3 r \quad (11)$$

將方程式(11)形式改成如下

$$v_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[n]}{\delta n(r)} = \epsilon_{xc}[n(r)] + n(r) \frac{\delta \epsilon_{xc}(n)}{\delta n} \quad (12)$$

故 KS 方程式可寫成

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[v(r) + \int \frac{n(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + v_{xc}^{LDA}(r) \right] \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (13)$$

故得應用於交換-相關效應的 Kohn-Sham 局部密度泛函(KS-LDA)

其中單一電子的交換-相關效應 exchange-correlation 能量為

$$\epsilon_{xc}[n(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3n(\vec{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (14)$$

而此交換-相關效應能 $\epsilon_{xc}[n(\vec{r})]$ 能進一步推導成

$$\epsilon_{xc}(n) = e_x(n) + e_c(n) \quad (15)$$

對於密度為 (\bar{n}) 的均勻電子氣體，其能量可由狄拉克交換能量方程式

$$C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} e_x = -C_x n(r)^{\frac{1}{3}} \quad (16)$$

Kohn 與 Sham 在 1965 年給出交換作用能量(exchange energy)為

$$e_x(n) = \frac{-0.458}{r_s} \quad (17)$$

相關效應能量(correlation energy)則已於 1938 年由 Wigner 估計為

$$e_c(n) = \frac{-0.44}{r_s + 7.8} \quad (18)$$

$$\text{式中的 } r_s \text{ 代表每一個電子所佔之球半徑，即 } \frac{4}{3}\pi r_s^3 = \frac{1}{n} \quad (19)$$

Ceperley 等人在 1980 年用 Quantum Monte-Carlo 的方法求出更準確的公式[34]。

2-2 Force-matching method 介紹

Force-matching method 為 F. Erolessi 和 J. B. Adams 發表之找出參數並使其最佳化的方法 [35]。本計劃在使用之前由 DFT 所求出的最穩定結構得知力量與位置資訊後，更進一步利用 FMM 的方法找到更精準的勢能函數參數，並將所修正或找到的勢能函數運用於分子動力學的模擬中。在本計劃中，可以利用此方法獲得如非結態 Ni-Ta 合金結構 EMT 的勢能參數，而 FMM 主要的運算式如下：

$$Z = Z_F + Z_C \quad (20)$$

$$Z_F = \sum_{j=1}^{N_A} \sum_{\alpha=x,y,z} W_j \frac{(f_{i\alpha} - f_{0,j\alpha})^2}{f_{0,j}^2 + \varepsilon_j} \quad (21)$$

$$Z_C = \sum_{k=1}^{N_C} W_k \frac{(A_k - A_{0,k})^2}{A_{0,k}^2 + \varepsilon_k} \quad (22)$$

其中 Z 是目標函數(target function)， N_A 與 N_C 是所選取的資料各數，W 是權重函數， Z_F 與 Z_C 分別為力量項與總體項(可能是晶格常數或者能量等等)之所以運用到 DFT，是因為 DFT 有考慮到電子的效應，所以求取出來的相關數據是最為準確的，當目標函數的數值越小時，就代表與 reference data 的差距愈小，就可得知相對應的勢能參數。我們用這方法來找出更準確的參數，並由這些參數來修正 EMT 勢能。

結果與討論

本計畫利用分子動力學數值模擬之方式，以亂數建立非晶態 Ni-Ta 合金初始架構，再利用密度泛函理論(DFT)求出穩定結構及能量，接著利用 Force-matching method(FMM)求出分子動力學(MD)的勢能函數。利用 MD 利用壓痕探討其 Ni-Ta 塊材金屬玻璃機械性質，如硬度與彈性模數分析、原子級應力分析及變形分析。在學術方面，結合了密度泛函理論、分子動力學及材料科學等不同領域的知識與技術，除了提供奈米尺度下材料行為特性的學術參考價值外，並為跨領域的理論結合提供了學術研究的參考價值，也利用此計畫之研究發表了國際性之研討會論文。

本計畫提升參與人員對程式的撰寫及程式架構的能力，由程式的撰寫瞭解程式的基本語法；由程式的架構了解整個程式的運作過程與製程順序配合，使參與人員對於程式的邏輯能清楚地了解。將撰寫完成與架構完成的程式進行套裝化，在這工作的過程中，參與的工作人員可以對整個程式的架構做最後的整合，進而培養參與人員有發展套裝軟體的能力。

參考文獻

- [1] 五南圖書出版公司 奈米材料 張立德 編著
- [2] I. W. Klement, R.H. Willens, and P. Duwez, *Nature* 187, 869 (1960).
- [3] Y. Dai, J. H. Li, X. L. Che, and B. X. Liu, Advanced Materials Laboratory, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China, Received: January 30, 2009; Revised Manuscript Received: March 31, 2009
- [4] Gannepalli, A. and Mallapragada, S.K. "Molecular dynamics studies of plastic deformation during silicon nanoindentation". in 8th Foresight Conference on Molecular Nanotechnology. 2000. Bethesda, Maryland.
- [5] Trexler, M.M., Thadhani, N.N., Mechanical properties of bulk metallic glasses, *Progress in Materials Science* (2010)
- [6] D. Wang, Y. Li, B.B. Sun, M.L. Sui, K. Lu, E. Ma, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 4029.
- [7] D.H. Xu, B. Lohwongwatana, G. Duan, W.L. Johnson, C. Garland, *Acta Mater.* 52 (2004) 2621.
- [8] A. Inoue, W. Zhang, *Mater. Trans.* 45 (2004) 584.
- [9] M.B. Tang, D.Q. Zhao, M.X. Pan, W.H. Wang, *Chin. Phys. Lett.* 21 (2004) 901.
- [10] G. Duan, D.H. Xu, W.L. Johnson, *Metall. Mater. Trans. A* 36A (2005) 455.
- [11] L. Xia, W.H. Li, S.S. Fang, B.C. Wei, Y.D. Dong, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 026103.
- [12] A. Inoue, *Acta Mater.* 48 (2000) 279–306.
- [13] A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto, *Mater. Trans. JIM* 36 (1995) 391–398.
- [14] W.L. Johnson, *MRS Bull.* 24 (10) (1999) 42–56.
- [15] Q. Zhang, W. Zhang, A. Inoue, *Scripta Mater.* 55 (2006) 711–713.
- [16] T. Zhang, A. Inoue, *Mater. Trans. JIM* 39 (1998) 1001–1106.
- [17] T. Zhang, A. Inoue, *Mater. Trans.* 43 (2002) 708–711.
- [18] A. Inoue, W. Zhang, T. Zhang, *Mater. Trans.* 43 (2002) 1952–1955.
- [19] W. Zhang, A. Inoue, *Mater. Trans.* 43 (2002) 2342–2345.
- [20] L.Y. Chen, H.T. Hu, G.Q. Zhang, J.Z. Jiang, *J. Alloys Compd.* 443 (2007) 109–113.
- [21] W. Zhang, A. Inoue, *Scripta Mater.* 48 (2003) 641–645.
- [22] D. Xu, G. Duan, W.L. Johnson, *Acta Mater.* 52 (2004) 3493–3496.
- [23] A. Inoue, W. Zhang, T. Zhang, K. Kurosaka, *Acta Mater.* 49 (2001) 3645–3652.
- [24] W. Zhang, A. Inoue, *J. Mater. Res.* 21 (2006) 234–241.
- [25] Yingmin Wang,^{a,*} Qing Wang,^a Jijun Zhao^a and Chuang Dong^{a,b,**}, *Scripta Materialia* 63 (2010) 178–180
- [26] U. Landman, W. D. Luedtke, N. A. Burnham, and R. J. Colton, "Atomistic mechanisms and dynamics of adhesion, nanoindentation and fracture," *Science*, vol. 248, pp. 454-461, 1990.
- [27] C. W. Yong, W. Smith, and K. Kendall, "Molecular dynamics simulations of (001) MgO surface contacts: effects of tip structures and surface matching," *Nanotechnology*, vol. 14, pp. 829-839, 2003.
- [28] O. Miesbauer, M. Gotzinger, and W. Peukert, "Molecular dynamics simulations of the contact between two NaCl nano-crystals: adhesion, jump to contact and indentation," *Nanotechnology*, vol. 14, pp. 371-376, 2003.
- [29] A. Gannepalli and S. K. Mallapragada, "Molecular dynamics studies of plastic deformation during silicon nanoindentation," *Nanotechnology*, vol. 12, pp. 250-257, 2001

- [30] W. C. D. Cheong and L. C. Zhang, "A stress criterion for the β -Sn transformation in silicon under indentation and uniaxial compression," *Key Eng. Materials*, vol. 233-236, 2003.
- [31] W. C. D. Cheong and L. C. Zhang, "Molecular dynamics simulation of phase transformations in silicon monocrystals due to nano-indentation," *Nanotechnology*, vol. 11, 2000.
- [32] Hohenberg P, Kohn W. INHOMOGENEOUS ELECTRON GAS. *Phys Rev B*. 1964;136(3B):B864-&.
- [33]Ceperley DM, Alder BJ. GROUND-STATE OF THE ELECTRON-GAS BY A STOCHASTIC METHOD. *Phys Rev Lett*. 1980;45(7):566-9.
- [34]Kohn W, Sham LJ. SELF-CONSISTENT EQUATIONS INCLUDING EXCHANGE AND CORRELATION EFFECTS. *Physical Review*. 1965;140(4A):1133-&.
- [35]Ercolessi F, Adams JB. INTERATOMIC POTENTIALS FROM 1ST-PRINCIPLES CALCULATIONS - THE FORCE-MATCHING METHOD. *Europhys Lett*. 1994 Jun;26(8):583-8.

國科會補助專題研究計畫項下出席國際學術會議心得報告

日期：2012年07月4日

計畫編號	NSC 100-2221-E-276 -002		
計畫名稱	以平行分子動力學與密度泛函理論研究鎳鈿塊材金屬玻璃形成機制與機械性質		
出國人員姓名	陳權	服務機構及職稱	美和科技大學助理教授兼資網中心主任
會議時間	自 2011 年 6 月 16 日 至 2011 年 6 月 21 日	會議地點	中國煙台(煙台大學)
會議名稱	Fifth International Conference on Computational Nanoscience and New Energy Materials (CNNEM-2012)		
發表論文題目	The mechanical properties of CuZr crystalline–amorphous nanolaminates		

一、參加會議經過

參加人：陳權 (計畫主持人)

時間：2012.06.16~2012.06.21

地點：中國煙台(煙台大學)

CNNEM2012 為每隔 1 年舉辦的國際會議，輪流在中國重點大學(如清華大學、大連理工交通大學..等)舉行，旨在為各國研發人員於尖端奈米碳材科學與應用研發提供一個公開交流與討論的國際會議，近年來更將重點轉向各項能源科技，會中廣邀物理、化學、材料、工程等領域的學者專家共聚一堂，同時亦邀請了世界上最具尖端奈米科學先導研發實力與實績的大師級專家蒞會演講(其中，新進數值模擬應用探討，更是會議之主軸)。參與該會，學習到世界一流的研發人士之心得與經驗，與之交流更是提昇台灣在尖端奈米碳材領域的研發能力與能量，同時也可建立國際合作與交流的契機與管道。

本次會議在煙台大學內之國際會議廳舉行，會議中邀集奈米科技研究之著名學者發表研究成果，印象比較深刻者有 Hong Kong Polytechnic University 之 Prof. Chao Feng Ding 所發表的” The mechanism of grapheme CVD growth”、Prof. Qing Tang 之” First-Principles Studies on Single-Layer[Cu2Br(IN)2]n Metal-Organic Frameworks” 與 Prof. Zhen Zhou 之” Inorganic Fraphene: Computational Design, Property Prediction, and Application Exploration”，另外對數場演講如 ” Bond-Energy model for thermodynamic properties of nanosolids ”、” CuPt interface charge and energy quantum entrapment: A tight-binding and XPS investigation ”、” Synthesis of Nanostructured Metal Oxide Materials and Their Application in Li-ion Batteries” 等印象深刻，獲益良多。

本人在此次的會議中，也認識了大連理工學院之趙紀軍教授、煙台大學戴振宏教授、西南交通大學王紅豔教授、清華富士康納米科技研究中心姜開利教授、Floreda International University Prof. Wenzhi Li、另外與北京計算科學研究中心宋文雄、殷文金等研究員有密切交流與討論，並建立國際合作的管道，是場非常成功的國際會議。本人這次參加此研討會，和與會研究者在各相關領域有廣泛的討論，並有助於開起跨國合作研發的契機，同時亦證明藉由主持國科會計畫以及發表文章於國際研討會的方式，非常能搏得國際上的肯定。

二、攜回資料名稱及內容

計算奈米科學與新能源材料國際研討會論文集

The mechanical properties of CuZr crystalline–amorphous nanolaminates

Shin –Pon Ju^{1*}, Chuan Chen^{2*}, Jenn-Sen Lin^{3*}, Cheng-Hsing Hsu^{4*}, Ken-Huang Lin¹, Yu-Ting Feng¹

¹Department of Mechanical and Electro-Mechanical Engineering; Center for Nanoscience and Nanotechnology, National Sun Yat-sen University, Kaohsiung, Taiwan 804

²Department of Information Management, Meiho Institute of Technology, Pingtung 912, Taiwan

³Department of Mechanical Engineering, National United University, 36003, Taiwan

⁴Department of Electrical Engineering, National United University, 36003, Taiwan

ABSTRACT:

In this study, the mechanical properties of Cu-Zr binary bulk metallic glasses (BMG) and Zr crystalline were investigated at the nanoscale. To use FCC, HCP, BCC, space group B1, and B2 types of structure to replace the atomic positions constructed Cu and Zr BMG structure. The optimizations of BMG structures are performed by Density functional theory (DFT) calculation to find the stable amorphous structures and corresponding energies. The force-matching method (FMM) is utilized to obtain the suitable tight-binding potential parameters of the Cu-Zr BMG structures, and add polynomial harmonic potential energy to correct the structure and energy of the error. Finally, we employ molecular statics (MS) to construct the nanolaminates of Cu-Zr and Zr crystalline-amorphous structures and study mechanical properties, such as atomistic stress-strain, plastic and elastic deformation, and elastic modulus.

Keywords: Cu-Zr, BMG, crystallization, DFT, FMM, MS

國科會補助計畫衍生研發成果推廣資料表

日期:2012/10/31

國科會補助計畫	計畫名稱：以平行分子動力學與密度泛函理論研究鎳鈿塊材金屬玻璃形成機制與機械性質
	計畫主持人：陳權
	計畫編號：100-2221-E-276-002- 學門領域：其他 - 機械工程技術
無研發成果推廣資料	

100 年度專題研究計畫研究成果彙整表

計畫主持人：陳權		計畫編號：100-2221-E-276-002-				計畫名稱：以平行分子動力學與密度泛函理論研究鎳鈿塊材金屬玻璃形成機制與機械性質	
成果項目		量化			單位	備註（質化說明：如數個計畫共同成果、成果列為該期刊之封面故事...等）	
		實際已達成數（被接受或已發表）	預期總達成數（含實際已達成數）	本計畫實際貢獻百分比			
國內	論文著作	期刊論文	0	0	100%	篇	
		研究報告/技術報告	0	0	100%		
		研討會論文	0	0	100%		
		專書	0	0	100%		
	專利	申請中件數	0	0	100%	件	
		已獲得件數	0	0	100%		
	技術移轉	件數	0	0	100%	件	
		權利金	0	0	100%	千元	
	參與計畫人力（本國籍）	碩士生	0	0	100%	人次	
		博士生	0	0	100%		
		博士後研究員	0	0	100%		
		專任助理	0	0	100%		
國外	論文著作	期刊論文	0	0	100%	篇	
		研究報告/技術報告	0	0	100%		
		研討會論文	1	1	100%		
		專書	0	0	100%	章/本	
	專利	申請中件數	0	0	100%	件	
		已獲得件數	0	0	100%		
	技術移轉	件數	0	0	100%	件	
		權利金	0	0	100%	千元	
	參與計畫人力（外國籍）	碩士生	2	2	100%	人次	
		博士生	0	0	100%		
		博士後研究員	0	0	100%		
		專任助理	0	0	100%		

<p>其他成果 (無法以量化表達之成果如辦理學術活動、獲得獎項、重要國際合作、研究成果國際影響力及其他協助產業技術發展之具體效益事項等，請以文字敘述填列。)</p>	<p>提升參與人員對程式的撰寫及程式架構的能力，由程式的撰寫瞭解程式的基本語法；由程式的架構了解整個程式的運作過程與製程順序配合，使參與人員對於程式的邏輯能清楚地了解。將撰寫完成與架構完成的程式進行套裝化，在這工作的過程中，參與的工作人員可以對整個程式的架構做最後的整合，進而培養參與人員有發展套裝軟體的能力。</p>
--	---

	成果項目	量化	名稱或內容性質簡述
科 教 處 計 畫 加 填 項 目	測驗工具(含質性與量性)	0	
	課程/模組	0	
	電腦及網路系統或工具	0	
	教材	0	
	舉辦之活動/競賽	0	
	研討會/工作坊	0	
	電子報、網站	0	
	計畫成果推廣之參與(閱聽)人數	0	

國科會補助專題研究計畫成果報告自評表

請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況、研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）、是否適合在學術期刊發表或申請專利、主要發現或其他有關價值等，作一綜合評估。

1. 請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估

達成目標

未達成目標（請說明，以 100 字為限）

實驗失敗

因故實驗中斷

其他原因

說明：

2. 研究成果在學術期刊發表或申請專利等情形：

論文： 已發表 未發表之文稿 撰寫中 無

專利： 已獲得 申請中 無

技轉： 已技轉 洽談中 無

其他：（以 100 字為限）

本計畫利用一年之時間，已順利達成目標，發表國際研討會論文。

3. 請依學術成就、技術創新、社會影響等方面，評估研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）（以 500 字為限）

培養參與人員對奈米科技基礎理論的了解，並建構出非晶態 Ni-Ta 合金的模型，觀察其結構組成，使參與人員對最穩定結構的有相當的認知。

本計畫在學術方面，結合了密度泛函理論、分子動力學及材料科學等不同領域的知識與技術，除了提供奈米尺度下材料行為特性的學術參考價值外，並為跨領域的理論結合提供了學術研究的參考價值，對奈米尺度空間下的機械特性情形有更深入的了解與分析能力。

提升參與人員對程式的撰寫及程式架構的能力，由程式的撰寫瞭解程式的基本語法；由程式的架構了解整個程式的運作過程與製程順序配合，使參與人員對於程式的邏輯能清楚地了解。將撰寫完成與架構完成的程式進行套裝化，在這工作的過程中，參與的工作人員可以對整個程式的架構做最後的整合，進而培養參與人員有發展套裝軟體的能力。