

國立交通大學

電子物理學系

碩士論文

以分子動力學方式研究分子接面的熱傳導性質

Thermal conductance in atomistic junction from molecular dynamics simulations

研究生：吳佳翰

指導教授：陳煜璋 教授

中華民國一百年七月

以分子動力學方式研究分子接面的熱傳導性質

Thermal conductance in atomistic junction
from molecular dynamics simulations

研究生：吳佳翰

Student：Chia-Han Wu

指導教授：陳煜璋

Advisor：Yu-Chang Chen

國立交通大學

電子物理學系



in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Electrophysics

July 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百年七月

以分子動力學方式研究分子接面的熱傳導性質

學生：吳佳翰

指導教授：陳煜璋

國立交通大學電子物理學系碩士班

摘要

我們研究分子接面的熱傳導性質，奈米尺度下的聲子傳輸，在德拜溫度以上的熱導與溫度成正比，而在德拜溫度以下熱導將與溫度的三次方成正比。藉由聲子的 Landauer- Buttier 公式，最初此公式一般用於電子的彈道傳輸，所以我們預估奈米接面的熱導，在德拜溫度以上與溫度成正比，而在德拜溫度以下將與溫度成三次方的關係。

熱導與溫度呈現三次方的關係完全不同於巨觀的系統，巨觀的系統下熱導是與溫度成線性關係。然而，熱導與溫度呈現三次方的關係尚未有實驗可以證實。

在此研究中，我們從第一原理的方法來探討分子接面的熱傳導性質，結合密度泛函理論（Density Functional theory）和分子動力學（Molecular Dynamics）模擬整個系統。這種結合的方法讓我們可以確實地在原子尺度下從第一原理出發，並更進一步解釋基本的熱傳導的性質。

Thermal conductance in atomistic junction from molecular dynamics simulations

student : Chia-Han Wu

Advisors : Yu-Chang Chen

Department of Electrophysics
National Chiao Tung University



ABSTRACT

The thermal conductance in nanoscale junctions is proportional to T^3 due to the “ballistic” phonon transport. T^3 -dependent thermal conductance in nanojunctions is predicted by a phonon-version Landauer-Buttiker’s formula, which is similar its original form typically applied to the electron transport in ballistic regime. The T^3 thermal conductance is quite different from that in the bulk system, where the thermal conductance is linearly proportional to temperature T . However, the T^3 -dependent thermal conductance has not yet been confirmed by experiments. In this research, we investigate the thermal conductance for molecular junctions from first-principles in an approach which combines density functional theory (DFT) and molecular dynamic (MD) simulations. This approach allows us to further elucidate the fundamental thermal transport properties at truly atomic level from first-principles.

誌 謝

首先要感謝我的指導教授陳煜璋老師，以及共同指導的包淳瑋教授，感謝兩位老師這兩年的細心指導，並在研究方面給了我很大的啟發，培養我該有的研究精神與態度；在我研究上遭遇困難的時候，老師也不厭其煩的與我討論，教導並分享他們的經驗與知識，使我在短短兩年的碩士班期間獲益良多，讓我可以順利的完成這份論文。

再來我要特別感謝的是兩位博士班的學長姐，一位是交大博班的黃雯妃學姐，另一位是台大博班的劉德歡學長，由於這兩位學長姐在研究上給予我極大的幫助，讓我對第一原理模擬計算軟體(VASP)及分子動力學模擬軟體(Lammps)有更深入的了解及進步，並協助我排除許多計算上的問題，因為有他們的協助，讓我在程式編輯及模擬計算上更加得心應手。

還有感謝這兩年來實驗室的各位夥伴以及我的室友們，一起討論修課以及研究上所遇到的問題，並且在生活上相互督促、努力、玩樂，這些都對我有很大的幫助，很開心有這群好夥伴陪我度過兩年的碩士班生活。

最後我要感謝我的家人，感謝爸媽這些年來對我的關心與照顧，在精神上給予我很大的鼓勵與支持，還有感謝我的姪女吳宣葦與姪子吳宣霆在生活上帶給我很大的歡樂，讓我渾身充滿活力，特別感謝我兩位哥哥與大嫂，不管在生活、研究以及未來生涯規劃上，都給予我許多的建議；感謝我的家人，讓我在這兩年可以無憂無慮的完成碩士學位。

目 錄

摘要(中文).....	i
摘要(英文).....	ii
誌謝.....	iii
目錄.....	iv
圖目錄.....	vi
表目錄.....	viii
第一章 緒論	1
1.1 簡介.....	1
1.2 文獻回顧.....	3
第二章 理論	6
2.1 分子動力學基本原理.....	6
2.1.1 運動方程式.....	7
2.1.2 分子間交互作用勢.....	7
2.1.3 週期性邊界.....	10
2.1.4 統計模型之選擇.....	11
2.1.5 初始條件.....	15
2.2 密度泛函理論(Density Functional Theory).....	16



2.2.1	Hohenberg-Kohn 理論.....	17
2.2.2	Kohn-Sham 方程式.....	20
2.2.3	廣勢法(Pseudopotential Method).....	22
2.2.4	超軟廣勢(Ultrasoft Pseudopotentials).....	27
2.2.5	廣義梯度近似法(GGA).....	31
第三章 計算方法與結果		34
3.1	系統的架構.....	34
3.2	Müller-Plathe 的方法.....	36
3.3	DL_POLY_4 建構之 force field 對應至 Lammmps.....	39
3.4	結合密度泛函理論軟體(VASP)與分子動力學 (Lammmps)	43
3.5	以分子動力學方式計算分子接面的熱傳導性質之模擬結果.....	45
第四章 結論.....		51
第五章 未來展望.....		53
參考文獻.....		54

圖目錄

圖 1	模擬的系統(a)金單原子界面(b)苯環單分子接兩個金電極。.....	2
圖 2	配合 Müller-Plathe 方法所修改後的系統(a)金單原子界面(b)苯環單 分子接兩個金電極。.....	3
圖 3	週期性邊界的二維概念圖形。.....	11
圖 4	自洽運算的流程圖。.....	22
圖 5	虛位勢、虛波函數與真實位勢、真實波函數關係圖。.....	23
圖 6	實線是真實的徑向波函數，虛線則是超軟賡勢，可明顯看見核心部 分少了一大塊，變得非常的平滑。[Vanderbilt PRB 1990 paper]	31
圖 7	吸附能與層數的關係。.....	35
圖 8	Bulk-Z 方向大小與熱導率的關係。.....	35
圖 9	Bulk-截面積大小與熱導率的關係。.....	35
圖 10	假設 Slab0 是冷端板，而 SlabN/2 是熱端板。動能從冷端板轉移至 熱端板，然後再透過熱傳導由熱端板回流至冷端板。而溫度分佈的計算方 法決定於 Slab1 至 SlabN/2-1 以及 SlabN/2+1 至 SlabN-1，slabs 的厚度、體 積都是相等的。[Florian Müller-Plathe, <i>J. Chem. Phys.</i> , Vol. 106, No.14, 8 April 1997.].....	37
圖 11	原子間的鍵結向量。.....	39
圖 12	The valence angle 和相關向量。.....	40

圖 13	The dihedral angle 和相關向量。.....	41
圖 14	The inversion angle and 和相關向量。.....	42
圖 15	計算獲得分子接面的熱傳導性質之流程圖。.....	44
圖 16	一個苯環系統，在兩個 0.001 和 0.0005 之時間步下所計算出來的熱 導-系統溫度圖。.....	47
圖 17	兩個苯環系統，在兩個 0.001 和 0.0005 之時間步下所計算出來的熱 導-系統溫度圖。.....	49
圖 18	在 0.0005 之時間步下對一個苯環系統與兩個苯環系統模擬計算出 來的熱導-系統溫度圖。.....	50



表目錄

表 1	系統在相同的總時間下，模擬不同時間步與模擬圈數之參數。.....	45
表 2	一個苯環系統在時間步為 0.001 皮秒，模擬圈數為 10000 之熱導與 誤差。.....	46
表 3	一個苯環系統在時間步為 0.0005 皮秒，模擬圈數為 20000 之熱導與 誤差。.....	46
表 4	兩個苯環系統在時間步為 0.001 皮秒，模擬圈數為 10000 之熱導與 誤差。.....	48
表 5	兩個苯環系統在時間步為 0.0005 皮秒，模擬圈數為 20000 之熱導與 誤差。.....	48



第一章 緒論

1.1 簡介

在科學與技術不斷創新的時代下，半導體產業的發展趨勢，逐漸將元件的尺寸縮小，如今微型化已經成為主流，如果照這個趨勢繼續發展下去，不久的將來電子元件將達到原/分子的尺寸，而當半導體製程的技術越來越接近物理的極限時，研究人員嘗試採用不同的方式來縮減微電子電路中的元件大小，在 1970 年代有科學家提出將幾個分子甚至是單一分子放置在兩個電極之間並製作成電子元件，例如整流器、放大器、記憶體…等。

近幾年來，無論是在實驗還是理論上，對原/分子電子學的研究是越來越多，這也使我們對微觀結構感到興趣，當物質小到奈米尺度的時候，便伴隨著量子效應產生，而量子效應則會導致物質產生跟平常不一樣的特性，因此其應用範圍更為廣泛。隨著人們的需求與科技的進步，現今電子產品的趨勢是輕、薄、短、小，並且仍保有極佳的效能，所以我們希望能透過這類的研究將電子元件變得更小，使得在同一個面積上可以放入更多的元件，進而提升產品經過輕、薄、短、小後的效能。

本文主要是計算分子接面的熱傳導性質，並且探討在不同溫度下的相關性質。我們是透過結合分子動力學 (Lammps) 與密度泛函理論軟體 (VASP) 來計算出分子接面的熱傳導性質，當分子放置在兩個電極中，在不同的溫度下將會有不同的熱導，並找出溫度與其對應之熱導的關係。首先，我們

應用密度泛函理論軟體(VASP)計算原子力場，並將力場導入 Lammmps 的分子動力學模擬。然後，我們運用 Müller-Plathe 的方法計算分子接面的熱導。

這種結合的第一原理密度泛函理論和分子動力學模擬，可以讓我們從第一原理去探索新分子接面的熱傳導性質。而我們模擬的系統是在分子或原子鏈兩旁銜接電極，如下圖所示：

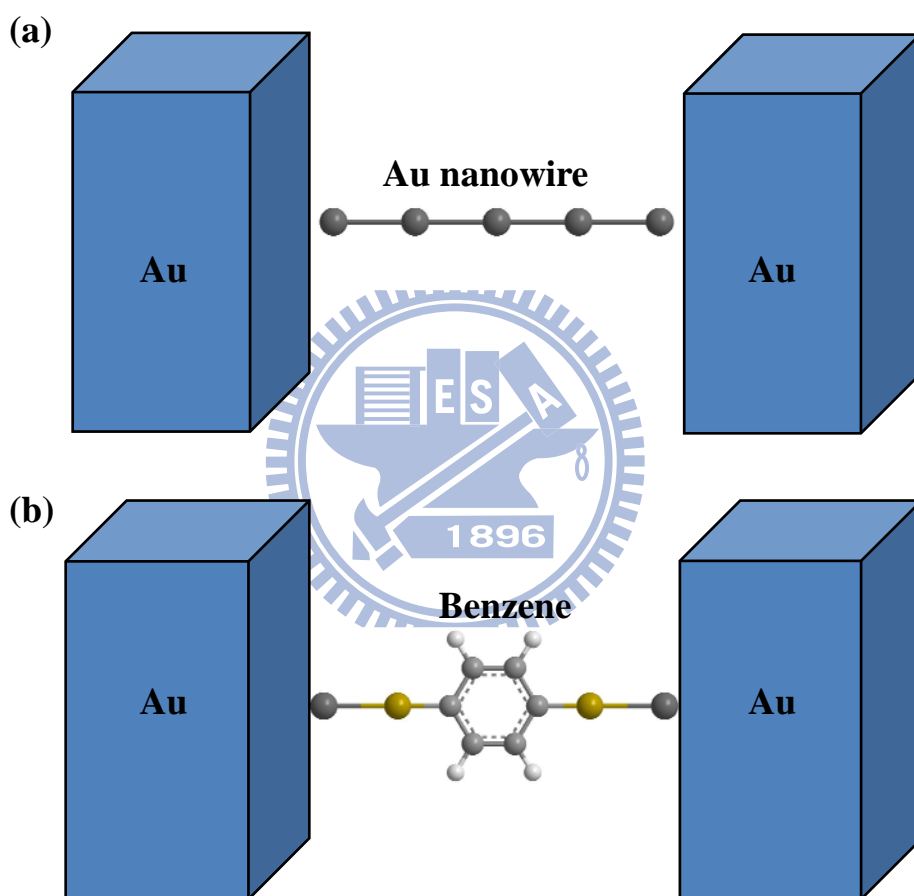


圖 1 模擬的系統(a)金單原子鏈接面(b)苯環單分子接兩個金電極。

由於我們需要利用 Müller-Plathe 的方法來計算系統的熱傳導性質，並且考慮到對稱性的問題，所以必需要將系統稍做修改，如下圖所示：

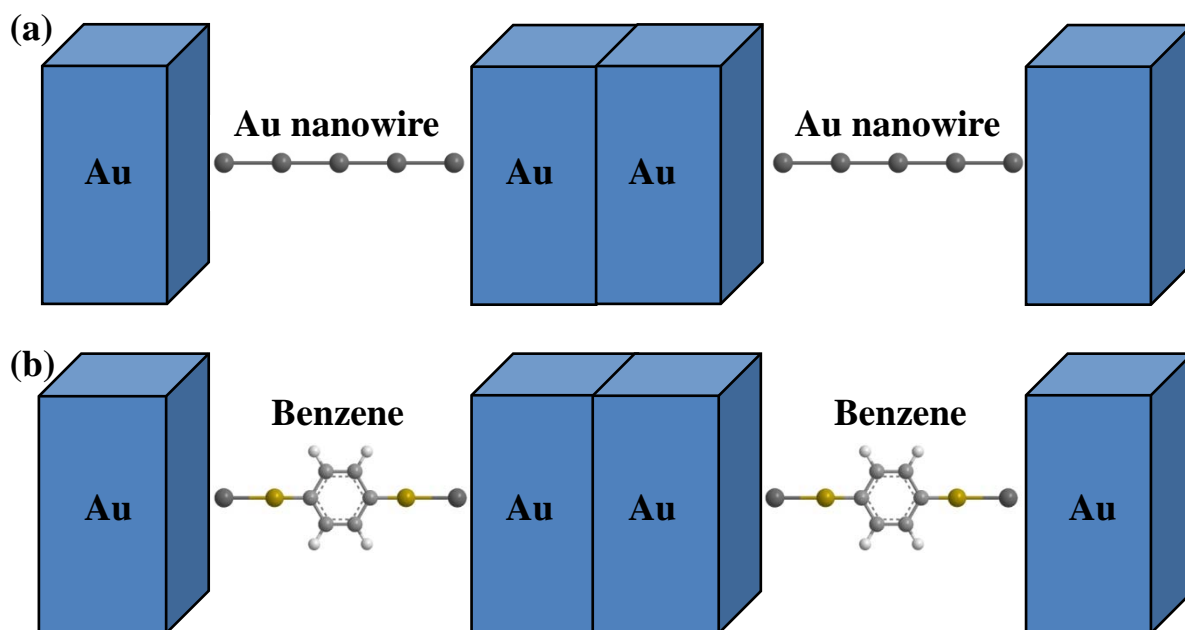


圖 2 配合 Müller-Plathe 方法所修改後的系統(a)金單原子界面(b)苯環單分子接兩個金電極。

而上面所設置的電極大小必須透過密度泛函理論軟體(VASP)來計算不同電極層數之吸附能，以及測試不同長度和不同截面積對熱導之關係，如此一來便可以決定系統所需之電極大小。

1.2 文獻回顧

在這一節我會回顧相關領域上的理論計算以及實驗，自從在實驗中獲得石墨的電子和熱之特性，便開始吸引了許多人的注意和參與這方面的研究，近幾年來，不管是理論或者實驗上，有關 graphene nanoribbons(GNRs)的電子、磁性、振動...等特性已被廣泛的研究，這顯示出石墨應用在奈米電子材料上，將會有不錯的發展性。此外，由於半導體產業的發展趨勢，

逐漸將元件的尺寸縮小，散熱的問題也變成電子電路中一個非常重要的挑戰，可能的解決辦法是找出具有高導熱性的材料，在 2009 年的一篇論文中 [1]，採用非平衡分子動力學的方法(NEMD)，他們研究兩種不同類型的 GNRs，armchair GNR(AGNR)和 zigzag GNR(ZGNR)，研究結果指出，GNRs 有很高的熱導率和很長的聲子平均自由路徑，也發現 GNRs 邊緣的形狀、寬度、應變對熱導率有非常明顯的影響。

另外，在 2008 的一篇論文中[2]，使用分子動力學模擬來研究矽奈米線 (SiNWs)的熱導率，結果發現在室溫下矽奈米線(SiNWs)的熱電導率可以藉由同位素的摻雜而指數減少。近幾年來，矽奈米線(SiNWs)因為其良好的電子和力學特性，已經引起極大的關注。另外一方面，與其他的奈米材料一樣，矽奈米線(SiNWs)可能被用來做為熱電材料，而熱電材料的性能取決於

ZT ，如下式：

$$ZT = \sigma T S^2 / \kappa \quad (1.2.1)$$

(1.2.1) 式中 S 是 Seebeck coefficient， T 是絕對溫度， σ 是電導率， κ 是總熱導率，為了提高 ZT ，其中一個方法是在不影響電子特性下減少熱傳導，而超低熱傳導率必須防止熱量從熱端回流到冷端，因此減少熱導率對熱電材料有很大的影響。

就計算熱導率而言，在分子動力學模擬，溫度是根據波茲曼分佈來計算原子的動能而獲得，但這個方法只適用於高溫，也就是德拜溫度以上的系統，在這篇論文中，對於低於德拜溫度以下的系統，應用量子修正分子動力學模擬的溫度，公式如下：

$$3Nk_B T_{MD} = \int_0^{\omega_D} D(\omega) n(\omega, T) \hbar \omega d\omega \quad (1.2.2)$$

(1.2.2)式中的 $D(\omega)$ 是聲子的態密度(phonon density of states)，

$n(\omega, T) = 1 / (e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)$ 是聲子平均佔有數， ω 是聲子頻率， ω_D 是德拜頻

率，如此一來真實的溫度 T 便可以藉由這樣的關係式從分子動力學模擬所得到的 T_{MD} 推導而來。



第二章 理論

我們的計算是結合分子動力學(Lammps)和密度泛函理論軟體(VASP)來計算奈米接面的熱導性質。首先，我們使用 VASP 計算系統的原子力場，然後我們將原子力場導入 Lammps 做分子動力學的模擬。然後，我們利用 Müller-Plathe 的方法來計算奈米接面的熱導。這種結合第一原理密度泛函理論和分子動力學的模擬，使我們能夠從第一原理出發，並更進一步探索分子接面的熱傳導性質。在 2.1 節我會簡短的介紹分子動力學，2.2 節我會簡短的介紹密度泛函理論。

2.1 分子動力學基本原理

分子動力學的基本理論為古典動力學，運用積分方程來計算每顆原子的運動軌跡，在分子動力學的計算中，在一個巨觀元件系統中，若以奈米尺度的角度觀察，則系統中有數百萬顆以上，若是以量子力學方式處理數以萬計粒子間交互作用是相當困難的，因此皆以牛頓力學簡化計算，所以系統中所有粒子的運動都要遵守古典牛頓力學的運動規律。

而在計算上為了達到簡化的目的，我們忽略量子效應和多體作用，換句話說，量子力學的处理，限制於勢能函數的求取上，因為利用量子力學或

實驗方法求得勢能函數，必需依賴古典牛頓力學來建立粒子運動方程式，也因此系統中粒子間的交互作用勢必須滿足疊加原理。

2.1.1 運動方程式

現在考慮一個具有 N 個粒子的獨立力學系統，粒子的空間位置 $q(t)$ 定義為廣義座標 q_1, q_2, \dots, q_N ，則粒子的廣義速度為 $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_N$ 。則描述系統狀態關於座標、速度與時間的 Lagrangian energy function 表示如下：

$$L = L[q(t), \dot{q}(t), t] \quad (2.1.1)$$

系統中每個粒子的運動符合牛頓運動方程(2.1.2)式：

$$F_i = m \frac{d^2 r_i}{dt_i^2} = - \sum_{j=1}^N \frac{d\Phi(r)}{dr} \frac{r_i - r_j}{|r_i - r_j|} \quad (2.1.2)$$

(2.1.2)式中， F_i 是第 i 顆原子的力量， m 是原子的質量， r_i 是第 i 顆原子的位置， N 是系統原子的總數， $\Phi(r)$ 是勢能函數。

所以粒子的運動軌跡和速度可由粒子的勢能和座標來決定，在初始座標給定的條件下，該如何決定粒子間交互作用勢是分子動力學要解決的關鍵問題之一。

2.1.2 分子間交互作用勢

分子間作用力一般可分為長程的吸力項，與短程的斥力項，主要可分為
(1)凡德瓦力：如鈍氣氣體之間的作用力。(2)氫鍵：此為較弱之鍵結，如水

分子間以氫鍵來結合。(3)共價鍵：以共用價電子的方式結合而成的作用力。

(4)金屬鍵：以自由電子所形成之電子雲使金屬緊密結合的作用力。(5)離子

鍵：正負離子以電荷交互作用形成之作用力。

在模擬分子動力學之前，勢能函數的選定決定了整個模擬系統的運動模式與軌跡，進而到系統之特性，所以選擇適當的勢能函數關係著模擬結果的正確性。由統計力學的系綜理論可知，只要知道確定分子間作用力的勢能函數型態，就可以透過計算來求得各種力學性質。

在分子動力學模擬中，使用作用勢來描述一個粒子系統中的粒子位置與勢能的關係，或者稱之為力場(force field)。此勢能函數的形式和函數的參數可以從實驗或量子力學計算中求得，大略上可分成二體勢能與多體勢能及經過修正的勢能。其中二體勢能函數因公式簡單、計算量少，因此是目前應用較廣的勢能函數。

勢能函數是分子動力學計算模擬的核心，正確的勢能函數能夠準確描述物理的物理及化學性質，所以模擬的結果深受勢能函數的影響，不同的勢能將會造成不同的結果，因此勢能函數的選擇佔有很大的重要性。

原子間相互作用勢從 19 世紀發展到現在，已經形成了比較成熟的勢能函數體系，1903 年，G. Mie[3]對單原子體系的動力學問題進行了研究，提

出了兩個粒子間的相互作用勢，並認為勢能函數應由兩項構成，其中一項代表原子間的排斥作用，另一項代表吸引作用。1924年，J. E. Lennard-Jones[4][5]提出了 Lennard-Jones 勢能模型，此勢能適用於凡德瓦力與離子力為主結合的系統。1929年，Philip M. Morse[6]在雙原子震動光譜的啟發下，提出了指數型式的 Morse 勢能函數。1932年，Max Born 和 Joseph E. Mayer[7]發表了能夠描述離子晶體中帶電離子間相互作用的 Born-Mayer 勢能函數。

但後來發現，只考慮兩個原子間作用的勢能函數，計算模擬出來的結果仍然有缺陷存在，於是又發展新的勢能函數，1984年，Daw 和 Baskes 提出嵌入原子法(Embedded-atom Method)[8]，這種勢能函數形式基於局部密度理論，能夠較好的描述金屬的各種特性。同年 Finnis 和 Sinclair 發表了可以描述過渡金屬的N體勢，其形式與 Daw 和 Baskes 的 EAM 勢能函數形式相同，被稱為 F-S 勢能函數[9]。到了 1950年，J. H. Irving 和 J. G. Kirkwood[10]首先提出，以一勢能模型主導分子間的作用力，在計算運動方程式以求得個粒子的位置、速度，進而求得相對之物理性質。但是因為此方法計算量龐大，因此初期並未引起太多重視。經過 Alder[11]、Gibson[12]、Rahman[13]等人的努力將整個分子動力學模擬架構完成。

1959 年 Girifalco 和 Weizer[14]提出晶體材料之 Morse 勢能,使得固態晶體材料研究向前邁進一步。1967 年,Velert[15]提出鄰近表列法,有效的減少分子動力學模擬所需之龐大計算量。1970 年代以後電腦迅速發展,使得以分子動力學方法模擬的系統可以更加複雜且模擬之粒子數越來越多,因此以分子動力學所研究之課題也越來越廣泛。而本文章中所用到的勢能函數將在第三章詳細介紹。

2.1.3 週期性邊界

我們的系統如圖 3 所示,中間較粗黑線所圍成的空間也就是主要模擬的空間(Primary Cell),而四周八個方形就是我們在計算時所想像的空間,即由主要模擬空間所複製而成的映像空間(Imaginary Cell),所以說只要有適當的邊界條件,就可以根據 Primary Cell 內的粒子運動來了解整個材料中粒子的微觀運動。對於二為模型,有八個映像空間,而三維則有 26 個映像空間。主要模擬空間內粒子和映像空間內的假想粒子相對位置是相同的,但座標不同,而速度大小與方向亦相同,即 $\vec{V}_1 = \vec{V}_1'$, $\vec{V}_2 = \vec{V}_2'$, $\vec{V}_3 = \vec{V}_3'$, ... 等,以此類推。

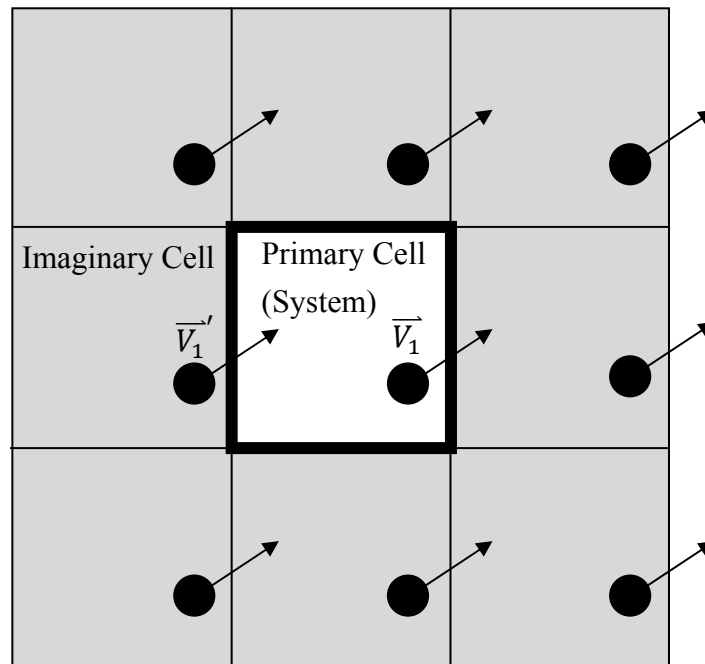


圖 3 週期性邊界的二維概念圖形。

2.1.4 統計模型之選擇

在分子動力學模擬時，統計的觀念扮演十分重要的角色，我們需要從統計的觀點去描述一個情況，進而得到某些物理特性。至於要從什麼樣的角度去處理這個系統，就牽涉到系綜(ensemble)[16]的概念，系綜的概念是由 J. Willard Gibbs 在 1878 年提出的。系綜是指在一定的巨觀條件下，大量性質和結構完全相同的、處於各種運動狀態的、各自獨立的系統的集合，系綜是用統計方法描述熱力學系統的統計規律性時引入的一種基本概念，也是統計理論的一種表述方式，系綜理論使統計物理成為普遍的微觀統計理論，但是系綜並不是實際的物體，構成系綜的系統才是實際的物體。而當模擬某個系統時，就該系統的狀況會有一些限制條件，例如：定容、定溫、定壓、動能守恆等，將系統簡化以方便計算。在統計力學中，針對系統中

某些限制條件之集合，稱之為系綜，以下介紹幾個常用的系綜，分別是微正則系綜(microcanonical ensemble)、正則系綜(canonical ensemble)、等溫等壓(isothermal-isobaric ensemble)、等壓等焓(isobaric-isenthalpic)、大正則系綜(grand canonical ensemble)如下：

一、 微正則系綜(microcanonical ensemble)：

簡寫為 NVE，即表示具有確定的粒子數 N 、體積 V 、總能量 E 。

微正則系綜廣泛被應用在分子動力學模擬中。假定 N 個粒子處在體積為 V 的盒子內，並固定總能量 E 。此時，系綜的溫度 T 和系統壓力 P 可能在某一平均值附近起伏變化。平衡體系為孤立系統，與外界及無能量交換，也無粒子交換。微正則系綜的特徵函數是熵 $S(N, V, E)$ 。

二、 正則系綜(canonical ensemble)：

簡寫為 NVT，即表示具有確定的粒子數 N 、體積 V 、溫度 T 。

正則系綜是 Monte Carlo 方法模擬處理的典型代表。假定 N 個粒子處在體積 V 為的盒子內，將其置入溫度恆為 T 的熱浴中。此時，總能量 E ，和系統壓力 P 可能在某一平均值附近起伏變化。正則系綜的特徵函數是 Helmholtz free energy $F(N, V, T)$ 。

三、 等溫等壓(isothermal-isobaric ensemble)：

簡寫為 NPT，即表示具有確定的粒子數 N 、壓力 P 、溫度 T 。

一般是在 Monte Carlo 方法模擬處理。其總能量 E 和系統體積 V 可能會起伏變化。特徵函數是 Gibbs free energy $G(N, P, T)$ 。

四、 等壓等焓(isobaric-isenthalpic)：

簡寫為 NPH，即表示具有確定的粒子數 N 、壓力 P 、焓 H 。由

於 $H = E + PV$ ，故在該系綜下進行模擬時要保持壓力與焓值為固定，其調節的技術也有一定的難度，這種系綜在實際的分子動力學模擬中已經很少遇到了。

五、 大正則系綜(grand canonical ensemble)：

簡寫為 μVT ，即表示具有確定的體積 V 、溫度 T 、化學勢 μ 。

此時，系統能量 E 、壓力 P 和粒子數 N 會在某一平均值附近起伏。

特徵函數是 Massieu function $J(\mu, V, T)$ 。

在選擇系綜的時候，除了配合系統以及所需計算的條件，基本上為正則系綜能夠簡單的求得近獨立、全同、定域粒子系統，並且每個粒子只能有兩個不同的可能狀態，例如簡單的鐵磁；順磁模型。而微正則系綜難求的

系統則可用正則系綜求解，當為正則和正則系綜均難以求解時，可用大正則系綜求解。

另外，某些系統的模擬還需要搭配系綜的調節，系綜的調節主要是在進行分子動力學模擬計算過程中，對溫度和壓力的調節，所以分為調溫技術與調壓技術兩種：

一、 調溫技術：

在 NVT 系綜或 NPT 系綜中，即使在 NVE 系綜模擬的平衡態中，也經常調整溫度到期望值。如果希望知道系統的平衡態性質怎樣依賴於溫度，那麼就必須在不同的溫度下進行模擬。目前實現對溫度的調節有四種方法，速度標度、Berendsen 熱浴、Gaussian 熱浴、Nose-Hoover 熱浴。

二、 調壓技術：

在等壓模擬中，可以通過改變模擬原包的三個方向或一個方向的尺度來實現體積的變化，對壓力的調節有三種方法，Berendsen 方法、Anderson 方法、Parrinello-Rahman 方法。

2.1.5 初始條件

分子動力學模擬除了需要挑選適當的勢能函數、系綜以及邊界條件外，還須滿足初始條件。在程式中，首先要排列出模擬系統的結構，並設定系統整體溫度、截斷勢能...等物理參數，最後再給予每一個例子初始速度，如此一來才能求出微分方程式中的積分常數。

在初始位置方面，通常我們以系統本身的晶格結構及化學鍵結來決定每個粒子的初始位置。而粒子初始速度方面，在平衡狀態中，每個粒子之速度分佈皆遵守馬克斯威爾-波茲曼機率分佈函數[17]，如下：

$$\frac{N(v_i)dv_i}{N} = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{mv_i^2}{2k_B T}} dv_i \quad (2.1.3)$$

其中 N 為系統的粒子總數， $N(v_i)$ 是速度為 v_i 之粒子數， m 為粒子質量， k_B 為波茲曼常數($1.3806515 \times 10^{-23} \text{ J/K}$)， T 為系統的溫度。

為了瞭解粒子的速度分佈情形，可藉由(2.1.2)式得知，當溫度增加的時候，原子的平均速度將逐漸增加，速度分佈也隨著變寬。而在程式執行上，我們是利用亂數產生器，搭配馬克斯威爾-波茲曼機率分佈來給予每個粒子速度，再持續修正使其減少誤差。

2.2 密度泛函理論(Density Functional Theory)

在科學的進步及演化下，有了量子力學的建立，於是對於單電子系統的問題已經可以在理論計算上得到相當準確的結論，但是對於多電子系統而言，古典的研究計算是由波函數法出發，而多電子系統的波函數必須用 Slater 行列式來描述，Slater 行列式如下：

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} x_{i(x_1)} x_{j(x_1)} \dots x_{k(x_1)} \\ x_{i(x_2)} x_{j(x_2)} \dots x_{k(x_2)} \\ \vdots \quad \quad \quad \ddots \quad \quad \quad \vdots \\ x_{i(x_n)} x_{j(x_n)} \dots x_{k(x_n)} \end{vmatrix} \quad (2.2.1)$$

所以對於系統只含少數的原子，波函數法確實可以得到非常精確的結果，可是當系統的電子數量增加時，Slater 行列式將會變得非常龐大並且難解，換句話說，也就是難以求出多粒子在外場作用下的基態波函數，原因則是因為電子之間有交互作用存在，然而我們生活中所面對的真實世界幾乎所有的物質系統都是多電子的，所以想要避開多電子系統基本上是不可能的，由此更可以顯現出密度泛函理論的重要性。

上述的古典方法，是基於複雜的多電子波函數的，每個電子包含三個空間變數，如果系統有 N 個電子數，則電子波函數就有 $3N$ 個變數，而密度泛函理論的主要目的是將多電子系統中複雜的交互作用簡化，以電子密度

取代波函數做為研究的基本量，而電子密度僅是三個變數的函數，所以無論在概念上還是實際計算上都更方便處理。

密度泛函理論起源於 Thomas-Fermi 模型，Thomas 和 Fermi 在 1920 年代各自提出以電子密度來表示能量的理論，但是這個早期的理論並不夠完整，在化學方面，甚至有計算結果出現分子不會鍵結的結果，因此 Thomas-Fermi 理論的發展受到了阻礙，直到 1960 年代 Hohenberg 和 Kohn 發表了著名的 Hohenberg-Kohn 定理[18]，Hohenberg 和 Kohn 證明基態的電子密度決定了唯一的外加位勢(external potential)，然而 Hohenberg 和 Kohn 的理論並未對其內容指出明確的形式或公式，純粹只是證明了電子密度可以對應到唯一的基態能量。因此在 1965 年 Kohn 和 Sham 兩個人以這套理論為基礎將基態總能量寫出一個形式[19]，分別為庫倫能量(Coulomb energy)、動能(kinetic energy)、外界施加之能量(external potential energy)、電子和電子間的交換相關能(exchange correlation energy)，並發表了 Kohn-Sham 方程式，此方程式可用自洽運算來求解，以下將對密度泛函理論做一個簡單的介紹[20]。

2.2.1 Hohenberg-Kohn 理論

由量子力學的觀點出發，如果我們知道系統的總波函數，即可知道總能，如式(2.2.2):

$$E[\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)] \quad (2.2.2)$$

而 Hohenberg 及 Kohn 則證明了多體系統基態的兩個重要性質，構成所謂的 Hohenberg-Kohn 理論。

首先，基態的總能可以寫成電荷密度的泛函，也就是說存在

$$E_{G.S.}[\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)] \rightarrow E_{G.S.}[n(r)] \quad (2.2.3)$$

其次，代入不是基態的電荷密度 $n(r)$ ，如此一來一定會導致

$$E_{G.S.}[n(r)] \geq E_{G.S.}[n_{G.S.}(r)] \quad (2.2.4)$$

所以說該總能的電荷密度泛函 $E_{G.S.}[n(r)]$ 滿足了變分原理。利用上述性質我們可以利用各種方法猜測 $n(r)$ 並代入 $E_{G.S.}[n(r)]$ 求值，直到試出產生最低的能量，則該能量就是基態的總能，而此電荷分佈也保證是基態的電荷密度分佈。

接下來將證明基態的電子密度可以決定唯一的外加位勢。首先，我們假設有相同電子密度 $n(\vec{r})$ 的兩個不同的外加位勢 V_1 和 V_2 ，並且 $V_1 \neq V_2 + \text{constant}$ ，而 Ψ_1 是基態的波函數， $\Psi_1 \neq \Psi_2$ 。我們可將 Schrodinger 方程式

表示為：

$$\begin{aligned} H_1 \Psi_1 &= E_1 \Psi_1 \\ H_2 \Psi_2 &= E_2 \Psi_2 \end{aligned} \quad (2.2.5)$$

E_1, E_2 是 H_1, H_2 的 eigenenergy。由於外加位勢不相等，我們可以將 Hamiltonian 表示為：

$$H_1 = H_2 + V_1 - V_2 \quad (2.2.6)$$

由於基態能量 $E_1 = \langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle$ ，我們可以得到以下不等式：

$$\langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle < \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle \quad (2.2.7)$$

將式(2.2.6)代入式(2.2.7)，

$$E_1 < \langle \Psi_2 | H_2 | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_2 | V_1 - V_2 | \Psi_2 \rangle = E_2 + \int d^3r (V_1 - V_2) n(r) \quad (2.2.8)$$

同理可得

$$E_2 < \langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle + \langle \Psi_1 | V_2 - V_1 | \Psi_1 \rangle = E_1 + \int d^3r (V_2 - V_1) n(r) \quad (2.2.9)$$

比較式(2.2.8)以及式(2.2.9)可以發現

$$E_1 - E_2 < \int d^3r (V_1 - V_2) n(r) < E_1 - E_2 \quad (2.2.10)$$

上式產生矛盾，代表一開始的假設是錯的，所以兩個不相同的外加位勢不會對應到同一個基態電子密度 $n(r)$ ，因此外加位勢可由電子密度唯一決定。

然而 Hohenberg 和 Kohn 的理論並未提出明確的公式，只是證明了 $E_{G.S.}[n(r)]$ 的存在，所以我們也只能寫下 $E_{G.S.}[n(r)]$ 的近似，再將它分為動能與位能兩個部分，如式(2.2.11)

$$E_{G.S.}[n(r)] = T_{G.S.}[n(r)] + U_{G.S.}[n(r)] \quad (2.2.11)$$

其中要從電荷密度 $n(r)$ 去得到位能 $U_{G.S.}[n(r)]$ 比較容易，因為由庫倫定律可以知道一個電荷分佈在空間中會建立怎麼樣的靜電位勢，然而給定空間中的電荷密度，卻沒什麼物理定律能精確的告訴我們基態的總動能 $T_{G.S.}[n(r)]$ ，在早期物理學家曾試圖要近似這一項，如 Thomas-Fermi model，他使用自由電子氣得 $k_F = \frac{2}{3}n^{(1/3)}$ ，透過 k_F^2 來得到一個動能值，如此算是有一個明確的泛函可以把 $n(r)$ 代入求值，可是對材料的預測並不理想。

2.2.2 Kohn-Sham 方程式

要描述一個多電子系統的基態總泛函，原來可以看成由以下三項泛函所構成：

$$E[n(r)] = T_m[n(r)] + E_{ee}[n(r)] + E_{ext}[n(r)] \quad (2.2.12)$$

其中 $T_m[n(r)]$ 是動能，相當於 $\left\langle \Psi(r_1, r_2, \dots) \left| \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 \right| \Psi(r_1, r_2, \dots) \right\rangle$ 其密度泛函的形式是未知， $E_{ee}[n(r)]$ 是電子對電子交互作用能，相當於 $\left\langle \Psi(r_1, r_2, \dots) \left| \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{1}{|r_i - r_j|} \right| \Psi(r_1, r_2, \dots) \right\rangle$ 故其密度泛函的形式也是未知，至於 $E_{ext}[n(r)]$ 則是外界施加之位勢對此粒子密度分佈所獲得之能量，相當於 $\int V_{ext}(r)n(r)d^3r$ ，其中 $V_{ext}(r)$ 依照不同的情況給定，故此項泛函的形式為已知。

在 1965 年 Kohn 和 Sham 針對 $T_m[n(r)]$ 與 $E_{ee}[n(r)]$ 裡之物理學家已經知道有公式可以描述的效應部分，抽離出了各粒子在獨自運動時的總動能 $T_s[n(r)]$ ，以及古典靜電分佈的庫倫位能 $E_H[n(r)]$ ，至於 $T_m[n(r)]$ 與 $E_{ee}[n(r)]$ 剩下的部分，則合併在一起稱為交換相干能 $E_{xc}[n(r)]$ 。

如此一來除了 $E_{xc}[n(r)]$ 外，各項泛函都有明確的公式可以使用，因此多電子系統的基態總能用電子密度 $n(\vec{r})$ 寫出明確的形式：

$$E_T[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3rd^3r' + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (2.2.13)$$

其中上式右邊第一項為動能，第二項為外界施加之能量，第三項為電子間的庫倫能量，第四項為交換相干能。若在基態總共的電子數為 $N = \int n(\vec{r})d^3r$ ，

藉由變分法將能量對電子密度 $n(\vec{r})$ 做變分後可以得到：

$$\frac{\delta T[n]}{\delta n} + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r + V_{xc}(\vec{r}) = \mu \quad (2.2.14)$$

上式中 $V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}$ ， $V_H = \int \frac{n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r$ ， μ ：Largrange parameter

如果我們將式(2.2.14)視為單電子波函數方程式的等效位勢，會得到

Kohn-Sham 方程式如下：

$$\left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (2.2.15)$$

當想要找出對應到基態能量的電子密度 $n(\vec{r})$ 為何時，我們可以先猜測一個電子密度 $n_{in}(\vec{r})$ ，藉由電子密度算出各項位能而得到有效位勢 $V_{eff}(\vec{r})$ ，代入Kohn-Sham 方程式求解波函數，再利用波函數算出新的電子密度 $n_{out}(\vec{r})$ ，然後比較 $n_{in}(\vec{r})$ 和 $n_{out}(\vec{r})$ ，如果相差非常小則視為已收斂，若未收斂則將 $n_{out}(\vec{r})$ 和 $n_{in}(\vec{r})$ 做等比例上的混合，再重新一樣的過程直到收斂，這方法稱為自洽運算(Self-consistent)。

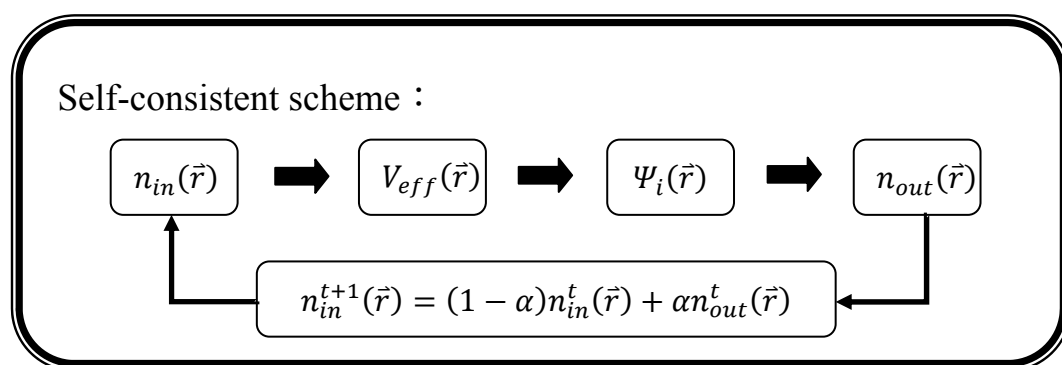


圖 4 自洽運算的流程圖。

2.2.3 質勢法(Pseudopotential Method)

對於具有週期特性的晶格系統而言，描述此系統的基函數必須滿足 Bloch theorem；並且由於原子之周遭環境對其內層電子的影響很弱，而材料的特性是由價電子來決定，所以可以固定各原子內層電子的行為。當我們在求解波函數的時候，希望只處理價電子部分，而將內層電子與原子核的效應一起考慮，這樣一來便可以節省計算時間，所以我們引進質勢 (Pseudopotential)[21]，目的是用來取代原子核及內層電子對價電子的作用。

既然我們要用赝勢來取代原子核與內層電子真正的位勢，則利用赝勢計算出來的結果也必須符合材料的特性，所以最重要的是量子態的能階與電子雲的分佈，而量子態的能階決定了電子的去處，相當於電荷轉移，電子雲的分佈則可以表現出化學鍵的類型與強度。

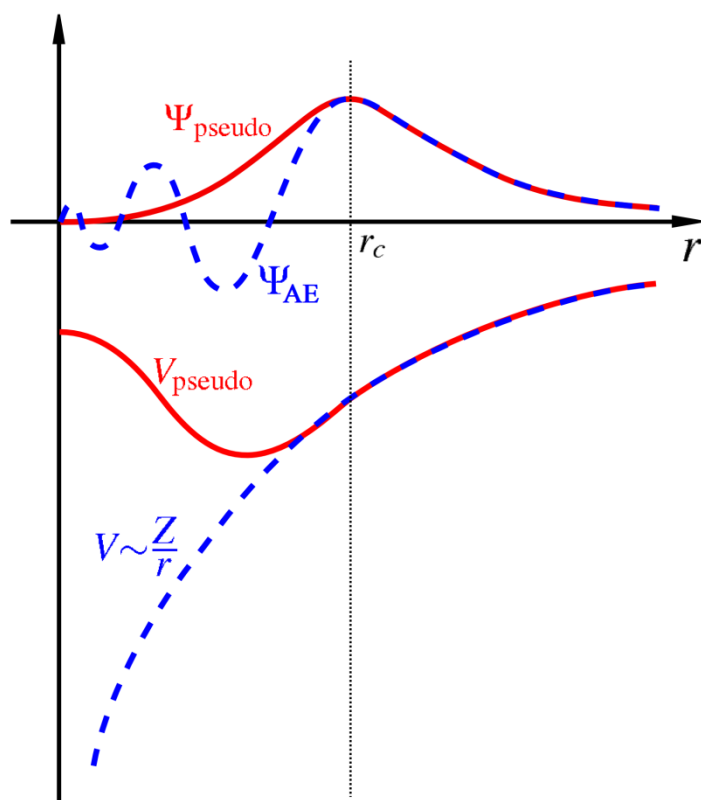


圖 5 虛位勢、虛波函數與真實位勢、真實波函數關係圖。

圖 5 的實線分別是代表包含全部價電子的波函數 Ψ_{AE} 與真實位勢 $\frac{Z}{r}$ ，虛線分別代表赝化波函數 Ψ_{pseudo} 與赝勢 V_{pseudo} 。圖 5 中距原子中心 r_c 處為赝勢半徑， r_c 之外的赝化波函數與真實波函數相同，而僅針對 r_c 之內的真實波函數改造成赝化波函數。由圖 5 中可知，實際上內層電子劇烈的震盪，所以

如果要描述此震盪就需要大量平面波，大量平面波直接影響的就是計算上的困難，而質勢法就是將此劇烈震盪的部分取代成變化緩慢的波函數，而且此質化波函數必須是沒有節點的，如圖 5 中虛線 Ψ_{pseudo} 所示。質化波函數是沒有節點的波函數，也就表示沒有比它特徵值更低的量子態來與他正交，換句話說就是不需求解內層電子。而質化波函數除了沒有節點的條件外還必須滿足幾點要求，就是在 r_c 之外質化波函數要與真實波函數一致，而在 r_c 之內質化波函數要與真實波函數的總電量一致。

當原子位勢具有球對稱性，即 $V(r) \equiv V(r, \theta, \phi) = V(r)$ ，因此 Schrodinger 方程式可以被分離變數，原子軌域可寫做球諧函數 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 與徑向波函數 $R_l(r)$ 之乘積，其中 $\Phi_l(r) = rR(r)$ 及原子軌域的特徵值 E_l 將由下式解得：

$$\frac{d^2\Phi_l(r)}{dr^2} + 2 \left[E_l - V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \Phi_l(r) = 0 \quad (2.2.16)$$

其中 l 代表角量子數。解出 E_l 與 $\Phi_l(r)$ 後，選定一 r_c ，並將 $\Phi_l(r)$ 改寫成 $\Phi_{l,ps}(r)$ ，並且 $V_{l,ps}(r)$ 須滿足(2.2.17)式，換句話說我們所需要的質勢 $V_{l,ps}(r)$ 必須要能夠重現特徵值 E_l 與 $\Phi_{l,ps}(r)$ ：

$$\frac{d^2\Phi_{l,ps}(r)}{dr^2} + 2 \left[E_l - V_{l,ps}(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \Phi_{l,ps}(r) = 0 \quad (2.2.17)$$

將(2.2.17)式移項整理後便可得到 $V_{l,ps}(r)$ ，如下式：

$$V_{l,ps}(r) = \frac{1}{2\Phi_{l,ps}(r)} \left[\frac{d^2\Phi_{l,ps}(r)}{dr^2} \right] + \left[E_l - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \quad (2.2.18)$$

(2.2.18)式中的 $\Phi_{l,ps}(r)$ 之所以可以放在分母，是因為價化波函數是沒有節點的波函數，所以處處不為零，因此移項的過程中除以 $\Phi_{l,ps}(r)$ 是合理的，並且(2.2.17)式不是解微分方程，未知數也並沒有導數符號，故可以移項求得 $V_{l,ps}(r)$ ，再來(2.2.18)式等號右邊的量全部都是已知，故價勢已經完全可以求得。

前面幾小節所敘述的價勢理論，已經懂得把價電子與內層電子及原子核的作用，看成是一個量子力學的散射問題，但是直到 Hanmann、Schluter、Chang 提出 Norm-Convervation[22]條件之前，並沒有特別好的方法可以取得合適的價化波函數，

藉由在 r_c 內需價化波函數與真實波函數總電量一致的條件下，他們證明了下式：

$$2\pi \left[(r\Psi)^2 \frac{d}{d\varepsilon} \frac{d}{dr} \ln \Psi \right]_R = 4\pi \int_0^R \Psi^2 r^2 dr \quad (2.2.19)$$

在 Norm-convervation 條件下，價勢在原子組態之特徵值附近，與真實位勢所造成的散射行為非常相似，如此一來更確保了價勢作為散射中心的準確性，並且 Norm-Convervation Pseudopotential 能重現較正確的靜電電位。

在價勢法中，值得一提的便是 Kleinman-Bylander 近似形式，我們可以將價勢分開表示為 local 與 non-local 兩部分如下：

$$V_{ps}(r) = V_L(r) + \sum_{lm} |lm\rangle \delta V_l(r) \langle lm| \quad (2.2.20)$$

其中 non-local part 是局限在 $r < R_c$ 的實空間中， V_L 是 local part。而 Kleinman 與 Bylander 把 non-local 部分 $\sum_{lm} |lm\rangle \delta V_l(r) \langle lm|$ 直接以另一種近似取代：

$$\begin{aligned} \sum_{lm} |lm\rangle \delta V_l(r) \langle lm| &\sim \sum_{lm} (|\Psi_{lm}^0 \delta V_l\rangle \langle \Psi_{lm}^0 \delta V|) \\ &\cdot (\langle \Psi_{lm}^0 | \delta V_l | \Psi_{lm}^0 \rangle)^{-1} \end{aligned} \quad (2.2.21)$$

其中 $|\Psi_{lm}^0\rangle = |Y_{lm}\rangle \Phi_l^0(r)$ ，這裡的 $\Phi_l^0(r)$ 是所謂的參考量子態，也就是經過質化後的價電子軌域的徑向波函數。

經過 Kleinman-Bylander form 簡化的位勢仍然具有質勢的物理意義，重要的是 Kleinman-Bylander form 在平面波質勢法中被廣泛使用，其效率高的原因為 Kleinman-Bylander form 將以往的 semi-local form 所需計算的二重積分取代為做兩次單重積分然後再相乘，如此一來所能節省的計算量是相當驚人的，但 Kleinman-Bylander form 仍然有缺陷存在，最大缺陷便是在於它無法保證微分方程式解 Wronskian 的性質，因而允許有 ghost state 的產生[23]，不過這個缺陷可以藉由調控參數來加以避免。

最後由於質勢法不斷在進步，從 Norm-Conserving 型的 Pseudopotential 提出之後，一直到 Optimised Pseudopotential，在為了兼顧準確性的情況下，盡可能使用平面波基底數目越少越好，因為平面波基底數目是直接影響到計算量的大小，而一個質勢需要用到多少平面波，則可以藉由總能(E_{tot})對

截止動能(E_{cut})的收斂性判斷，當所需要的截止動能越小也就是所謂的賡勢越軟(soft)，直到今日超軟賡勢 (Ultrasoft Pseudopotentials)已經逐漸普及。

2.2.4 超軟賡勢(Ultrasoft Pseudopotentials)

超軟賡勢使用的平面波基底函數更少，特色是讓賡化波函數變得更平滑，在計算上可以節省下許多的計算時間。原因在於超軟賡勢的已經不必再遵守 Norm-Conserving 條件，它是靠定義附加電荷來達到所謂的廣義 Norm-Conserving 條件，基本上它是用來把被刪掉之較局域化的電子雲補回去，並使在參考態能量附近的散射行為保有不錯的散射性質；不過超軟賡勢必需引進了每個投影算符，使它可以使用一個以上之參考能量的技術，並且把一個以上的參考本徵態使用在同一個角動量，如此一來便可以彌補因為不遵守 Norm-Conserving 而造成的散射性質誤差。

此外，使用附加電壓來維持原賡化核心內的價電子數時，會導致求期望值的時候出現重疊算符 S ，並使得 Kohn-Sham 方程式變成是一個廣義本徵值問題，而不是一般的本徵值問題。

接下來我們引用 Vanderbilt 的文章[24]，分成三個步驟來介紹。第一步是回顧並寫下 Norm-Conserving Kleinman-Bylander 型賡勢，第二步是推廣成同一個角動量通道有多重參考態，第三步則是更進一步推廣 Norm-Conserving 條件成為廣義 Norm-Conserving 條件。

以下就是 Vanderbilt 的三階段介紹：

第一個步驟，首先從解真實位勢的 Schrodinger 方程式開始，

$$[T + V_{AE}(r)]\Psi_i(r) = \varepsilon_i\Psi_i(r) \quad (2.2.22)$$

此處的 $i = \{\varepsilon_i lm\}$ 是我們所給定的，而 ε_i 可以是任意的選定值。

而任意的 ε_i 當然不可能成為(2.2.22)式 Schrodinger 方程式的本徵值，所以在產生 pseudopotential 為目的之情況下，波函數即使不能被歸一化也沒有關係。在此，(2.2.22)式只要求在 $r < R_c$ 的範圍內滿足，並不管 R_c 以外的情況，這樣一來任意 ε_i 值就都有各自對應的 $|\Psi_i(r)\rangle$ 了。而 V_{AE} 是真實位勢在，得到對應的真實波函數 $\Psi_i(r)$ 後，我們便可以針對其波函數 $\phi_i(r)$ 做廣化的動作，為了可以得到廣化波函數 $\Psi_i(r)$ ，在 $r > R_c$ 的地方，我們保留真實波函數的波形，而在 $r < R_c$ 的地方我們將其改造成無節點的波函數，而且在半徑 R 內滿足 Norm-Conserving 條件

$$\int_{r=0}^{r=R} \Psi_i^*(r) \Psi_i(r) dr \equiv \langle \Psi_i | \Psi_i \rangle_R = \langle \phi_i | \phi_i \rangle_R \quad (2.2.23)$$

再來選定某個 local potential V_{loc} 之後，就可以把一組算符 $[\varepsilon_i - T - V_{loc}]$ 作用在參考原子態 $|\phi_i\rangle$ 上，這樣一來便可以得到一個 projector $|X_i\rangle$ 如下：

$$|X_i\rangle = (\varepsilon_i - T - V_{loc})|\phi_i\rangle \quad (2.2.24)$$

我們把它當作投影算符一般，便可以定義出一個 non-local potential operator

V_{NL} 如下：

$$V_{NL} = \frac{|X_i\rangle\langle X_i|}{\langle X_i | \phi_i \rangle} \quad (2.2.25)$$

其實這就是 Kleinman-Bylander 型的廣勢，我們可以利用剛才創造出來的 non-local pseudopotential 來證明在 $r = 0 \sim R$ 的情況下 $\phi_i(r)$ 是 $T + V_{loc} + V_{NL}$ 的本徵態。

在同樣的參考能量下，含廣勢之新 Hamiltonian 向外積分，獲得的廣化波函數，與真實位勢向外積分所產生的真實波函數，在 R_c 以外是一模一樣的，這正是我們所希望看到的結果，由於這是標準的 Norm-Conserving 位勢，其散射性質具有波函數對數的能量導數在本徵值處之性質在廣勢與真實位勢都是一致的。

第二個步驟，我們引進每個角動量通道的投影算符，這樣可以使用一個以上之參考能量的技術。所以我們讓新的參考態在同一個角動量 l ，給予兩個以上的參考能量 ε_i ，並且要讓這些新的參考態滿足廣義 Norm-Conserving 條件 $Q_{ij} = 0$ 如下：

$$Q_{ij} = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle_R - \langle \phi_i | \phi_j \rangle_R \quad (2.2.26)$$

接著利用新的參考態，可以定義一組新的投影算符如下：

$$|\beta_i\rangle = \sum_j (B^{-1})_{ji} |X_j\rangle \quad (2.2.27)$$

其中 $B_{ij} = \langle \phi_i | X_j \rangle$ ，然後寫下新的 non-local pseudopotential 如下：

$$V_{NL} = \sum_{i,j} B_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \quad (2.2.28)$$

在新廣勢下，仍然可證明新的多重參考態 $|\phi_i\rangle$ 每一個都是它的本徵態。並且一樣具有真實波函數與廣化波函數之對數導數的一致性之關係。

第三個步驟，為了可以捨棄 Norm-Conserving $Q_{ij} = 0$ 的條件，我們允許重疊算符 S 出現在本徵值問題的方程式裡，使其變成是一個廣義本徵值問題。而要引入的重疊算符 S 如下：

$$S = 1 + \sum_{ij} Q_{ij} |\beta_i\rangle\langle\beta_j| \quad (2.2.29)$$

而 non-local pseudopotential 也必須重新定義成

$$V_{NL} = \sum_{ij} D_{ij} |\beta_i\rangle\langle\beta_j| \quad (2.2.30)$$

其中 $D_{ij} = B_{ij} + \varepsilon_j Q_{ij}$ ，這裡 B_{ij} 與 Q_{ij} 都還是跟前面所定義的一樣。要注意一點的是歸一化的定義變成了(2.2.31)式

$$\langle\phi_i|S|\phi_j\rangle_R = \langle\Psi_i|\Psi_j\rangle_R \quad (2.2.31)$$

而在這個新的廣勢下， $\phi_i(r)$ 將會滿足以下的廣義本徵值問題

$$(H - \varepsilon_i S)|\phi_i\rangle = 0 \quad (2.2.32)$$

上述的 B_{ij} 雖然不是 Hermitian 矩陣，但 Q_{ij} 與 D_{ij} 都可以被證明是 Hermitian 矩陣，因此 H 及 S 矩陣也是具有 Hermitian 性質，如此保證最後我們可以得到本徵值是實數。由於上式成立的條件是來自能量期望值 $\langle\phi_i|H|\phi_i\rangle$ 在歸一化條件的限制下有極值，這就表示 ε 的變化在碰到 ε_i 值時其斜率為零，因此以下關係式成立

$$0 = \left[\frac{d}{d\varepsilon} \langle \phi_\varepsilon | T + V_{loc} + V_{NL} - \varepsilon S | \phi_\varepsilon \rangle_R \right]_{\varepsilon=\varepsilon_i} \quad (2.2.33)$$

利用這個關係可以證明真實波函數與廣化波函數之對數導數的一致性仍然是具備的。

Vanderbilt 所提出的超軟廣勢，由於捨棄了 Norm-Conserving 條件，讓原本即無結點的波函數也能被改造的非常平滑，這可以讓我們可以使用很少的平面波基底展開，也因此計算量上比使用 Norm-Conserving 型的廣勢更迅速且更划算。

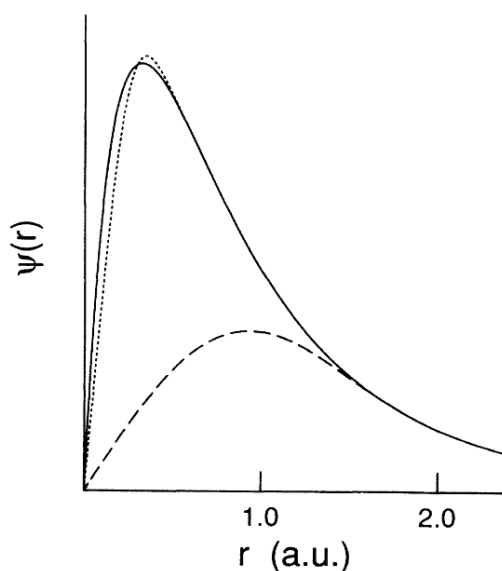


圖 6 實線是真實的徑向波函數，虛線則是超軟廣勢，可明顯看見核心部分少了一大塊，變得非常的平滑。

資料來源：Vanderbilt PRB 1990 paper

2.2.5 廣義梯度近似法(GGA)

由於在LDA中，我們將 ε_{xc} 寫成 ρ 之函數，加上電子電荷密度梯度的修正，此即所謂的廣義梯度近似法(generalized gradient approximation)，廣義梯度

近似法是利用LDA的方法再加上空間中那一點的斜率，也就是假設空間中某一點的交換相干能不僅局部性的和此點所在位置的電子密度有關，也和它的斜率有關。這個近似方法主要是在處理分子與磁性材料方面。其表示式如下：

$$\varepsilon_{xc}(\vec{r}) = \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|) \quad (2.2.34)$$

當我們要計算一些磁性系統的磁性性質，如超精細場(magnetic content hyperfine fields, in Kg)、磁矩(magnetic moment, in μ_B)…等，我們就必須考慮自旋極化的部份。此時電荷密度 $\rho(\vec{r})$ 必須分解為兩部份，上旋密度(spin-up density) $\rho_{\uparrow}(\vec{r})$ 、下旋密度(spin-down density) $\rho_{\downarrow}(\vec{r})$ 部份。

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \quad (2.2.35)$$

根據Hohenberg-Kohn的理論，總能量應表示為自旋密度的函數

$E(\rho) = E(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})$ ，可將總能量表示如下：

$$E = T_s(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) + \int d^3r \rho(\vec{r}) V_{Ne}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + E_{NN} + E_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) \quad (2.2.36)$$

V_{Ne} 與庫倫相互作用能量只與總電荷密度 $\rho(\vec{r})$ 有關，而動能項與交換相干能就和兩個自旋密度有關。根據變分法原理，我們可以產生自旋極化的

Kohn-Sham方程式如下：

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{Ne}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc,\sigma}(\vec{r}) \right] \Psi_{i,\sigma}(\vec{r}) = \varepsilon_{i,\sigma} \Psi_{i,\sigma}(\vec{r}) \quad (2.2.37)$$

其中 σ 為自旋的標記(spin-index)， \uparrow 代表自旋向上或 \downarrow 代表自旋向下，而自旋密度為

$$\rho_{\sigma}(\vec{r}) = \sum_i^{occ} \Psi_{i,\sigma}^*(r) \Psi_{i,\sigma}(r) \quad (2.2.38)$$

交換相干位勢為， $V_{xc,\sigma}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})}{\delta \rho_{\sigma}(\vec{r})}$ ，經過一些推導可知總能量為：

$$E = \sum_i^{occ} \left(\begin{aligned} &\varepsilon_i + E_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) - \frac{1}{2} \int \rho(\vec{r}) V_H(\vec{r}) d^3r \\ &- \int [\rho_{\uparrow}(\vec{r}) V_{xc,\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}) V_{xc,\downarrow}(\vec{r})] d^3r \end{aligned} \right) \quad (2.2.39)$$

如果我們想要得知基態電荷密度與基態能量，也可以透過非自旋極化系統的流程，解上述的式子，其中需要將電荷密度改為上旋密度和下旋密度的相加，然後分解兩個自旋極化的Kohn-Sham方程式，而在Kohn-Sham方程式中之Hamitonian只有交換相干位勢與上旋密度和下旋密度有關，至於在總能量的表示式中，交換相干能為上旋密度和下旋密度的函數，而動能項雖與自旋相關，但卻為未知函數，所以其後推導消去。



第三章 計算方法與結果

在這章我會介紹我整個系統的架構以及如何去計算系統的熱導(Thermal conductance)，在 3.1 將介紹如何去架構整系統的結構與大小，3.2 節我將說明如何利用 Müller-Plathe 的方法得到系統的熱流及溫度分佈圖，並進一步計算系統的熱導，3.3 節先介紹如何利用另一個分子動力學軟體(DL_POLY_4)建構分子動力學 (Lammps) 所需的 force field，然後將 force field 導入分子動力學 (Lammps) 3.4 節詳細介紹如何將密度泛函理論軟體(VASP)與分子動力學 (Lammps) 結合，最後在 3.5 節開始分子動力學的模擬，並計算求得我們想要的分子接面的熱傳導性質。

3.1 系統的架構

先利用密度泛函理論軟體(VASP)來確認 nano wire 與電極的接點位置，接下來做吸附能以確定系統所需要的層數，以及利用分子動力學 (Lammps) 計算 Z 方向層數大小與熱導率的關係、X-Y 截面積大小與熱導率的關係，這樣一來系統的大小就可以確定了。

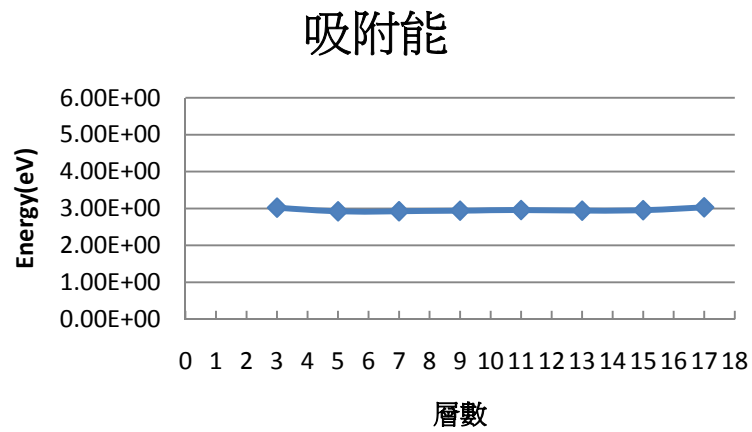


圖 7 吸附能與層數的關係。

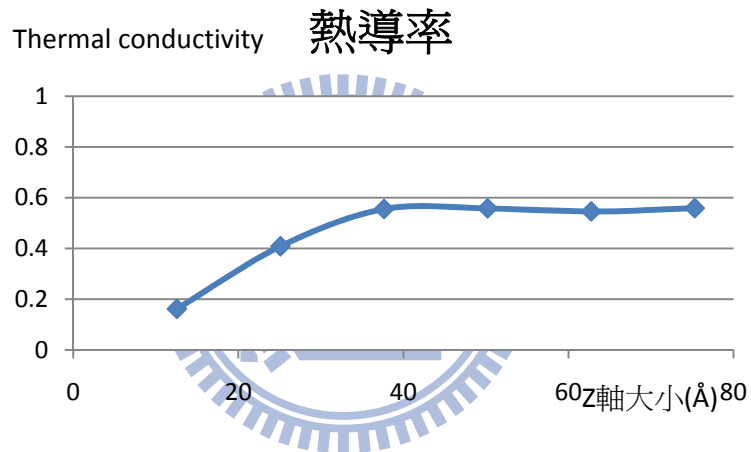


圖 8 Bulk-Z 方向大小與熱導率的關係。

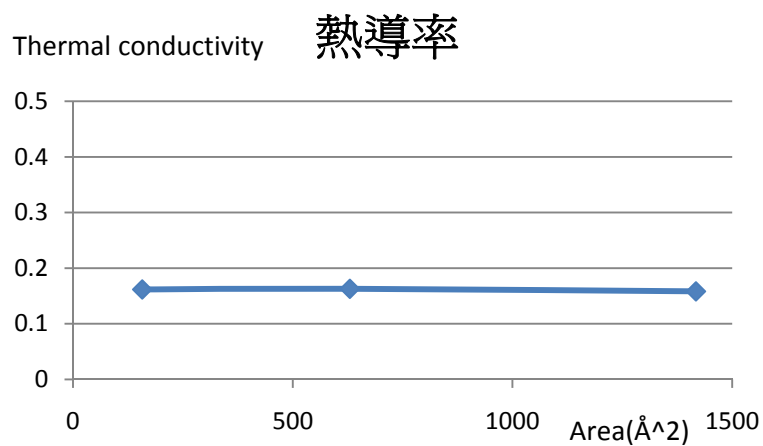


圖 9 Bulk-截面積大小與熱導率的關係。

3.2 Müller-Plathe 的方法

熱導率是物質的一種基本傳輸性質，但熱導率已經被證明是最難計算的傳輸系數之一，在這裡我們引用 Müller-Plathe 的一篇文章[25]，文章中提到使用非平衡分子動力學方法來計算的熱導率。在模擬這個實驗時，必須符合以下這些條件：

一、 Homogeneity :

在模擬的系統中，不可以有外加的邊界，因為這樣將會讓這個結構與 bulk 不同。

二、 Boundary conditions :

必須選擇一個適合的邊界條件，通常要選擇具有週期性的邊界條件。但是其實我們的系統不是週期性的，那是因為使用密度泛函理論軟體(VASP)與分子動力學 (Lammps) ，這些現有的軟體在編寫程式的時候必須寫成週期性的邊界條件。

三、 Small temperature gradient :

如果系統中的 temperature 和 density 變化太過劇烈，那將會使我們在不同的 temperature 和 density 所計算出來的 thermal conductivity 相差不大，如此系統將不再出現於線性區間。

四、 Conservation of energy and momentum :

如果能量守恆，整個系統就不會有定溫的問題。

五、 Convergence :

在波動沒有很大的情況下，有意義的統計必須合理的獲得。

六、 Hamiltonian :

必須在適當的 Hamiltonian 下獲得運動方程式，如此一來與統

計力學做連接會比較容易。

在巨觀上，熱通量等於負熱導係數乘以溫度梯度，而且熱通量方向是垂直於表面的。一般情況下，熱導係數是一個 3x3 的張量。下面我們就以 z 方向為溫度梯度的方向，我們可以定義熱傳導公式如下：

$$J = -\lambda \nabla T \quad (3.2.1)$$

$$\lambda = \lim_{\partial T / \partial z \rightarrow \infty} \lim_{t \rightarrow \infty} - \frac{\langle J_z(t) \rangle}{\langle \partial T / \partial z \rangle} \quad (3.2.2)$$

(3.2.1)式中， J 代表熱通量、 ∇T 代表溫度梯度、 λ 代表熱導係數(率)。

現在我們將系統視為一個模擬的盒子，並且將盒子重複，以便加強統計，並且讓這個盒子是一個對稱的系統，然後將盒子分為 N 個厚度相等並且垂直於 z 方向的板子，如圖 10。

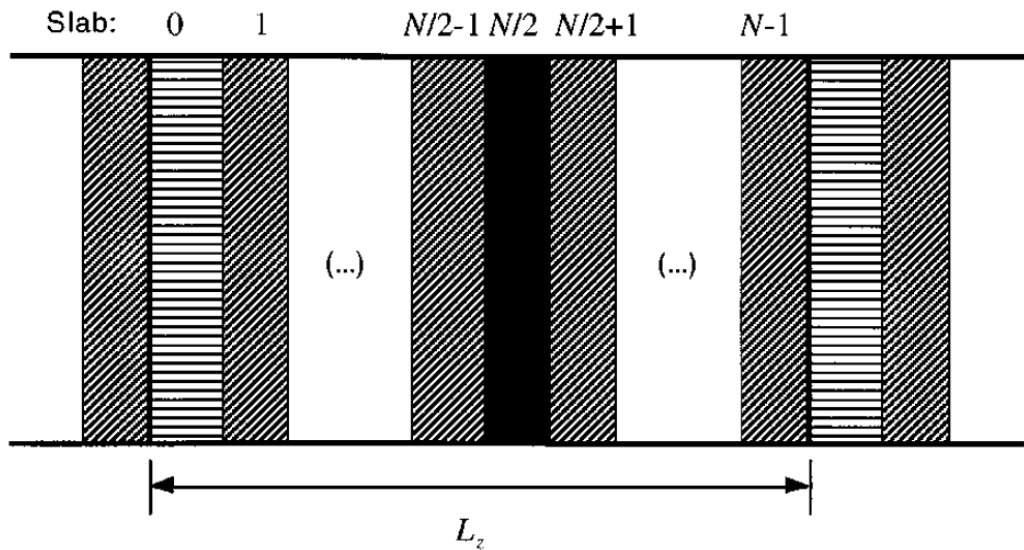


圖 10 假設 Slab0 是冷端板，而 SlabN/2 是熱端板。動能從冷端板轉移至熱端板，然後再透過熱傳導由熱端板回流至冷端板。而溫度分佈的計算方法決定於 Slab1 至 SlabN/2-1 以及 SlabN/2+1 至 SlabN-1，slabs 的厚度、體積都是相等的。

資料來源： Florian Müller-Plathe, *J. Chem. Phys.*, Vol. 106, No.14, 8 April 1997.

每一片 slab k 的瞬時運動的溫度 T_k 可以用下式計算求得：

$$T_k = \frac{1}{3n_k k_B} \sum_{i \in k}^{n_k} m_i v_i^2 \quad (3.2.3)$$

(3.2.3) 式中，每個 slab 裡包含 i 顆原子，並且每顆原子有相對的質量 m_i 與速度 v_i ，而 k_B 為波茲曼常數。然後計算平均時間就可以得到溫度分佈。

每經過 t 步我們交換冷端板中最熱的原子與熱端板中最冷的原子一次，如此一來便可以產生的熱通量。相對的，熱端板和冷端板之間將產生溫度梯度。有了以上兩個模擬數據後，便可以計算出熱導係數，公式如下：

$$\lambda = -\frac{\sum_{transfers} \frac{m}{2} (v_h^2 - v_c^2)}{2tL_xL_y \langle \partial T / \partial z \rangle} \quad (3.2.4)$$

(3.2.4)式中， L_x 是系統 x 方向的大小， L_y 是系統 y 方向的大小。

在溫度梯度小的條件下，我們可以計算出有效的熱量轉換，並可以計算出 Slab0 與 SlabN/2 之間的熱傳導系數。(3.2.4)式分母中的參數 2，是因為系統有週期性的邊界，所以除以 2 便可以在系統中求得我們想要的部份。

3.3 DL_POLY_4 建構之 force field 對應至 Lammmps

由於 Lammmps 所提供的勢能函數較少，所以利用 DL_POLY_4 來建構系統所需要的 force field，然後將這些 force field 導入 Lammmps 來做分子動力學的計算，在此我將 DL_POLY_4 與 Lammmps 之 force field 對應及公式詳細列出[26][27]：

一、 Bond Potentials：

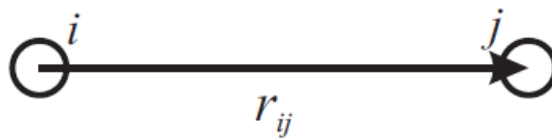


圖 11 原子間的鍵結向量。

Bond potentials 是用來描述原子之間的化學鍵，在 DL_POLY_4 我們使用 Harmonic bond，如下：

$$U(r_{ij}) = \frac{1}{2}k(r_{ij} - r_0)^2 \quad (3.2.5)$$

對應到 Lammmps 我們使用 harmonic，如下：

$$E = k(r - r_0)^2 \quad (3.2.6)$$

r = distance (computed by LAMMPS)

coeff1 = K (energy/distance²) (the usual 1/2 is included in the K)

coeff2 = r_0 (distance)

二、 Valence Angle Potentials：

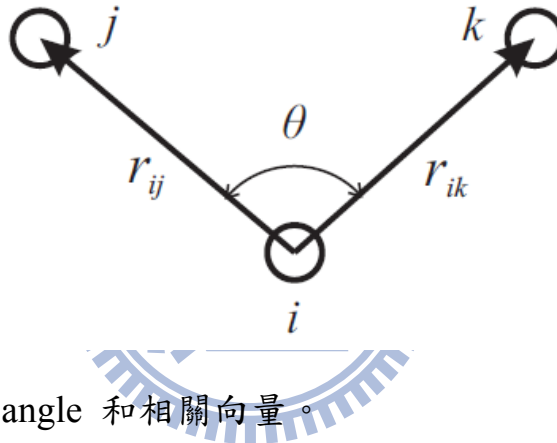


圖 12 The valence angle 和相關向量。

Valence Angle Potentials 用來描述鍵結之間的夾角，在 DL_POLY_4

我們使用 Harmonic cosine，如下：

$$U(\theta_{jik}) = \frac{k}{2} (\cos(\theta_{jik}) - \cos(\theta_0))^2 \quad (3.2.7)$$

對應到 Lammmps 我們使用 harmonic，如下：

$$E = K(\theta - \theta_0)^2 \quad (3.2.8)$$

theta = radians (computed by LAMMPS)

coeff1 = K (energy/radian²) (the usual 1/2 is included in the K)

coeff2 = theta0 (degrees) (converted to radians within LAMMPS)

三、 Dihedral Angle Potentials :

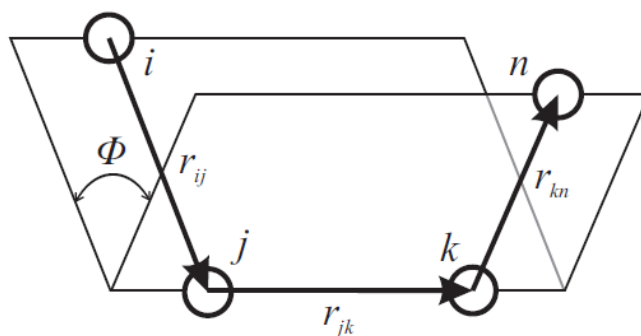


圖 13 The dihedral angle 和相關向量。

Dihedral Angle Potentials 用來描述二面角潛力相互作用而產生的扭轉力量，在 DL_POLY_4 我們使用 Cosine potential，如下：

$$U(\phi_{ijkln}) = A[1 + \cos(m\phi_{ijkln} - \delta)] \quad (3.2.9)$$

對應到 Lammmps 我們使用 harmonic，如下：

$$E = K[1 + d\cos(n\phi)] \quad (3.2.10)$$

phi = radians (computed by LAMMPS)

coeff1 = K (energy)

coeff2 = d (always +1 or -1)

coeff3 = n (1,2,3,4,6)

四、 Inversion Angle Potentials :

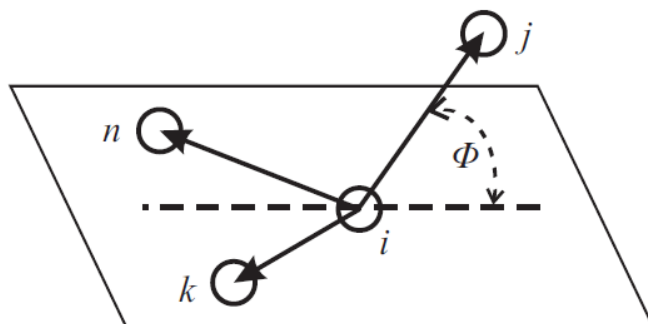


圖 14 The inversion angle and 和相關向量。

Inversion Angle Potentials 用來描述三個原子圍繞一個中心原子的潛力互動所產生的特定的幾何。

在 DL_POLY_4 我們使用 Planar potential，如下：

$$U(\phi_{ijkn}) = A[1 - \cos(\phi_{ijkn})] \quad (3.2.11)$$

對應到 Lammmps 我們使用 cvff，如下：

$$E = K[1 + d \cos(n\phi)] \quad (3.2.12)$$

coeff1 =K (energy)

coeff2 =d (+1 or -1)

coeff3 =n (0,1,2,3,4,6)

五、 Short Ranged (van der Waals) Potentials :

在 DL_POLY_4 我們使用 Lennard-Jones potential，如下：

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.2.13)$$

對應到 Lammmps 我們使用 lj/cutoff，如下：

$$E = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.2.14)$$

r = distance (computed by LAMMPS)

coeff1 = epsilon (energy)

coeff2 = sigma (distance)

六、 Metal Potentials

在 Lammmps 有提供金的勢能函數 EAM，所以我們無需使用

DL_POLY_4 來提供 force field。EAM 勢能函數如下：

$$U_{metal} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N V_{ij}(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N F(\rho_i) \quad (3.2.15)$$

3.4 結合密度泛函理論軟體(VASP)與分子動力學 (Lammmps)

我們編寫了程式用於計算系統的熱傳導性質。首先，密度泛函理論軟體 (VASP) 是從第一原理出發，在此我們是用於計算原子間的力。其次，將力量導入分子動力學 (Lammmps) 的模擬，此模擬採用積分牛頓方程。最後，使用 Müller-Plathe 的方法去計算獲得分子接面的熱傳導性質。該流程圖的計算過程描述如下：

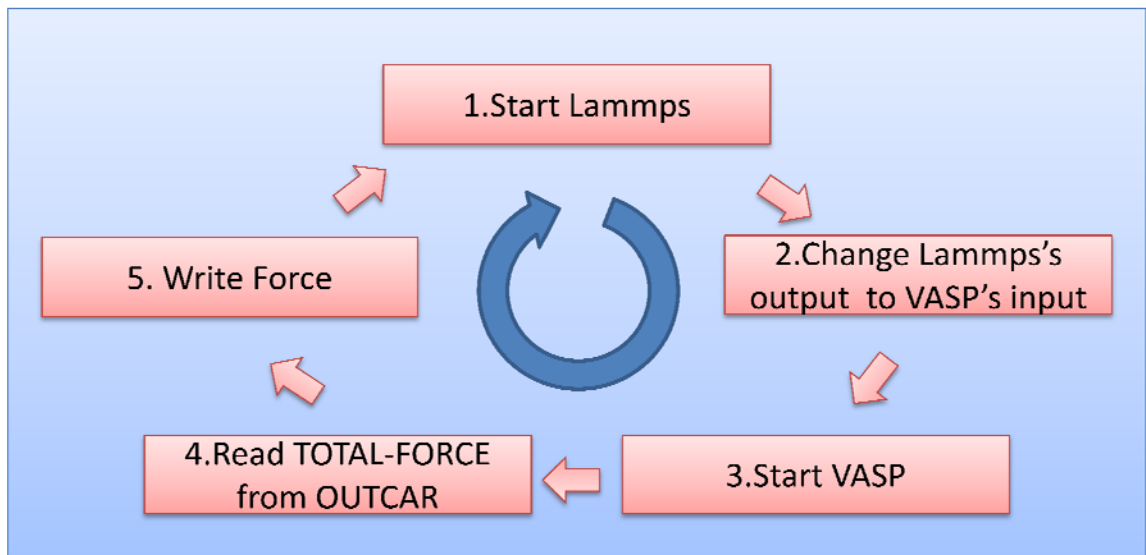


圖 15 計算獲得分子接面的熱傳導性質之流程圖。

在圖 15 中，分成五個步驟第一個步驟是先執行分子動力學（Lammmps）的模擬，在此必須先輸入系統的座標，並在這一步指定系統的溫度及各項參數的設定，當中會啟動第二個步驟及第三個步驟，將座標檔轉換為密度泛函理論軟體(VASP)的格式，並且執行密度泛函理論軟體(VASP)，第四個步驟及第五個步驟為讀取密度泛函理論軟體(VASP)計算完單點能(single point energy)後的結果，結果將會寫在 OUTCAR 這個檔案裡面，利用我們寫的程式會自動去讀取 OUTCAR 中每顆原子的力並且導入分子動力學（Lammmps）的繼續模擬下一個迴圈，如此一來便可以計算出分子接面的熱傳導性質。

3.5 以分子動力學方式計算分子接面的熱傳導性質之模擬結果

由於從第一原理出發的密度泛函理論軟體(VASP)，其計算量非常的龐大，所以我們採取先執行分子動力學 (Lammps) 的模擬，達到平衡後再將密度泛函理論軟體(VASP)引進來計算原子間的力。

我們有兩個系統，分別是金電極接一個苯環與金電極接兩個苯環，每個系統分別模擬 14 個溫度(30K、50 K、70 K、90 K、110 K、130 K、150 K、170 K、190 K、210 K、230 K、250 K、270 K、300 K)，使用 Müller-Plathe 的方法去計算獲得分子接面的熱傳導性質時，有幾個參數需要設定，我們將系統分成六個等厚的 slab，並且每次交換 20 個粒子，而模擬的總時間固定為 1×10^{-8} 秒，但分別計算兩個不同的時間步與模擬圈數，如下表 1：

	總時間	時間步	模擬圈數
一個苯環	1×10^{-8} 秒	0.001 皮秒	10000
		0.0005 皮秒	20000
兩個苯環	1×10^{-8} 秒	0.001 皮秒	10000
		0.0005 皮秒	20000

表 1 系統在相同的總時間下，模擬不同時間步與模擬圈數之參數。

一、 一個苯環系統在不同時間步與模擬圈數下之熱導與誤差：

Temperature(K)	Thermal Conductance(W/K)	Error
30	1.02E-11	3.08E-13
50	1.35E-11	4.73E-13
70	1.11E-11	3.95E-13
90	1.13E-11	6.14E-13
110	1.21E-11	4.48E-13
130	1.16E-11	5.44E-13
150	1.30E-11	6.11E-13
170	1.37E-11	4.25E-13
190	1.38E-11	6.87E-13
210	1.81E-11	8.45E-13
230	2.25E-11	8.03E-13
250	2.32E-11	1.15E-12
270	2.74E-11	9.76E-13
300	2.78E-11	1.69E-12

表 2 系統在時間步為 0.001 皮秒，模擬圈數為 10000 之熱導與誤差。

Temperature(K)	Thermal Conductance(W/K)	Error
30	9.49E-12	3.39E-13
50	9.70E-12	3.35E-13
70	1.02E-11	4.36E-13
90	1.09E-11	5.20E-13
110	1.26E-11	5.27E-13
130	1.14E-11	5.57E-13
150	1.25E-11	3.86E-13
170	1.34E-11	5.19E-13
190	1.38E-11	5.31E-13
210	1.72E-11	7.21E-13
230	1.79E-11	1.06E-12
250	2.40E-11	9.37E-13
270	2.49E-11	8.93E-13
300	2.84E-11	1.31E-12

表 3 系統在時間步為 0.0005 皮秒，模擬圈數為 20000 之熱導與誤差。

我們畫出一個苯環系統，在 0.001 皮秒與 0.0005 皮秒之兩個不同時間步

下所計算出來的熱導-系統溫度圖，如下：

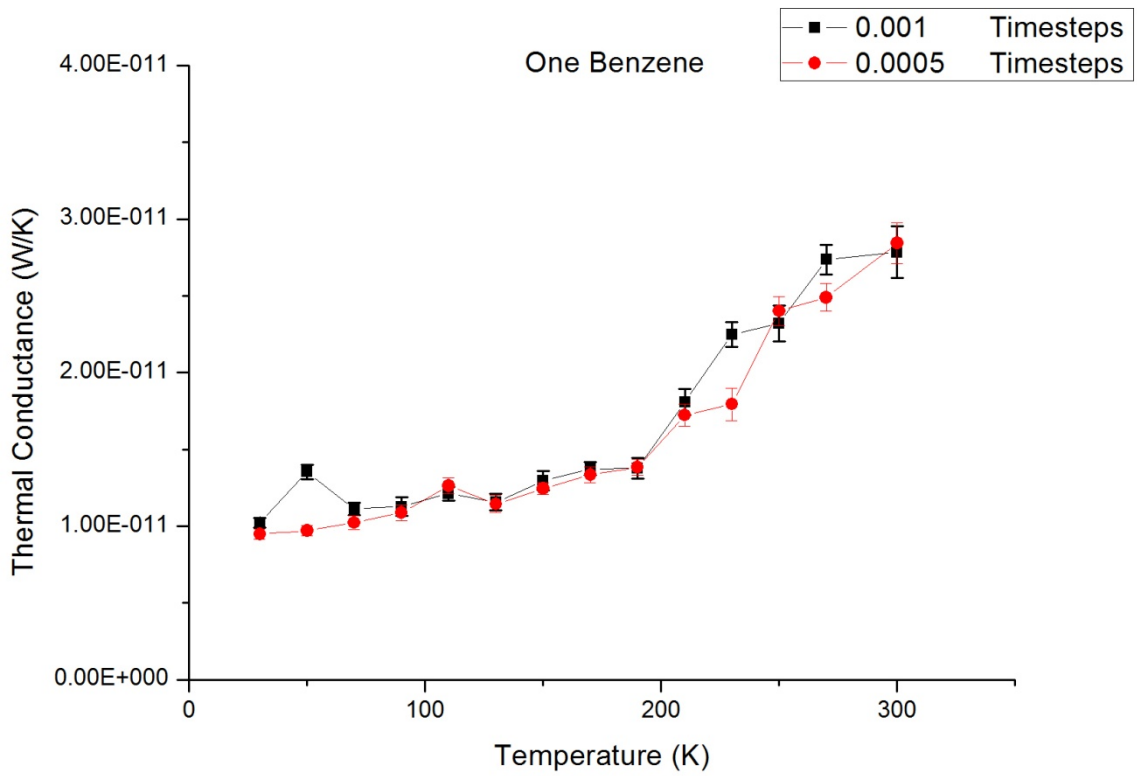


圖 16 一個苯環系統，在兩個 0.001 和 0.0005 之時間步下所計算出來的熱導-系統溫度圖。

二、 兩個苯環在不同時間步與模擬圈數下之熱導與誤差：

Temperature(K)	Thermal Conductance(W/K)	Error
30	9.00E-12	4.18E-13
50	1.05E-11	4.29E-13
70	1.13E-11	5.60E-13
90	1.48E-11	1.04E-12
110	1.39E-11	4.14E-13
130	1.47E-11	6.76E-13
150	1.53E-11	6.62E-13
170	1.62E-11	7.30E-13
190	1.80E-11	6.14E-13
210	2.43E-11	1.27E-12
230	2.26E-11	7.28E-13
250	2.86E-11	1.19E-12
270	3.05E-11	1.16E-12
300	3.38E-11	1.30E-12

表 4 系統在時間步為 0.001 皮秒，模擬圈數為 10000 之熱導與誤差。

Temperature(K)	Thermal Conductance(W/K)	Error
30	8.95E-12	3.29E-13
50	1.08E-11	3.51E-13
70	1.23E-11	5.00E-13
90	1.33E-11	4.22E-13
110	1.34E-11	4.74E-13
130	1.44E-11	5.42E-13
150	1.54E-11	6.06E-13
170	1.70E-11	7.98E-13
190	1.61E-11	5.13E-13
210	2.14E-11	1.11E-12
230	2.89E-11	1.34E-12
250	2.98E-11	1.72E-12
270	2.99E-11	1.52E-12
300	3.24E-11	9.94E-13

表 5 系統在時間步為 0.0005 皮秒，模擬圈數為 20000 之熱導與誤差。

我們畫出兩個苯環系統，在 0.001 皮秒與 0.0005 皮秒之兩個不同時間步

下所計算出來的熱導-系統溫度圖，如下：

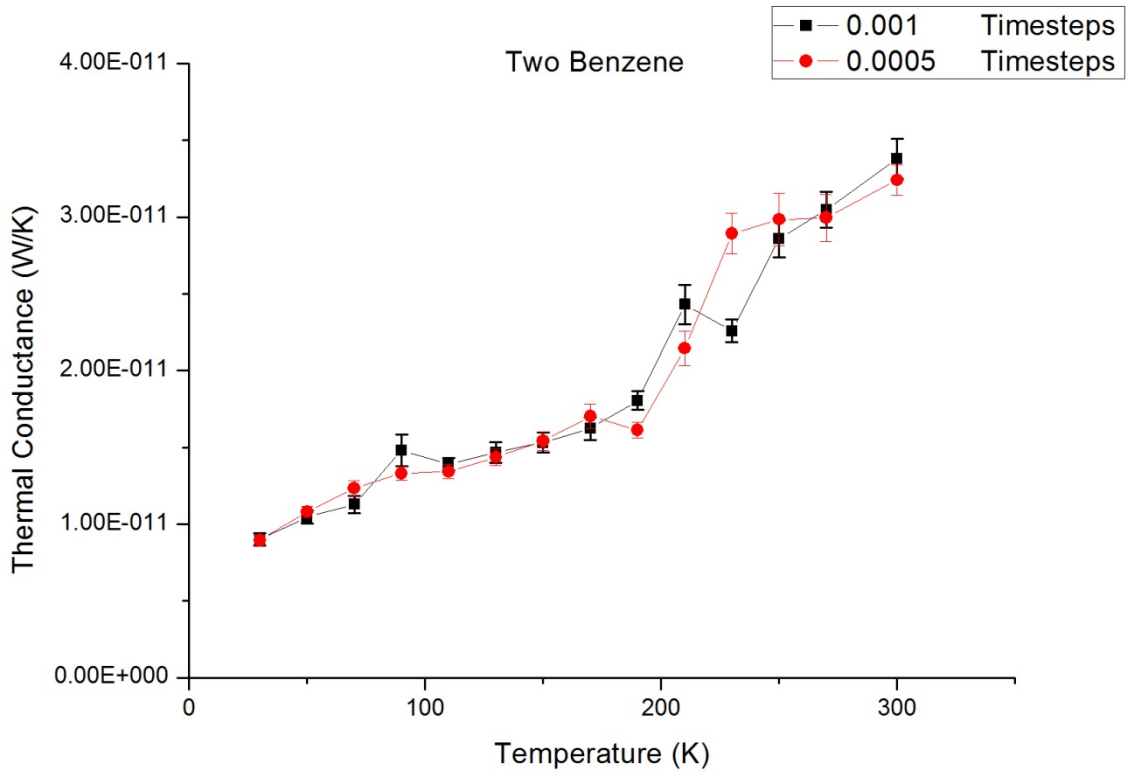


圖 17 兩個苯環系統，在兩個 0.001 和 0.0005 之時間步下所計算出來的熱導-系統溫度圖。

最後，我們將一個苯環系統與兩個苯環系統，在時間步為 0.0005 皮秒，
模擬圈數為 20000 的參數設定下，比較計算出來的熱導-系統溫度圖，如下：

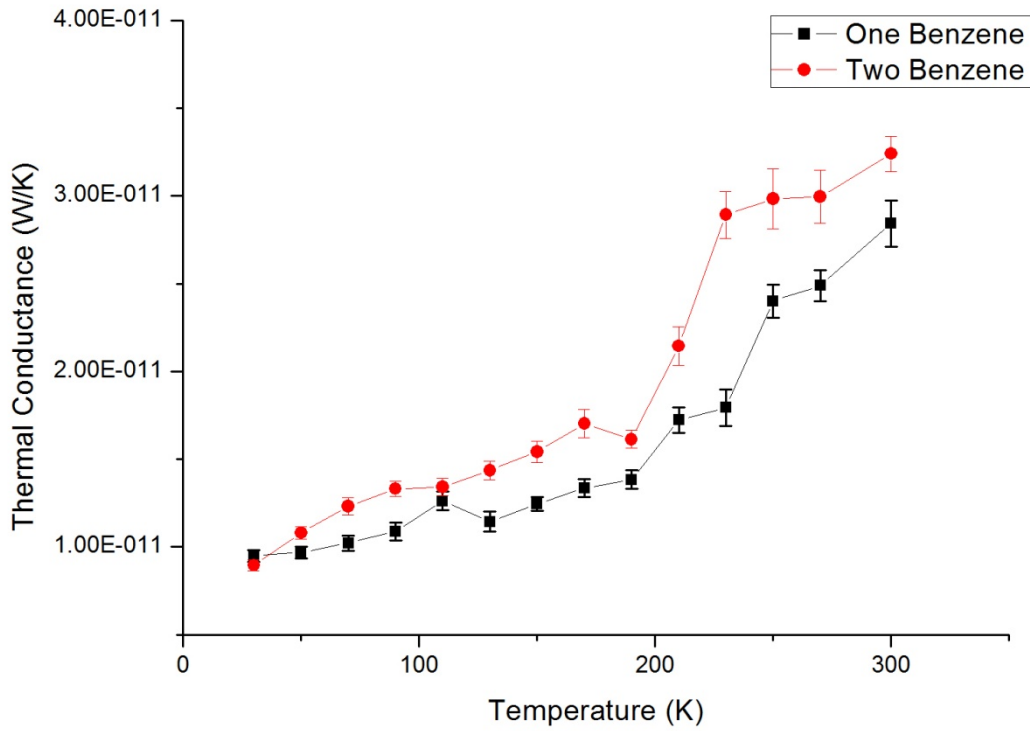


圖 18 在 0.0005 之時間步下對一個苯環系統與兩個苯環系統模擬計算出
來的熱導-系統溫度圖。

第四章 結論

本篇論文主要以分子動力學方式研究分子接面的熱傳導性質，並且探討在不同溫度下的相關性質。我們將苯環與金電極連接，透過結合分子動力學(Lammps)與密度泛函理論軟體(VASP)來計算出分子接面的熱傳導性質，當分子放置在兩個電極中，在不同的溫度下將會有不同的熱導，並找出溫度與其對應之熱導的關係，然後更進一步計算一個苯環與兩個苯環系統之間的差異。

由於密度泛函理論軟體(VASP)是從第一原理出發，其計算量非常的龐大，所以我們採取先執行分子動力學(Lammps)的模擬。首先，我們對一個苯環的系統，做了相同的總時間(1×10^{-8} 秒)下，模擬不同時間步與模擬圈數，其結果差異不大，代表當系統收斂達穩定以後，熱導將不受到時間步與模擬圈數的影響，在兩個苯環的系統也有相同的結果。

再來我們比較一個苯環系統與兩個苯環系統的差異，發現跟巨觀下熱導與長度成正比不相同，在這兩個系統裡，兩個苯環的熱導反而優於一個苯環的熱導，這與前面圖 8，Bulk 在 Z 方向大小與熱導率的關係，有一樣的結果，原因為 Z 方向長度太小時，系統將不會考慮到長波長的影響，所以兩個苯環的系統之熱導反而優於一個苯環的系統。

最後，我們透過分子動力學模擬的計算，讓我們更了解在原子尺度下的分子接面的熱傳導性質，希望藉由這些分析對未來在製作奈米尺度的元件上有所幫助。



第五章 未來展望

- 一、 目前估算溫度的方法仍然是古典的統計力學中，由理想氣體方程式推導計算而來，這只適用於高溫的系統，當溫度降低到德拜溫度以下，就必須考慮到量子效應，因此必須引進 phonon density of states(PDOS)。
- 二、 可將系統推廣至多個苯環，如此一來當系統長度足夠考慮長波長時，就有機會消除兩個苯環之熱導優於一個苯環的情況。
- 三、 為了從第一原理的觀點出發，必須將密度泛函理論軟體(VASP)引進來計算原子間的力，然後將上述之結果繼續模擬計算。
- 四、 將密度泛函理論軟體(VASP)引進計算當中時，將可以使用賡勢來模擬計算，便可不受限於分子動力學的 force field。
- 五、 目前的計算，是使用 CPU 來計算，但是由於第一原理的密度泛函理論軟體(VASP)，其計算量非常的龐大，如果改用 GPU 來計算，便可以有效加快運算的速度。
- 六、 可以將整個系統推廣到不同的分子接面，希望藉由這些分析對熱傳導性質有更多的了解，更希望對未來在製作奈米尺度的元件上有所幫助。

參考文獻

1. Zhixin Guo, Dier Zhang, and Xin-Gao Gong, Thermal conductivity of grapheme nanoribbons. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 163103(2009)
2. Nuo Yang, Gang Zhang, and Baowen Li, Ultralow Thermal Conductivity of Isotope-Doped Silicon Nanowires. *Nano Lett.*, 8 (1), pp 276–280(2008)
3. G. Mie, *Ann. Physik* **11**, 657 (1903)
4. J. E. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc.* ,**106A**, 441(1924)
5. J. E. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc.* ,**106A**, 463(1924)
6. P. M. Morse, Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels. *Phys. Rev.* 1929, **34**, 57-64
7. M. Born and J. E. Mayer, *Z. Physik* 75, 1 (1932).
8. M. S. Daw and M. I. Baskes, "Embedded-atom method: Derivation and application to impurities and other defects in metals" ,*Phys Rev B***29**, 6443 (1984)
9. Finnis, M. W. , Sinclair J. E. , "A simple empirical N-body potential for transition metals". *Phil. Mag: A* **50** (1): 45. (1984)
10. J. H. Irving, and J. G. Kirkwood, "The Statistical Mechanics of Transport Process. IV. The Equation of Hydrodynamics", *J. Chem. Phys.*, **18**, pp.817-820(1950)
11. Alder, B. J. and Wainwright, T. E., *J. Chem. Phys.* **27**, 1208 (1957)
12. Gibson, J. B., Goland, A. N., Milgram, M., and Vineyard, G. H., *Phys. Rev.* **120**, 1229 (1960)
13. A. Rahman, "Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon", *Phys. Rev.* **136A**, 405(1964)
14. Girifalco, L. A. and Weizer, V. G., "Application of the Morse Potential Function to Cubic Metals", *Phys. Rev.*, 113, No.3 ,p687-690(1959)
15. L. Verlet, "Computer 'Experiments' on Classical Fluids. I. Thermodynamical Propertier of Lennard-Jones Fluid," *Mol. Phys. Rev.*, **159**, 98(1967)
16. Reif, F., *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, McGraw Hill, pp.48-49(1985)
17. Haile, J. M., *Molecular Dynamic Simulation: Elementary Methods*, John Wiely & Sons, Inc., USA(1992)
18. Hohenberg, P. and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev*, 1964.**136**(3B):p. B864-B871.

19. Kohn, W. and L. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 1965. **140**(4A):p. A1133-A1138.
20. 江進福，波函數與密度泛函，物理雙月刊，二十三卷五期，2001年10月。
21. J.D. Pack H.J. Monkhorst, *Phys. Rev.* **B16**, 1748 (1977)
22. D.R.Hamann,M.Schluter and C.Chiang,*Phys.Rev.Lett.*43,pp.1494-1497(1979)
23. Xavier Gonze, Peter Kackell, and Matthias Scheffler, *Phys. Rev.* **B41**, p.12264 (1990)
24. David Vanderbilt, *Phys. Rev.* **B41** p.7892 (1990)
25. Florian Müller-Plathe,*J. Chem. Phys.* ,Vol. 106, No.14, 8 April 1997.
26. I.T. Todorov & W. Smith,THE DL_POLY_4 USER MANUAL, Version 4.01.0, October 2010
27. Steve Plimpton, Aidan Thompson, and Paul Crozier ,LAMMPS Users Manual

