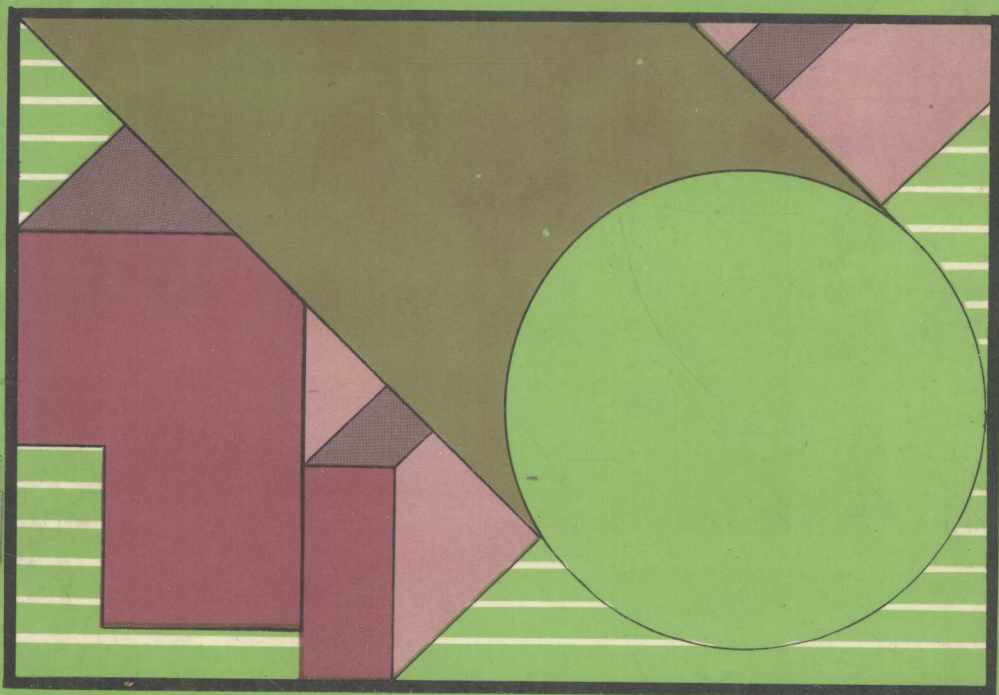


科技用書

計算法材料科學

Computational Materials Science

尖端精密新材料之模擬法
運用超級電腦之材料科學
現代研究材料科學新方向



賴耿陽
馬俊雄編著
蘇品書

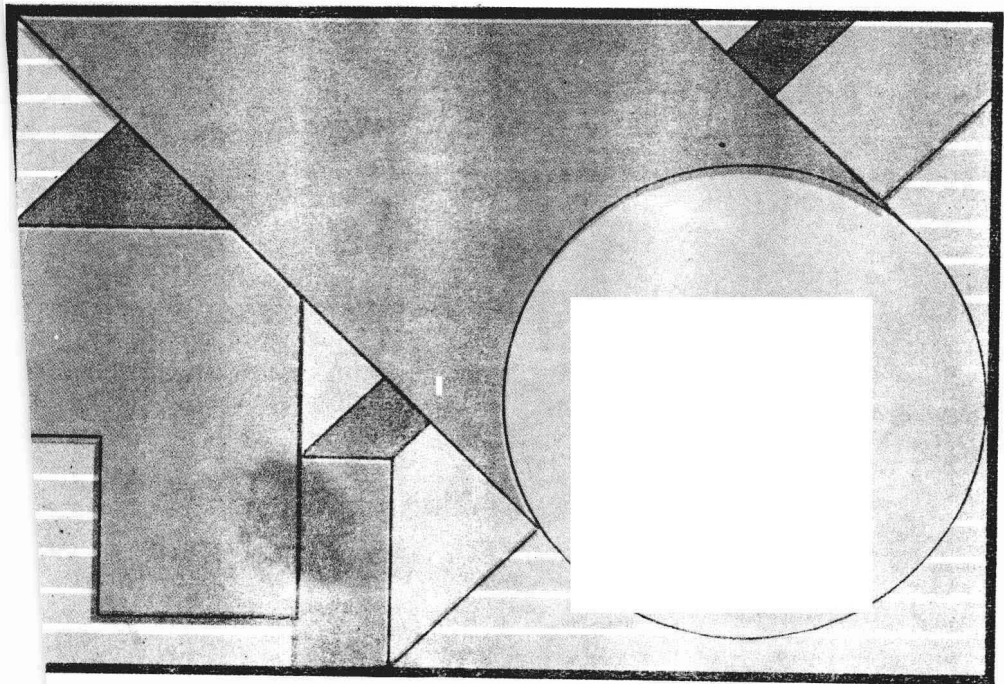
復漢出版社印行

科技用書

計算法材料科學

Computational Materials Science

尖端精密新材料之模擬法
運用超級電腦之材料科學
現代研究材料科學新方向



賴耿陽
馬俊雄編著
蘇品書

復漢出版社印行

中華民國七十七年九月出版

計算法材料科學

著者：賴耿陽

馬俊雄·蘇品書
出版者：復漢出版社

地址：台南市德光街六五一號
郵政劃撥〇〇三一五九一三號

發行人：沈岳林

印刷者：國發印刷廠

版權所有
翻印必究

平裝 三八〇元
精裝 四二〇元

本社業經行政院新聞局核准登記局版台業字第〇四〇二號

序

近年計算機顯著進步，例如 1966 年東京大學大型計算機中心引入日立製作所的 5020E 與現在的 M680H 比較的話，演算速度達約 30 倍，主記憶約 512 倍。超高速、大記憶容量的超級電腦出現會革新科學技術的研究手法，亦即用不包括經驗參數的第一原理計算，可正確預想金屬、半導體、分子等的構造，可模擬水中 DNA（去氧核糖核酸）之類複雜體系的運動。

另一方面依據每年累積的龐大實驗情報所整理成的資料庫，選擇最適材料、設計新材料，已開發鎳基耐熱合金、除草劑、殺菌劑、調節身體內鈣代謝的降鈣素（calcitonin）、抗病毒的 β -干擾素等，今後材料科學者的一大課題即是如何活用這位忠實、能力強、不知疲勞的助手——超級電腦。

本書即由此觀點編輯，為將計算物理、計算化學的手法應用於材料科學，把書名訂為計算材料科學（Computational Materials Science），在無類書的現在，相信會對此分野的發展稍有貢獻。

1988 年 2 月

編者

目 次

第一篇 計算物理及計算化學

第一章 超級電腦在材料科學上的能力..... 1

- 1.1 何謂超級電腦 1
- 1.2 向量計算機 4
- 1.3 向量計算機的發展 9
- 1.4 超級電腦的未來 16

第二章 量子統計學..... 25

- 2.1 緒論 25
- 2.2 不可分辨性與量子統計 27
- 2.3 量子分佈函數 31
- 2.4 分佈函數間的比較 36
- 2.5 結晶形固體的比熱 40
- 2.6 將波茲曼分佈視做量子分佈的近似 46
- 2.7 雷射 48
- 2.8 光子氣體 54
- 2.9 聲子氣體 56
- 2.10 波塞凝結與液態氦 56
- 2.11 自由電子氣體..... 62
- 2.12 接觸電位與熱離子釋放..... 67
- 2.13 系統中狀態的古典與量子描述法..... 69

第三章 物性物理與計算物理	11
3.1 計算的流程	77
3.2 原子單位	79
3.3 密度泛函數法與局部密度近似	80
3.4 Δ SCF	82
3.5 能量帶計算的手法——周期系	84
3.6 帶計算的手法——非周期系	87
3.7 計算例(1)——化合物的相安定性	89
3.8 計算例(2)——金屬表面對鹼金屬原子的吸着	97
第四章 理論化學與計算化學	105
4.1 巨視的物質、微視的分子	105
4.2 分子之差	106
4.3 分子的多樣性	111
4.4 理論計算在化學上的必要性	114
4.5 分子的理論計算	117
4.6 理論化學與超級電腦(從量到質)	121
第五章 物質的物性與化性	128
5.1 純質流體的測定體積性質	128
5.2 科學文獻的數據來源	174
5.3 純物質的常數	176
5.4 平滑數據的表格、方程式與圖形	178
5.5 混合物的性質	193
第六章 數據處理	206
6.1 修正、近似值與內插法	206
6.2 圖解法	208
6.3 最小平方法	220
6.4 數值內插法	228

6.5 性質資料系統	232
第七章 物性常數推導法	250
7.1 物性數據表	250
7.2 物性常數的單位換算表	268
第二篇 材料科學的計算機實驗	
第一章 液體中的原子運動與液體急冷	271
1.1 液體系的研究與分子動力學法	271
1.2 分子動力學法的算法	272
1.3 液體中的原子運動	280
1.4 利用液體急冷作成玻璃狀態	284
第二章 多原子分子液體的物性	294
2.1 大要	294
2.2 非經驗性分子間位能	295
2.3 經驗性分子間位能	296
2.4 分子動力學法計算	296
2.5 狀態方程式	297
2.6 液體構造	299
2.7 輸送係數	299
第三章 玻璃構造與原子的運動	302
3.1 玻璃構造與模擬	302
3.2 模擬的方法	302
3.3 利用 2 體位能模擬玻璃構造	303
3.4 用 3 體位能近似法模擬—硼酸系玻璃的構造模擬—	306
3.5 原子移動的模擬	309
第四章 現代的玻璃材料	314

4.1 光學玻璃	314
4.1.1 光學玻璃的進度	314
4.1.2 異常分散玻璃	317
4.1.3 Athermal 玻璃	324
4.2 雷射玻璃	329
4.2.1 雷射玻璃的必要特性	330
4.2.2 高輸出用雷射玻璃	337
4.2.3 雷射玻璃的物性 (感應放出係數與組成的關係) ...	337
4.2.4 雷射關連玻璃	340
第五章 結晶轉位	346
5.1 金屬結晶中的轉位	346
5.2 金屬間化合物中的轉位	353
5.3 半導體・離子結晶中的轉位	356
5.4 粒界轉位	358
第六章 一般必備的數學方法	365
6.1 Dirac 的 delta 函數	365
6.2 Bessel 函數	368
第三篇 材料開發工程系統	
第一章 利用電子論的合金設計	373
1.1 合金特性的評價與設計的歷史	373
1.2 構造用合金材料設計的問題與電腦輔助設計	375
1.3 叢理論與合金參數	376
1.4 耐熱合金的新 PHACOMP	379
1.5 鈦合金	382
1.6 開發新合金的可能性	384
第二章 半導體混晶與超格子的設計	390

2.1	半導體混晶	391
2.2	超格子構造	394
2.3	設計輔助系統	397

第三章 分子設計..... 406

3.1	何謂分子設計	406
3.2	藥物設計	406
3.3	藥物設計系統的機能	408
3.4	泛用分子設計系統：ACALS	414
3.5	蛋白質工學與醫農藥設計用專家系統：BIOCES	425

第四章 複合材料參考資料..... 431

4.1	大有進展的複合材料和 capsule	431
4.2	複合材料素材.....	431
4.2.1	Whisker	431
4.2.2	碳纖維	432
4.2.3	金屬強化材料	434
4.3	新用途的材料、物質.....	435
4.3.1	光學纖維	435
4.3.2	非晶質金屬.....	435
4.3.3	液晶	436
4.3.4	Plasma	436

第一章 超級電腦在材料科學上的能力

1-1 何謂超級電腦

超級電腦是指在該時代的電腦中，比其他電腦能更高速處理科學技術計算的電腦。在電腦初期就為進行彈道計算或氣象預報、流體計算等而開發電腦，後來也一直在開發供理工學分野應用的電腦。

(1) 歷史與區別

1950 年代中頃採用電晶體，使電腦更普及，泛用電腦主要用於連線、資料庫、事務處理等，超級電腦特別用於自然科學或工學的模擬。超級電腦以往因其應用分野而主要設置於政府、國防、大規模研究所，近年民間企業也開始認識其重要性而積極導入。

表 1.1 依年代區分超級電腦的世代。

表 1-1 超級電腦的歷史

世代	代表性系統	年代	演算能力
起步	ENIAC	1946	
0	EDSAC, UNIVAC-1	1950 年代初期	10^3
1	MANIAC, IBM-70X	1950 年代	10^4
2	IBM-STRETCH, UNIVAC-LARC	1960 年代初期	10^5
3	CDC 6600, IBM360/85	1960 年代	10^6
4	CDC 7600, IBM360/95	1970 年代初期	10^7
5	CDC STAR-100, TI-ASC, ILLIAC-IV	1970 年代	$10^7 \sim 10^8$
6	CRAY-1, CDC Cyber 205	1970 年代後半	10^8
6.5	CRAY X-MP, CRAY-2, HITAC S-810/10, 20, FACOM VP-100, 200, 400, NEC SX-1, 2	1980 年代	$10^8 \sim 10^9$
7	CRAY Y-MP, CRAY-3, ETA-10, ...	1980 年代末	$10^9 \sim 10^{10}$

表 1.1 為各世代的代表性電腦與性能（1 秒間可實行的演算數），現在可說是第 6.5 世代，現在超級電腦的架構為 Cray 公司 CRAY-1（第 6 世代）確立的向量管路方式，演算性能的尖峯值已超出 GFLOPS，大致為 100 MFLOPS 級。

圖 1.1 以演算能力和價格表示以超級電腦為頂點的現代電腦，超級電腦的演算能力約 10^8 FLOPS。稱為 highend 電腦的大型泛用機為 10^7 級，超級小型電腦為 10^6 ，小型電腦為 10^5 級。個人電腦等微電腦為 10^4 級，最近又有超級個人電腦，有小型電腦～超級小型電腦能力的工程工作站（EWS）開始普及。也有屬於小型超級電腦（第 4 節）的 10^7 FLOPS 電腦。

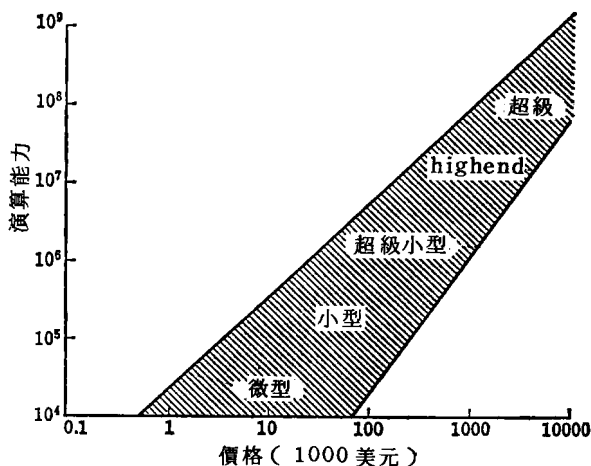


圖 1-1 電腦的型式

電腦的處理能力年年增高，現在的超級小型電腦有以前大型泛用機的能力，超級電腦從 1980 年代末到 1990 年代將成 GFLOPS 的水準（第 7 世代）。只以單位時間的演算數判斷超級電腦的性能並不合實際，也須考慮記憶容量、外部輸入出速度、多重工作處理能力等符合實際使用狀況的指標。

（2）演算能力

近年超級電腦普及的背景是認識電腦模擬的重要性，電腦模擬與實

驗、理論成互補關係，有助於瞭解自然現象與工學上的應用（圖 1.2）

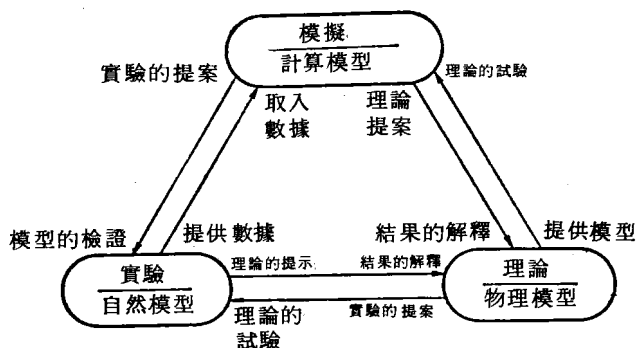


圖 1-2 電腦模擬的定位

在基礎科學的分野以格子計模型計算素粒子的質量，或從宇宙的現象計算超銀河的生成，模擬成爲檢證理論、瞭解自然界的重要工具。在應用工學的分野也多方面進行模擬。原子爐的假想事故解析、電漿的安定性解析等不可能或很難實驗，汽車的衝撞解析、飛機翼周圍的流態解析等都可利用模擬縮短設計開發期間和減低成本。最近也開始應用於新素材的設計、複合材料的研究、觸媒、酵素的研究等新物質的創成。

這些計算要求何種程度的演算能力？以暫態（transient）的 3 次元問題爲例，檢討如下：

空間刻度： $100 \times 100 \times 100 = 10^6$ 格子點

時間刻度：4000 步驟

物理量：每格子點 30

演算量：30（單位格子點、物理量、時間步驟）

全體演算量： $10^6 \times 4000 \times 30 \times 30 = 3600 \times 10^9$

以 100 MFLOPS 超級電腦進行此計算需 10 小時，用 10^7 FLOPS 的計算機需 100 小時，實際上不可能計算，可見相差 1 位數的實質意義重大，此例還低估計算量，最好把空間的分解能增高 1 位數，並增加時間尺度和變數，全體演算量增多約 2 位數，爲滿足要求，就須用超級電

腦，也須提升性能。

1-2 向量計算機

以超級電腦 CRAY-1 為例，探討向量計算機的高速演算能力。

CRAY-1 是 Seymour R. Cray 1975 年完成的機型，第 1 號機於 1976 年裝入美國羅斯·阿拉摩斯國立研究所。Cray 在 Control data 公司（CDC）設計舊世代的超級電腦 CDC 6600 及 7600，1972 年自創 Cray research 公司開發 CRAY-1。

CRAY-1 如圖 1.3 的方塊圖所示，由記憶裝置、寄存器、演算器

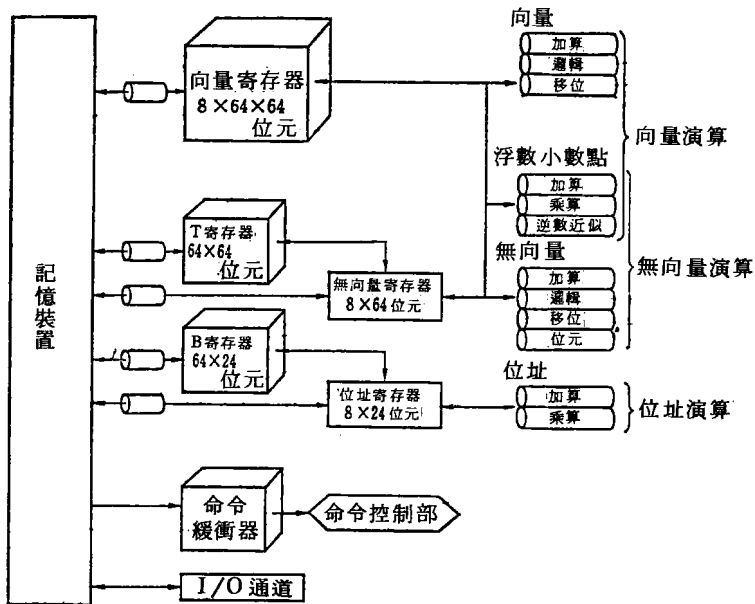


圖 1-3 CRAY-1 的構成

構成。演算是運算元（operand）的值從記憶裝置饋入寄存器，它們進入演算器，結果存入寄存器，然後儲存於記憶裝置，寄存器有 8 個向量寄存器（各有 64 位元長的要素 64 個）、8 個無向量寄存器（64 位元長）、8 個位址寄存器（24 位元長）、64 個無向量緩衝寄存器（64

位元長)、64 個位址緩衝寄存器(24 位元長)。向量寄存器可存入 64 要素以內的配列。無向量寄存器用於變數、常數或配列的 1 個要素等。位址寄存器除了位址外,也用於 24 位元精度的整數演算。演算器有 64 位元長的浮動小數點加算、乘算、倒數近似、固定小數點加算、邏輯、移位、位元計數(無向量及向量演算用)、24 位元長的固定小數點加算、乘算合計 12 個。這些演算器全成管路(pipe-line)方式。

管路方式是指 1 個演算分為多個階段而依序處理的方式,可如管中自來水般連續獲得結果,故可高速處理。階段數因演算的種類而異,1 階段所需時間相同,此稱時鐘周期(CP,或機器時鐘時間),在 CRAY-1 為 12.5 nsec(nano 秒),例如浮動小數點的加算可分為下示階段。

①指數部的比較(C)

②對位(E)

③假數部的加算(A)

④結果的正規化(N)

⑤捨入(R)

⑥存入寄存器(S)

欲行 n 個加算 $A_i + B_i \rightarrow C_i$ ($i = 1, \dots, n$) 時, (A_1, B_1) 進入第 2 階段時,次一 (A_2, B_2) 可進入第 1 階段。在第 1 個結果 C_1 存入寄存器的次一時鐘(clock), C_2 存入別的寄存器。如此,只要有可用的寄存器,在各時鐘,運算元送入加算器,6 CP 後,在每個時鐘送出結果。在 CRAY-1 備有向量寄存器,確立 1 次命令可管路處理 64 個以內之演算的方式。

先把有 n 個要素的配列 A 饋入向量寄存器 V_1 , 其次把配列 B 饋入 V_2 , 用 V_1 和 V_2 以管路處理加算。圖 1.4 在橫軸取時間圖示此流程,在某時刻,同時進行多個演算, n 個加算在 $n + 5$ CP 完了。逐次處理(無向量處理)此演算時, $6n$ CP 為最低必要限度,要素數 n (稱為向量長)多時,顯出向量處理的效果。

CRAY-1 的向量寄存器要素數為 64, 對超此以上的長向量進行反覆演算, 64 的長度是通常程式的平均向量長度,成為平衡的設計。向量處理時,在演算前須設定向量長,向量長度短時比無向量處理費時。

在CRAY-1，此分歧向量長約5。

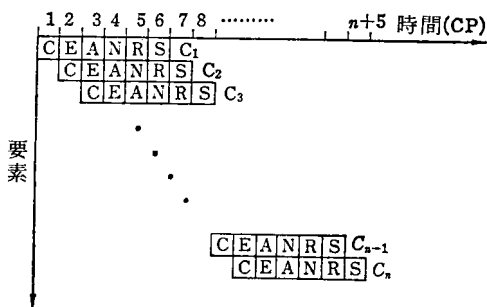


圖 1-4 向量管路處理

此種向量處理的對象為FORTRAN的DO 環路，編譯器生成向量演算命令，進行向量處理，此稱向量化。

其次敘述使用多個演算器的例子，例如下示的DO 環路

```
DO 10 I=1, N
  A(I) = A(I) * B(I)
10 C(I) = A(I) + D(I)
```

在通常的無向量處理成為

```
A(1) = A(1) * B(1)
C(1) = A(1) + D(1)
A(2) = A(2) * B(2)
.....
C(N) = A(N) + D(N)
```

在向量處理成為

```
A(1) = A(1) * B(1)
A(2) = A(2) * B(2)
.....
A(N) = A(N) * B(N)
C(1) = A(1) + D(1)
C(2) = A(2) + D(2)
```

.....

$$C(N) = A(N) + D(N)$$

實行的順序不同，有時向量處理的結果異於無向量處理，此時須禁止向量化，例如下示環路

```
DATA  A / 10 * 1. /
DO    20  I = 2, 10
20    A(I) = A(I) + A(I - 1)
```

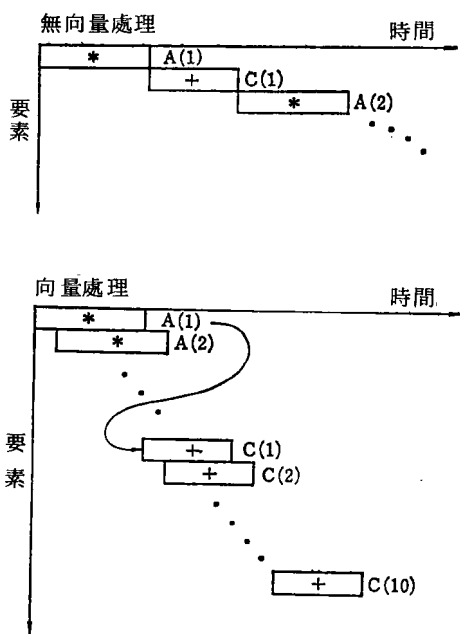


圖 1-5 無向量處理與有連鎖的向量處理

在無向量處理成為

$$A(2) = A(2) + A(1) = 2.$$

$$A(3) = A(3) + A(2) = 3.$$

.....

$$A(10) = A(10) + A(9) = 10.$$

將之進行向量處理，則更新前的值用於右邊，從 $A(3)$ 起， $A(10)$ 的值全成為 2.，所以，此環路須禁止向量化。文號 10 的環路處理如圖 1.5 所示，乘算與加算連結進行，此稱連鎖 (chaining)，多個管路宛如 1 個管路，處理多個演算，故可高速化，FORTRAN 編譯器 (CFT) 把此種環路自動向量化。

禁止向量化時，將理由通知使用者，但是，文號 20 的環路所示的例子並不少見，常見於差分法。實際上，如 20 環路之類取總和的環路在 CRAY-1 也進行特殊的向量處理，例如以中心差分解 Poisson 方程式時，無法向量化。此外，在計算前階段，讀輸入數據，或設定解析取捨，或印出計算結果的部份也以通常的無向量處理進行。

因而，即使用向量計算機，也常有不少部份進行無向量處理，無向量處理的性能很重要。使用者適切選擇編譯器的取捨，或修正程式等，可增高向量化的比率。一般而言，毫不修正程式的狀態有 20 ~ 30 % 向量化，經使用者的努力會有 70 ~ 80 % 向量化，通常不易超此以上，圖 1.6 為此狀況的概念。

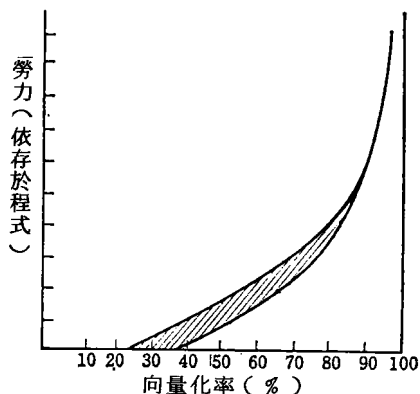


圖 1-6 向量化所需使用者的努力

設某計算機的無向量處理與向量處理的能力比為 r ，向量處理的尖峯性能為 B_v (Bandwidth)，程式的向量化率為 α ，則此程式的實效性能可表成下式

$$B = B_v / \{ \alpha + r (1 - \alpha) \}$$