

原子計算與有限元素的耦合分析

陳俊杉、張書瑋

台灣大學土木工程學系

E-mail: dchen@ntu.edu.tw

摘要

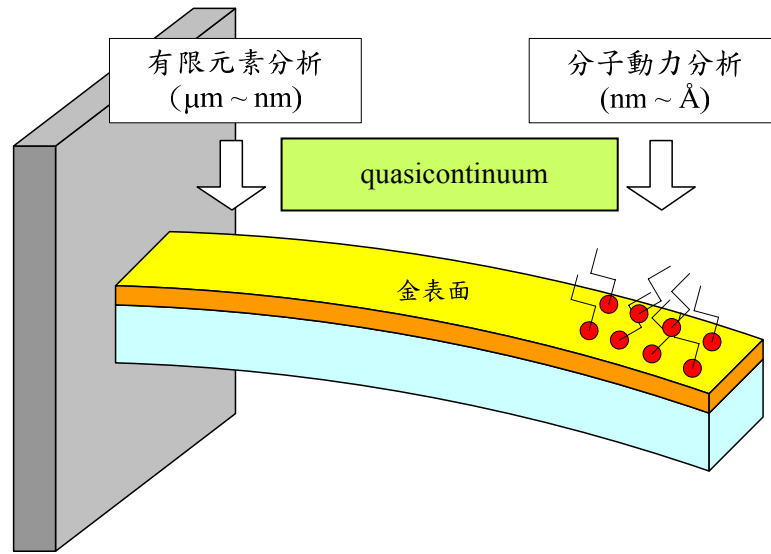
正確計算固態元件與材料在奈米尺度的受力與變形行為，能協助我們深入瞭解奈米尺度的力學性質，提供先進奈米機電元件的設計基礎。本文介紹連結原子尺度分析與連體力學計算之多尺度 quasicontinuum method 最新理論發展與應用，包括能量與力計算方式的探討、過渡區的觀念、過渡區對能量與力計算方式的改良與應用 quasicontinuum method 探討奈米壓印的最新發展。

關鍵字: quasicontinuum、分子動力學、有限元素法、過渡元素、多尺度模擬。

一、前言

正確分析固態元件與材料在奈米尺度的受力與變形行為，不僅能協助我們深入瞭解其力學性質，更是許多先進奈米機電元件的設計基礎。以懸臂梁式生物微感測器為例(圖一)，其設計基礎即是希望能偵測生物分子結合時之能量轉換，此轉換往往會產生表面應力與應變，進而造成高靈敏微尺度懸臂梁之變形，偵測此生物分子結合現象 [1, 2]。其中在表面因能量轉換造成的應力與應變是無法透過連體力學理論完善解決，因此需要藉助分子動力分析，計算分子結合時表面能量的轉換，而整個微感測器包含懸臂梁的尺度又不是分子動力分析所能負擔，因此若欲完整的瞭解與分析此效應，則不免必須耦合微觀與巨觀尺度之間的計算。針對奈米尺度的力學現象，一種可行的計算方式即是在小尺度中利用分子動力學描述原子的運動，用以觀察無法以連體描述的物理現象。而在大尺度中透過有限元素法求解不規則幾何與不規則邊界的偏微分方程式，減少計算每一原子運動所需的自由度。圖一以生物微感測器為例，示意其橫跨的尺度與相對的計算分析。

耦合分子動力與有限元素分析的 quasicontinuum method 是一兼具計算效率與準確度的多尺度計算方式 [3-8]。然而此方法在計算系統內力與能量上存在若干問題，無法正確計算有限元素區與原子區交界處之內力。本文介紹過渡代表原子與過渡元素的新觀念 [3]，透過對過渡區的處理，引進過渡區代表原子、過渡區被代表原子及過渡元素的概念，修正能量及力的公式與計算方式，最後介紹應用 3D quasicontinuum method 探討奈米壓印，驗證 quasicontinuum 的準確性與效率。



圖一：生物微感測器示意圖及其橫跨的尺度與計算方法

二、Quasicontinuum 方法介紹

2.1 基本概念

分子動力學假設原子能量可由古典勢能 (classical potential) 計算，若系統包含 N 個原子，且並未受到外力作用，則此系統的總勢能 $\Pi(\mathbf{u})$ 可表示為：

$$\Pi(\mathbf{u}) = E_{tot} = \sum_{i=1}^N E_i \quad (1)$$

上式中 \mathbf{u} 是位移向量， E_{tot} 是此 N 原子系統的總能量， E_i 為第 i 個原子的能量。此系統的平衡條件即在於找到一組位移向量 \mathbf{u} 來最小化系統總勢能。

首先，quasicontinuum 法將整個系統分為局部 (local) 與非局部 (non-local) 兩大區域。分類方式主要判斷其所處的變形場是否均勻 (homogenous) 而定，此變形場除受外加應力影響外，在奈米尺度中材料的微瑕疵，如差排 (dislocation)、空缺 (vacancy)、晶格邊界 (grain boundary) 等也扮演相當重要的角色。基本上，quasicontinuum 法藉由 R 個代表原子 (representative atoms) 來近似 N 原子系統，且 $R \ll N$ 。則系統總能量可改寫為：

$$E_{tot} \approx \sum_{\alpha=1}^R n_{\alpha} E_{\alpha} \quad (2)$$

上式中 n_{α} 可視為『代表原子所代表的原子數』（或代表原子所對應之權重係數）。

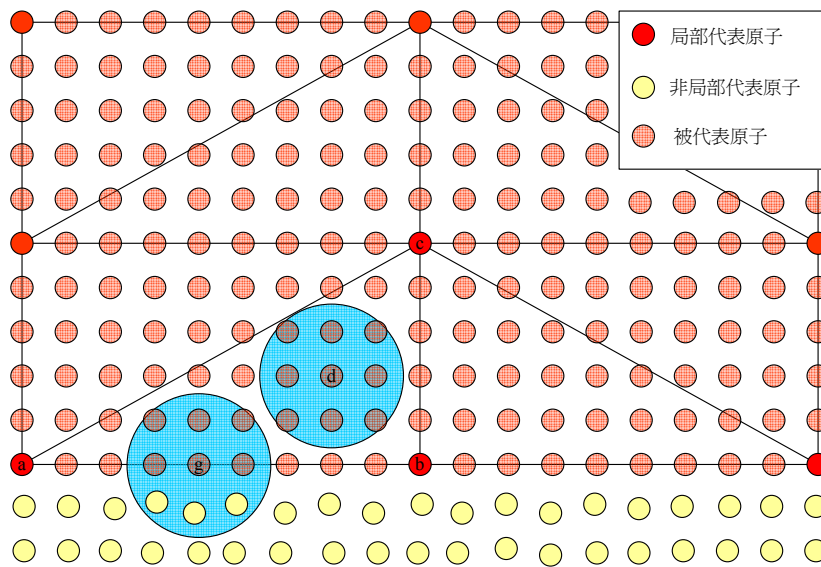
2.2 能量計算

根據前述將整個系統分為局部 (local) 與非局部 (non-local) 兩大區域，則系統總

勢能可進一步改寫為：

$$E_{tot} \approx \sum_{\alpha=1}^L n_{\alpha} E_{\alpha}(\mathbf{F}_{\alpha}) + \sum_{\beta=1}^{NL} n_{\beta} E_{\beta} \quad (3)$$

上式中 L 與 NL 分別為局部區域內所有元素的數目與非局部區域內所有代表原子的數目，而 n_{α} 與 n_{β} 分別為對應局部與非局部區域內代表原子能量的權重因子。由於非局部區域一般是以分子動力計算模擬，將每顆原子都視為代表原子，故 n_{β} 可取為 1.0。另一方面， n_{α} 可直接計算每一元素內共包含多少原子，對於座落在元素邊界與頂點之原子，其權重則按幾何比例計算。



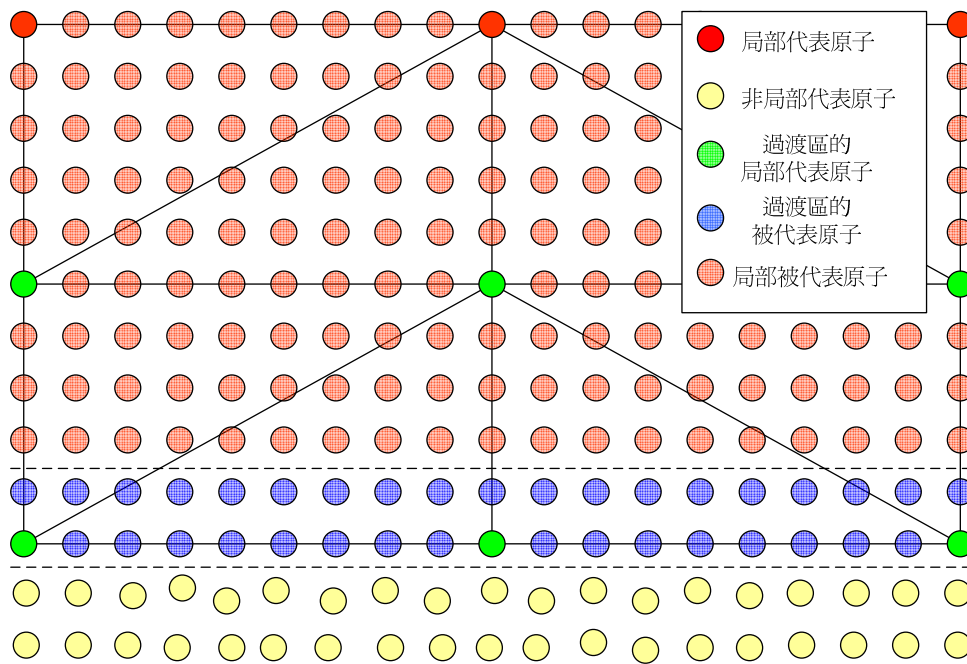
圖二：局部區與非局部區示意圖與 Cauchy-Born 法則在鄰近非局部區的不適用性

對於局部區域內之代表原子（如遠離差排的區域），其能量可依照 Cauchy-Born 法則以元素內變形梯度 \mathbf{F}_{α} 近似計算 [5]。而對於非局部區域之代表原子，其能量則需考慮其周遭原子（ R_{cut} 之內的原子）的影響，按照分子動力學的方法計算。然而利用 Cauchy-Born 法則計算在過渡區的被代表原子能量將會造成誤差，如圖二所示，圖中 d 原子與 g 原子落在同一個元素當中，也就是根據 Cauchy-Born 法則計算的結果兩者的能量應該會相同，然而從圖中可見， d 原子的周遭 R_{cut} 距離（古典勢能作用範圍）內並沒有非局部原子，但 g 原子的 R_{cut} 距離內有非局部原子。因此，在能量的計算上， g 原子不應該以 Cauchy-Born 之法則計算，而應該以相同於非局部原子的能量的計算方式（分子動力學的方法），此類原子則稱為過渡區域的被代表原子。

更進一步，基於過渡區域的被代表原子的存在，包含有過渡區域的被代表原子的元素的能量計算方式，必須要進一步修正，而此類元素則被稱為過渡元素，而所有過渡元素的節點（局部區的代表原子）則被稱為過渡區域的代表原子，圖三為過渡區域的示意圖。因此，式 (3) 可改寫為：

$$E_{tot} \approx \sum_{\alpha=1}^{PL} n_{\alpha} E_{\alpha}(\mathbf{F}_{\alpha}) + \sum_{\alpha=1}^{TL} \left(\tilde{n}_{\alpha} E_{\alpha}(\mathbf{F}_{\alpha}) + \sum_{\gamma=1}^{ST} E_{\gamma} \right) + \sum_{\beta=1}^{NL} E_{\beta} \quad (4)$$

其中， TL 代表過渡元素的個數， $PL=L-TL$ 代表純局部元素的個數， ST 代表在 α 元素中過渡區域被代表原子的個數， $\tilde{n}_{\alpha} = n_{\alpha} - ST$ 代表扣除過渡區域原子的個數後的權重。由於式 (4) 引進了過渡區域的概念，因此可以準確計算局部區與非局部區變形不均勻時的能量。



圖三 過渡區示意圖

2.3 力的計算

在分子動力學中，若系統中任一顆原子移動，則在該原子周遭 R_{cut} 距離內的所有原子之間的交互勢能都會改變。既然系統總能量是個別原子能量的總和，則每顆原子所受到的作用力可簡單寫為：

$$\mathbf{f}_i = -\frac{\partial E_{tot}}{\partial \mathbf{x}_i} = -\sum_{j, r_{ij} < R_{cut}} \frac{\partial E_j}{\partial \mathbf{x}_i} \quad (5)$$

上式中 \mathbf{x}_i 代表第 i 個原子的位置向量， r_{ij} 代表第 i 個與第 j 個原子之間的距離。

然而若依式 (3) 所述，將代表原子區分為局部 (local) 與非局部 (non-local) 兩大類計算能量的作法，在直接代入式 (5) 計算代表原子之間作用力時卻會產生問題：由於分子動力學與有限元素法計算能量之間的不諧和情形，在局部與非局部交界之間的過渡區會產生非物理現象的力 (non-physical forces)。我們在 [3] 中針對過渡區域的代表

原子提出正確的力的計算方式，以克服此問題，簡介如下。

首先將方程式 (4) 所得之近似總能量代入方程式 (5) 中，如此可得：

$$\mathbf{f}_i \approx - \left(\sum_{\alpha=1}^M n_{\alpha} \frac{\partial E_{\alpha}}{\partial \mathbf{x}_i} + \sum_{\alpha=1}^{TL} \left(\tilde{n}_{\alpha} \frac{\partial E_{\alpha}}{\partial \mathbf{x}_i} + \sum_{\gamma=1}^{ST} \frac{\partial E_{\gamma}}{\partial \mathbf{x}_i} \right) + \sum_{\beta=1}^{NL} \frac{\partial E_{\beta}}{\partial \mathbf{x}_i} \right) \quad (6)$$

上式對任一屬於非局部區域（且非過渡元素節點）的代表原子而言，其作用力計算方式與一般分子動力學並無差異，可直接利用式 (5) 計算。

而對於屬於純局部區域之代表原子，其作用力可進一步化簡為：

$$\mathbf{f}_i^{PL} = - \sum_{\alpha=1}^M n_{\alpha} \frac{\partial E_{\alpha}}{\partial \mathbf{x}_i} = - \sum_{\alpha=1}^M n_{\alpha} \frac{\partial \varepsilon_{\alpha}}{\partial \mathbf{F}_{\alpha}} \frac{\partial \mathbf{F}_{\alpha}}{\partial \mathbf{u}_i} \frac{\partial \mathbf{u}_i}{\partial \mathbf{x}_i} \Omega_0 = - \sum_{\alpha=1}^M n_{\alpha} \mathbf{P}_{\alpha} \frac{\partial \mathbf{F}_{\alpha}}{\partial \mathbf{u}_i} \nabla_0 \mathbf{N}_{\alpha}(\mathbf{X}_{\alpha}) \Omega_0 \quad (7)$$

上式中 ε_{α} 為第 α 個元素的應變能密度，其對變形梯度 \mathbf{F}_{α} 的微分為第 α 個元素的第一類 Piola-Kirchhoff 應力張量 \mathbf{P}_{α} ，而變形梯度 \mathbf{F}_{α} 對位移向量的微分 \mathbf{u} 則等於形狀函數之梯度 $\nabla_0 \mathbf{N}_{\alpha}$ （計算在 \mathbf{X}_{α} 之位置）， Ω_0 則為在 \mathbf{X}_{α} 位置之單位原子體積。

對於同時連接純局部與非局部區域之代表原子（過渡區域的代表原子）而言，由於兼具兩種特性，以及上述存在非物理現象力的問題，故不能單獨利用式 (5) 或 (7) 計算作用力。本研究先利用式 (5) 計算出過渡區被代表原子所受之力，再透過有限元素之內差函數將這些力傳到節點上，其作用力之計算方式如下：

$$\mathbf{f}_i^{QC} = \mathbf{f}_i + \sum_{j=1}^m \mathbf{f}_j \mathbf{N}_i(\mathbf{X}_j) \quad (9)$$

上式中 m 為與該代表原子相接之過渡元素中過渡區被代表原子的總數，而 \mathbf{f}_j 與 $\mathbf{N}_i(\mathbf{X}_j)$ 分別意謂著在此代表原子周遭 R_{cut} 距離之內每顆原子的作用力（利用方程式 (5) 計算）與相對應之內插值（透過 \mathbf{X}_j 計算形狀函數值）。

三、數值驗證

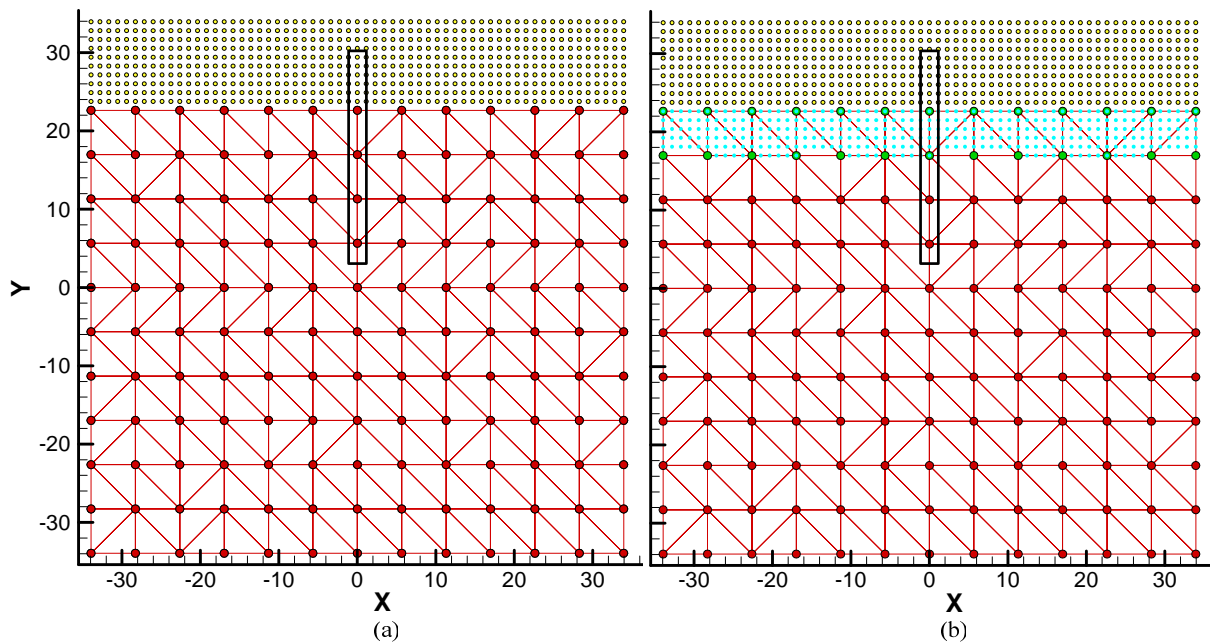
本節以二維例題，驗證本文所提出的過渡區 quasicontinuum 理論可成功克服過去傳統 quasicontinuum 法所面臨之非物理現象力的課題。本例題使用 Lennard-Jones 勢能：

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

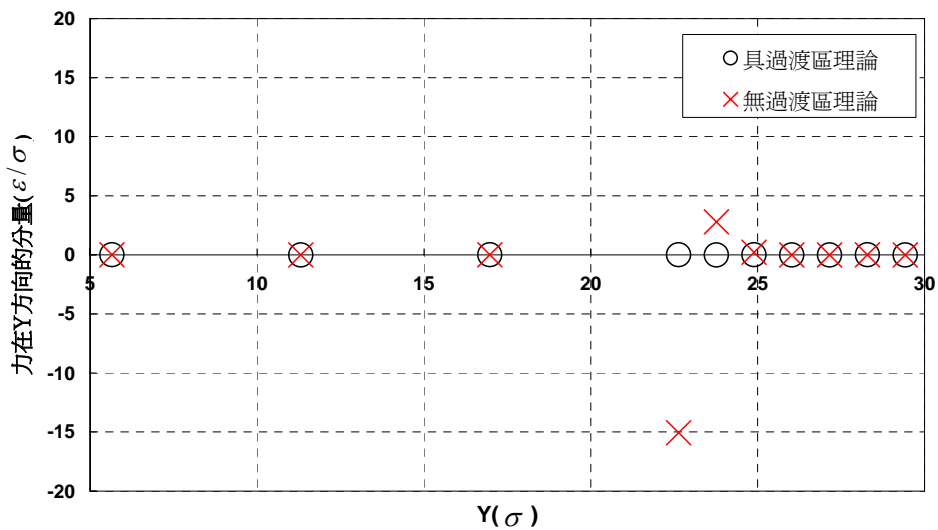
其中 σ, ε 為材料參數，quasicontinuum 的模型如圖四所示，圖四(a)為不考慮過渡區域的傳統 quasicontinuum 模型，圖四(b)則為具有過渡區域的 quasicontinuum 模型，其中黃色原子表示非局部區原子、綠色原子為過渡區的局部代表原子、紅色原子為局部代表原

子、藍色原子則表示過渡區的被代表原子。

考慮圖四(a) (b)中位在 $x=0, 0 < y < 30$ 線段上的代表原子，利用傳統 quasicontinuum 方法(無過渡區理論)與本文所提出之具過渡區理論的 quasicontinuum 方法，分別計算這些代表原子所受的力，計算結果如圖五所示，結果顯示在原子與元素交界之處($y \approx 23$)，引進過渡區的理論，確實克服了非物理現象力的問題。



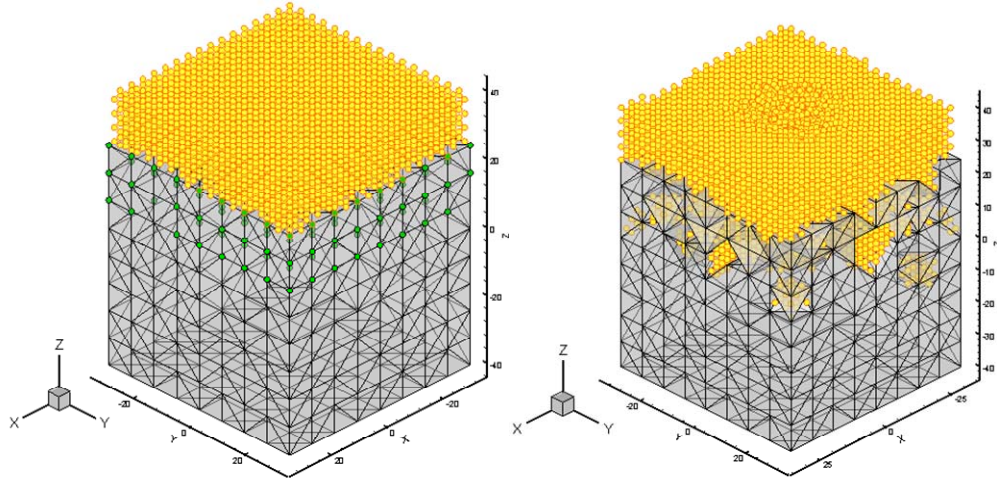
圖四 (a)無過渡區域模型示意圖。(b)具過渡區域的模型示意圖。



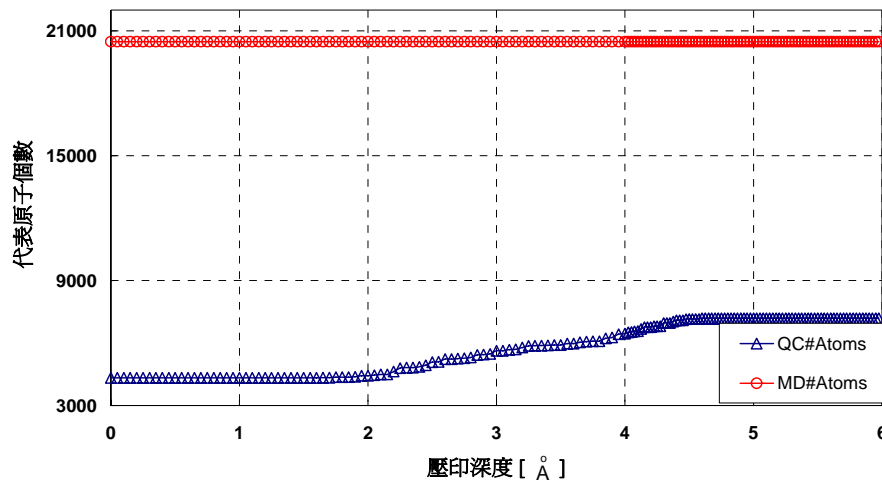
圖五 無過渡區域模型與具過渡區域模型的代表原子所受的力。

四、奈米壓印與尺寸效應模擬

本節利用具過渡區理論的 quasicontinuum 方法，進行奈米壓印，並與分子動力分析的模擬結果進行比對，驗證此 quasicontinuum 理論的模擬結果的準確性及效率，壓印的材料為面心立方晶體的鋁，使用 Ercolessi and Adams 發展的古典 EAM 勢能 [9]。模型大小為 $50\text{Å} \times 50\text{Å} \times 80\text{Å}$ ，約有 20,480 顆原子，利用半徑 12.5Å 的圓形壓印子進行 6Å 的壓印模擬，圖五(a)所示為 quasicontinuum 的原始模型，圖五(b)則為壓印 6Å 後的 quasicontinuum 模型。



圖五 (a)壓印前 quasicontinuum 模型。(b)壓印後 quasicontinuum 模型。

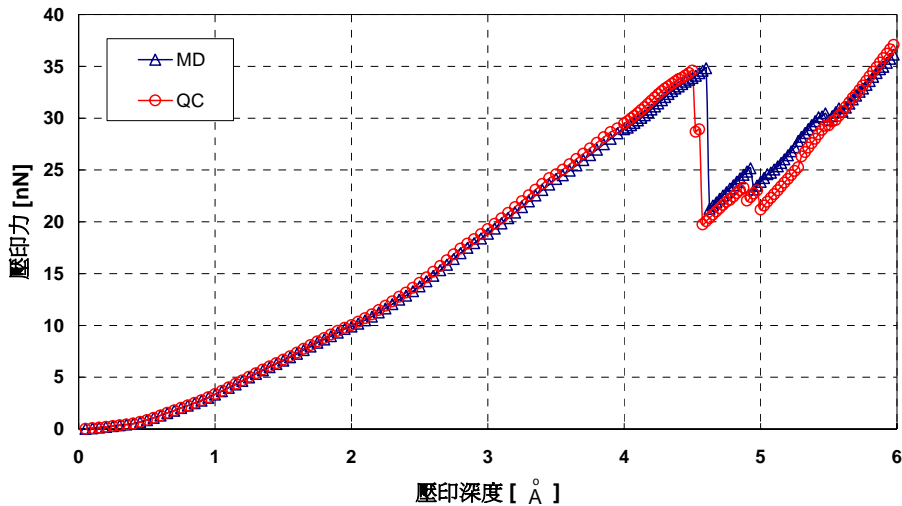


圖六 代表原子個數與壓印深度關係圖

圖六進一步顯示 quasicontinuum 與分子動力方法於壓印時，代表原子個數與壓印深度關係圖，在分子動力方法中，由於所有原子都視為代表原子，因此在整個壓印過程中都是 20,480 的代表原子，再引進 quasicontinuum 方法後，壓印前的模型則只需要 4,313 顆代表原子，而在壓印過程中，隨著深度增加，需要較多的代表原子來描述此物理現象，

所以可以看到代表原子漸漸的增加，不過即使壓印深度到達 6 \AA 亦只需要 6,429 顆代表原子。

壓印力與壓印深度的關係如圖七所示，由結果可知在分子動力方法的壓印過程中，第一個差排機制發生在 4.5 \AA 附近，此結果與利用 quasicontinuum 方法得到的結果幾乎相同，由圖七可知本文所提出的具過渡區 quasicontinuum 方法，只需利用六千顆的代表原子，即可準確的得到與需要兩萬顆原子的分子動力模擬相同的結果，驗證了此方法的準確性及效率。



圖七 壓印力與壓印深度關係圖

五、結論

本文討論耦合有限元素與分子動力的 quasicontinuum 計算方法，並針對計算能量與力的方式進行探討與改良。本研究介紹過渡區的代表原子及過渡元素的新觀念，使能量與力的計算能考慮局部與非局部區的不協調。數值驗證的例子顯示過渡區的概念及新引進的力之計算公式，能解決分子動力與有限元素計算能量與力之間的不諧和，最後本文介紹應用 3D quasicontinuum 方法於奈米壓印，成功的連結原子尺度計算與連體描述，正確分析材料在奈米尺度的受力與變形行為。

六、參考文獻

- [1] Berger, R, Delamarche, E, Lang, H P, Gerber, C, Gimzewski, JK, Meyer, E and Guntherodt, HJ (1997), "Surface stress in the self-Assembly of alkanethiols on gold," *Science* **276**, pp. 2021–4.
- [2] Fritz, J, Baller, MK, Lang, H P, Rothuizen, H, Vettiger, P, Meyer, E, Guntherodt, HJ, Gerber, C and Gimzewski, JK (2000), "Translating biomolecular recognition into nanomechanics," *Science* **288**, pp. 316–8.

- [3] Chen, C.S., Chang, S.W., Liao, Y.P., and Haung, C.W. (2008), “Energy and Force Transition between Atoms and Continuum in Quasicontinuum Method,” (in preparation).
- [4] Tadmor, E. B., Ortiz, M., and Phillips, R., 1996. Quasicontinuum analysis of defects in solids. *Philosophical Magazine A*, 73, 1529-1563.
- [5] Shenoy, V.B., Miller, R., Tadmor, E.B., Rodney, D., Phillips, R., and Ortiz, M. (1999), “An adaptive finite element approach to atomic scale mechanics -- the quasicontinuum method,” *J. Mech. Phys. Solids*, 47(3), 611-641.
- [6] Knap, J. and Ortiz, M. (2001), “An analysis of the quasicontinuum method,” *J. Mech. Phys. Solids*, **49**, pp. 1899-1923.
- [7] Miller, R. and Tadmor, E.B. (2003), “The quasicontinuum method: overview, applications and current directions,” *Journal of Computer-Aided Materials Design*, **9**, pp. 203-239.
- [8] Curtin, W.A. and Miller, R.E. (2003), “Atomistic/continuum coupling in computational materials science,” *Modeling and Simulation in Materials Sciences and Engineering*, **11**, R33-R68.
- [9] Ercolessi, F. and Adams, J.B. (1994) “Interatomic potential from first-principles calculations: the force-matching method,” *Europhysics Letter*, **26**, 583-588.