

微纳米尺度下材料性能多尺度模拟方法进展 *

谭浩^{1,2} 郑志军³ 汪海英^{1,†} 夏蒙梦⁴ 柯孚久⁵

¹ 中国科学院力学研究所非线性力学国家重点实验室, 北京 100190

² 中国科学院研究生院, 北京 100049

³ 中国科学技术大学中科院材料力学行为和设计重点实验室, 合肥 230027

⁴ 北京大学物理学院, 北京 100871

⁵ 北京航空航天大学物理科学与核能工程学院, 北京 100191

摘要 微纳米材料的力学行为正日益引起研究者的关注。微纳米材料的性能取决于从微观、细观到宏观多个空间、时间尺度上不同物理过程非线性耦合演化的结果, 发展相应的多尺度数值模拟方法已成为该领域研究工作的一个热点。本文对微纳米材料模拟中比较典型的几种协同多空间尺度和协同多时间尺度方法进行了介绍, 着重介绍这些方法的基本思想、应用情况, 以及各自的优缺点, 并对微纳米材料多尺度方法的发展趋势进行总结和评述。

关键词 微纳米材料, 多尺度耦合, 协同多空间尺度, 协同多时间尺度

1 引言

纳米技术、生物技术和信息技术已被公认为是 21 世纪三大关键技术, 作为这三项技术的核心基础科学问题之一的微纳米尺度材料和结构的力学行为也日益引起研究者的关注。然而, 微纳米尺度材料和结构的响应通常取决于多个尺度上不同物理过程非线性耦合演化的结果, 因而仅限于传统的连续介质力学或微观物理学的理论和方法常常不足以表征。同时, 通过实验方法直接对微纳米系统进行精确的操作和测量依然非常困难, 实验测量所得到的微纳米尺度的力学参量存在很大的分歧^[1], 因而数值模拟方法已成为研究材料和结构在微纳米尺度力学行为的不可缺少的有力工具。

微纳米尺度最常用的模拟方法是分子动力学(MD)方法。MD 方法对系统中每个分子/原子进行计算操作, 通过建立各分子/原子的牛顿运动方程, 并对运动方程进行直接求解, 得到这些分子/原子在不同时刻的动量和坐标, 再利用统计方法得到系统的宏观响应^[2]。但是, 目前即使采用最先进的并行计算机, 我们最多能模拟 10^9 个原子^[3],

这只相当于长度在亚微米量级的立方体, 显然无法满足实际微纳米系统模拟的要求。更重要的是, MD 的计算时间步长与分子热运动的特征时间相当(飞秒量级), 目前所能模拟的时间最长也只能达到纳秒量级^[3]。对于材料力学测量中最典型的室温下准静态单轴拉伸实验, MD 模拟的应变率通常大大高于 $10^6/s$ 甚至更高, 这些原因往往导致 MD 模拟的结果难以正确反映材料在微纳米尺度上真实的力学行为。

庆幸的是, 很多我们关心的问题往往只需要对某个很小的核心区域的分子逐个进行模拟, 而绝大部分外围区域可以用一些分子集团的行为, 甚至连续介质理论进行表征。而且, 很多时候我们不需要了解各分子在飞秒量级的热运动细节, 只需要提炼在可观测时间尺度上分子运动的平均效果。因此, 研究者们发展了多尺度模拟方法, 在不降低精度的同时, 有效地减少计算负担。

多尺度模拟方法通常可以分为层次(hierarchical)多尺度和协同(concurrent)多尺度方法两大类^[4]。层次多尺度方法采用均匀化等方法从小尺度模拟中得到大尺度的参数, 通过此参数将

收稿日期: 2010-04-29, 修回日期: 2011-02-17

* 国家自然科学基金项目(10932011, 10772181, 10732090, 10772012, 10721202), 国家 973 项目(2007CB814803)资助

† E-mail: why@lnm.imech.ac.cn

小尺度的信息反映到大尺度上。经典的例子是 Clementi 等^[4-5]从分子动力学出发研究了海湾潮汐环流量的工作。这类方法包含的基本假设是不同尺度间可解耦，因此适用于各尺度间不耦合或弱耦合的问题。协同多尺度方法则需要对不同尺度的控制方程进行耦合求解，可用于断裂、压痕等不同尺度间强耦合的问题，因此，成为近年来固体力学领域的热点之一。

协同多尺度模拟中，根据耦合的空间/时间尺度不同，又可以分为协同多空间尺度方法和协同多时间尺度方法两类。协同多空间尺度方法一般会根据问题的需要，将研究的对象在空间上分成具有不同尺度的计算区域来同时进行多尺度分析。例如，在含有裂纹的材料研究中，在裂纹处及其邻近区域采用量子或原子尺度，在远离裂纹的地方则采用准连续的原子集团尺度或者直接的连续介质尺度。协同多时间尺度方法则主要是针对传统的 MD 模拟时间步长过短的不足，对如何增大分子模拟的时间步长展开了探索。主要是克服原子高频振动，适当延长时间步长，形成“长时间”的分子动力学计算。但由于高频振动是原子运动的本质特征，无法完全消除，所以现有的多时间尺度方法在模拟时间上还和实际过程有较大差距。

以下将对微纳米尺度的协同多尺度方法进行介绍，着重介绍这些方法的基本思想、应用情况及各自的优缺点，并对微纳米尺度多尺度方法的发展趋势进行总结和评述。

2 协同多空间尺度计算方法

微纳米尺度的协同多空间尺度计算方法根据所研究对象在模拟过程中变形的不均匀性人为地将计算区域分解为不同尺度的区域来进行分析，这种思路被称为区域分解多尺度方法 (partitioned-domain multi-scale method)^[6]。具体地说，在我们需要精细考察的核心区域（如裂纹、位错、晶界等邻近区域）直接运用物理的原子尺度进行模拟；而在变形较小的外围区域，则通过引入连续化或平均化的处理方法来降低自由度，提高计算效率。

在需要精细考察的核心区域和可以粗略分析的外围区域的物理模型的处理上，协同多空间尺度的方法主要有两种思路。一种思路是在核心区域直接采用分子间相互作用势，而在外围区域直接采用连续介质本构方程来刻画物质相互作用，另一种思路是直接对分子间相互作用势进行连续

化来作为外围区域的物质本构。下面我们分别介绍几种具有代表性的典型多尺度耦合方法，并讨论它们的优势和局限性。

2.1 有限元与分子动力学相耦合的方法

为了使分子动力学模拟能用于研究宏观力学行为，将分子动力学和连续体的计算方法结合起来，例如，和有限元计算方法直接耦合起来是一类最直接的想法。

2.1.1 FEAt 模型和 MAAD 方法

20世纪90年代初，Kohlhoff 和 Gumbsch 等^[7-8]最早提出一种 FEAt 模型 (finite element combined with atomistic modelling) 将有限元和分子动力学直接耦合起来。该模型由 3 个区域组成：原子尺度晶格区 (I 区)、连续介质区 (IV 区) 及晶格区与连续介质区之间的过渡区 (II 区和 III 区)，如图 1 所示。连续介质区可以允许有非线性弹性变形以便和晶格区变形协调；原子尺度晶格区域完全由原子间相互作用势来描述；而晶格区与连续区发生交叠的区域为原子尺度的“核心”区域和有限元描述下的连续区提供了一个光滑的过渡，该区域采用 Kroner^[9] 提出的非局域弹性理论来描述。该理论考虑了一些内部相互作用的有限范围影响，因而过渡区可以被认为是晶格区的延续，从而为局域的连续介质理论和非局域的晶格理论提供一个联系的桥梁。

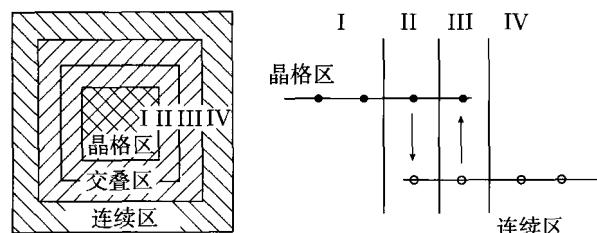


图 1 将原子尺度晶格区域与连续体区域耦合的 FEAt 模型示意图^[7]

1998 年，Abraham 和 Broughton 等^[10-11]将 FEAt 模型进行了进一步发展。他们将分子动力学区域往下再延伸了一个层次，即分子动力学区域内还包含一个紧束缚区域，并实现有限元/分子动力学/紧束缚区域的“无缝”连接，提出了一种同时耦合了 3 种空间尺度的计算方法，即 MAAD 方法 (macroscopic, atomistic, ab-initio dynamics)。这是固体计算中的开拓性工作，被称为“计算原子工程的开始”^[12]。

MAAD 方法同时耦合了紧束缚方法 (tight-

binding, TB)、分子动力学方法 (MD)、有限元方法 (FEM) 3 种方法。其总体思想是:用系统的哈密顿量来描述系统的总能量,通过求解哈密顿量随时间的演化来模拟系统的演化。MAAD 中系统的哈密顿量为 MD 部分、FEM 部分、TB 部分、MD/TB 耦合部分、FEM/MD 耦合部分的哈密顿量的和,即

$$\begin{aligned} H_{\text{tot}} = & H_{\text{FE}}(\mathbf{u}_a, \dot{\mathbf{u}}_a) + H_{\text{FE}/\text{MD}}(\mathbf{r}_j, \dot{\mathbf{r}}_j, \mathbf{u}_a, \dot{\mathbf{u}}_a) + \\ & H_{\text{MD}}(\mathbf{r}_j, \dot{\mathbf{r}}_j) + H_{\text{MD}/\text{TB}}(\mathbf{r}_j, \dot{\mathbf{r}}_j) + \\ & H_{\text{TB}}(\mathbf{r}_j, \dot{\mathbf{r}}_j) \end{aligned} \quad (1)$$

式中, $\mathbf{u}, \dot{\mathbf{u}}_a$ 分别表示有限元节点的位移矢量和节点速度矢量; $\mathbf{r}_j, \dot{\mathbf{r}}_j$ 分别表示分子动力学和紧束缚方法计算中的原子位置矢量和速度矢量^[11]。

在 FEAt 和 MAAD 方法中,为了 MD/FEM 之间的平滑过渡,Abraham 等做了处理。如图 2 所示。

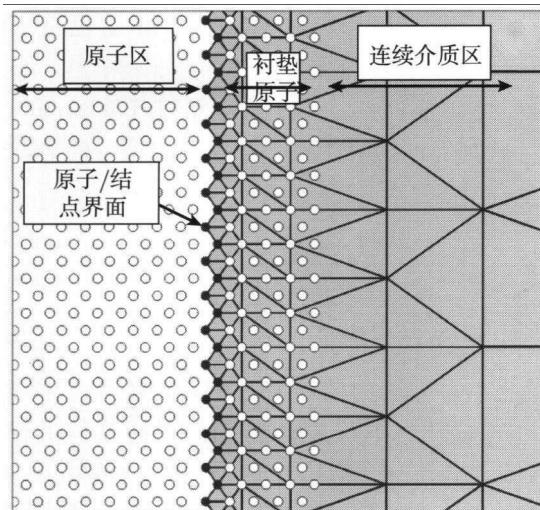


图 2 FEAt 和 MAAD 方法中, FE/MD 界面
处理的示意图^[13]

在界面处,原子和网格接点完全重合,且界面附近网格尺寸缩小至原子晶格尺寸,一个原子晶格即为一个有限元单元,并且这些网格结点和界面处原子在变形过程中完全“栓”在一起。这样的处理保证了在耦合处位移的协调,是一种强耦合形式。同时,由于原子间的相互作用是一种非局部性的相互作用,为了给界面处的原子提供真实的非局部作用环境,MAAD 方法在界面处有限元区一侧安排了若干虚假的“衬垫”原子。“衬垫”原子区的宽度大约等于原子势函数的截断半径,它的存在能有效消除界面处的“鬼力”,但也给总能量的计算带来了误差。此外,过渡区的哈密顿量为两种模型计算的平均值,即

$$H_{\text{FE}/\text{MD}} = \frac{1}{2}H_{\text{FE}} + \frac{1}{2}H_{\text{MD}} \quad (2)$$

$$H_{\text{TB}/\text{MD}} = \frac{1}{2}H_{\text{TB}} + \frac{1}{2}H_{\text{MD}} \quad (3)$$

由于在有限元区域,原子不规则的热运动被忽略掉了,为了模拟有限温度的情况,需要对有限元中的势能与动能进行相应的修正,即

$$\begin{aligned} K'_{\text{FE}} = & \frac{3}{2}(N_{\text{atom}} - N_{\text{mesh}})k_{\text{B}}T + \\ & K_{\text{FE}} + \frac{1}{2}N_{\text{mesh}}k_{\text{B}}T \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} V'_{\text{FE}} = & \frac{3}{2}(N_{\text{atom}} - N_{\text{mesh}})k_{\text{B}}T + \\ & V_{\text{FE}} + \frac{1}{2}N_{\text{mesh}}k_{\text{B}}T \end{aligned} \quad (5)$$

式中, k_{B} 是玻尔兹曼常数, T 是绝对温度, N_{atom} 是原子个数, N_{mesh} 是有限元节点个数。

Abraham 等^[14]成功地用 MAAD 方法模拟了单晶硅的脆性断裂问题,但 MAAD 也存在诸多不足:(1)为了克服界面的波反射,界面处的有限元网格缩小到晶格尺度,这时材料的宏观本构关系将不再适用,而且给网格划分带来了很大困难,计算将会出现较大误差;(2)3 个不同尺度的运动方程(紧束缚、分子动力学和有限元)在向前推进时都采用的是同一个时间步长,即最小的时间步长也就是紧束缚时间步长,这样在更新分子动力学和有限元区域内运动方程时势必会造成巨大的浪费,因为这些区域内控制方程的时间步长比 TB 区域内要大几个量级;(3)由于在界面处有限元节点与原子晶格完全重叠,所以过渡区域没有原子的扩散,材料缺陷也无法传达到有限元区。

2.1.2 分子动力学-有限元交叠层算法

1994 年,清华大学的杨卫和谭鸿来^[15-16]提出了一种分子动力学和有限元交叠层算法,模拟出从裂尖发射出的晶格位错运行并转化为连续介质位错群的动态过程,实现了从连续介质尺度到细观位错尺度,再深入到原子尺度的结合。它用分子动力学方法来模拟裂纹尖端附近纳米尺度区域的力学行为,用线弹性有限元加离散位错来描述裂纹尖端周围的连续体区域。在原子区域和连续体区域的交界面采用原子/有限元交叠层来进行耦合(图 3)。在交叠层中,原子区域和有限元区域相互重叠,其宽度为 4~5 层原子。原子和有限元节点相互传递位移、速度、应力等基本力学量。其中,有限元结点的位移为临近原子位移的平均值,结点的受力为临近原子受力的总和。

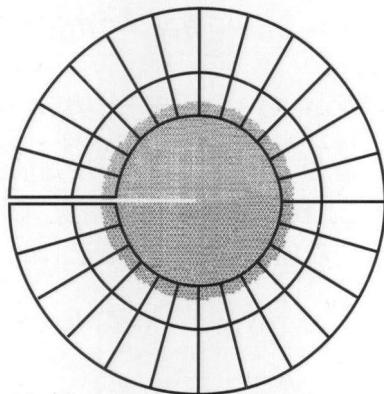


图 3 分子动力学-有限元交叠层算法. 该图外围为外层的放射状有限元网格, 内层为原子模型^[16]

在每一加载步, 用线弹性有限元方法对外围弹性介质进行分析, 从而求得连续介质和分子动力学交叠带上的力学氛围. 所得的力学氛围通过交叠带转化为施加在纳米尺度区域外层原子上的力. 这样内层原子便在给定的外力边界条件下进行演化. 这种模型的优点在于使得细观力学量和纳观力学量的传递变得自然, 同时便于描述位错的跨层次的运动. 他们应用该方法模拟了从裂纹尖端发射的原子点阵位错运动并转化为连续介质位错群的动态过程. 位错从裂纹尖端区域开始成核, 然后运动到连续介质区域, 并在该区域的滑移遵循 Weertman 等^[17]提出的位错动力学规律. 但这种方法的层次耦合需要人为设定, 也难以模拟分子动力学区域的移动转换, 同时, 原子尺度的区域和连续体区域之间的巨大时间尺度差异是一个难以克服的障碍.

2.1.3 桥接尺度方法

为了克服有限元-分子动力学耦合方法中有限元网格降低至晶格尺寸时可能导致的误差, Wagner 和 Liu 等^[18-24]提出了另一种将分子动

力学和有限元耦合在一起的多尺度计算方法——桥接尺度法 (bridging scale method, BSM).

BSM 的基本思想是: 整个计算域的总位移场 $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ 分解为粗与细两个尺度的位移场之和, 即

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}, t) = \bar{\mathbf{u}}(\mathbf{x}, t) + \mathbf{u}'(\mathbf{x}, t) \quad (6)$$

式中, $\bar{\mathbf{u}}(\mathbf{x}, t)$ 和 $\mathbf{u}'(\mathbf{x}, t)$ 分别是粗、细尺度上的位移场. 粗尺度上位移场可由有限元插值得到, $\bar{\mathbf{u}} = \mathbf{N}\mathbf{d}$, \mathbf{d} 是有限元解, \mathbf{N} 是在原子位置上取值的形函数. $\mathbf{u}'(\mathbf{x})$ 表示细位移场, $\mathbf{u}'(\mathbf{x}, t)$ 在定义中与 $\bar{\mathbf{u}}(\mathbf{x}, t)$ 相互正交. 换句话说, 细尺度表示的是位移中粗尺度无法表征的部分. 细尺度的信息来源于分子动力学计算中得到的原子位移 \mathbf{q} , 这时可得

$$\mathbf{u} = \mathbf{N}\mathbf{d} + \mathbf{q} - \mathbf{P}\mathbf{q} \quad (7)$$

式中, \mathbf{P} 是投影算子, 依赖于形函数和原子晶格性质. 上式右端项也被称为桥连接项, 这也是 BSM 名称的由来.

在得到位移的表达式后, 通过 Lagrangian 方程可以得到分子动力学与有限元的耦合方程, 即

$$\mathbf{M}_A \ddot{\mathbf{q}} = \mathbf{f}(\mathbf{u}) \quad (8)$$

$$\mathbf{M}\ddot{\mathbf{d}} = \mathbf{N}^T \mathbf{f}(\mathbf{u}) \quad (9)$$

方程 (8) 与方程 (9) 之间的耦合是通过粗尺度的内力 $\mathbf{N}^T \mathbf{f}(\mathbf{u})$ 来达到的. 在实际计算中, 为了提高计算效率, 总是将细尺度计算域局限在某些关键的, 原子位移梯度很不均匀的小区域, 而将粗尺度网格覆盖整个计算域. 在离核心区较远处, 晶格分布均匀, 可以看成是弹性场, 用粗尺度近似就能得到较好的结果, 这时就能消去细尺度以节约大量自由度, 如图 4 所示.

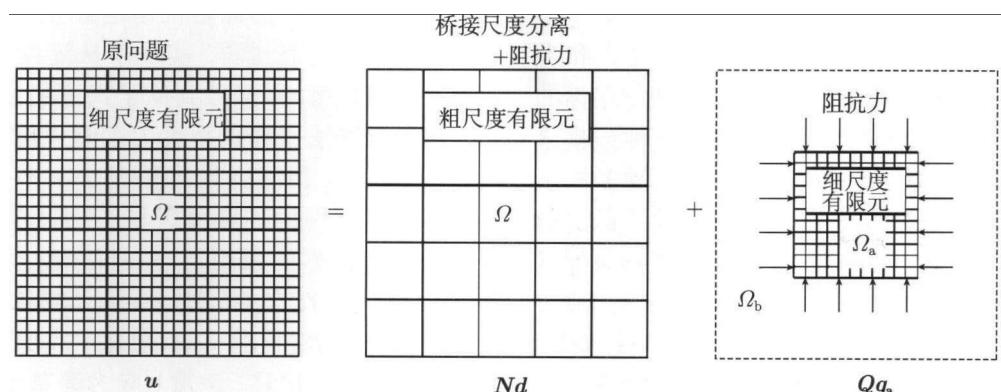


图 4 BSM 中粗网格分布在整个计算域, 细网格只存在于某些关键区域^[20]

为了将外围区域内冗余的细尺度自由度省掉, BSM 方法需要将方程(8)分解为粗-细两部分. 即

$$\ddot{\mathbf{u}}'_{l,m,n}(t) = \sum_{l',m',n'} \mathbf{M}_A^{-1} K_{l-l',m-m',n-n'} \cdot \\ \mathbf{u}'_{l',m',n'}(t) + \\ \mathbf{M}_A^{-1} \mathbf{f}_{l,m,n}^{\text{ext}}(t) \quad (10)$$

式中, \mathbf{M}_A 为原子质量, l, m, n 三个整数表示原子的晶格位置; l', m', n' 则表示邻域内的原子; $K_{l-l',m-m',n-n'}$ 为原子间相互作用的刚度矩阵; $\mathbf{f}_{l,m,n}^{\text{ext}}$ 为作用到原子上的外力. 综合应用 Laplace 与 Fourier 变换, 并考虑到原子在空间排布上的周期性特征, 核心区域内耦合的 MD 和 FE 运动方程可表示为

$$\mathbf{M}_A \ddot{\mathbf{q}}(t) = \mathbf{f}(t) + \mathbf{f}_{0,m,n}^{\text{imp}}(t) + \mathbf{R}_{0,m,n}(t) \quad (11)$$

$$\mathbf{M} \ddot{\mathbf{d}} = \mathbf{N}^T \mathbf{f}(\mathbf{u}) \quad (12)$$

式中,

$$\mathbf{f}_{0,m,n}^{\text{imp}}(t) = \sum_{m',n'} \int_0^t [\theta_{m-m',n-n'}(t-\tau) \cdot \\ (\mathbf{q}_{0,m',n'}(\tau) - \bar{\mathbf{u}}_{0,m',n'}(\tau) - \\ \mathbf{R}_{0,m',n'}(\tau))] d\tau \quad (13)$$

在方程(11)中, 右边第二项 $\mathbf{f}_{0,m,n}^{\text{imp}}(t)$ 被称为“阻抗力”, 只出现在边界原子处, 表征了外围被消除掉的原子自由度的综合效应. $\mathbf{f}_{0,m,n}^{\text{imp}}(t)$ 中包含了一个时间历史的核函数 $\theta_{m-m',n-n'}(t-\tau)$. 计算结果表明此核函数可看成是 MD 与 FE 区域间的非反射边界, 它可以使基于原子间距的小波长在进入周围的连续介质时被较干净地耗散掉, 使有限元单位能抓住在其网格尺度及其以上的波长. 右边最后一项 $\mathbf{R}_{0,m,n}(t)$ 被称为“随机力”, 表征了原子自由度的热效应, 用来平衡原子区域外的热扩散.

BSM 和其他方法比较具有两大优势: 首先, 它不涉及任何高阶张量的计算, 如 Piola-Kirchoff 应力, 这使得它具有高效的计算性能. 目前, 它已被成功地用来模拟多壁碳纳米管的翘曲问题^[25]. 但是, BSM 也存在一些不足: (1) 在构造核函数 $\theta(t-\tau)$ 时假设了空间上的周期性或在某个方向上的无穷, 因此无法处理角域问题 (corner effect), 此外我们还必须注意 $\theta(t-\tau)$ 的选择是 BSM 方法精度的关键所在, 在二维和三维的情况下 $\theta(t-\tau)$ 不再存在解析解, 必须采用逆变换求解的方式得到, 随机力与温度耦合的处理也比较繁琐, 这些极大地增加了 BSM 方法的计算量; (2) BSM 方法在时间上是

全局的, 本质上只适用于线性问题, 可近似应用于弱非线性的问题. 针对 BSM 在这方面的不足, 人们发展了时空局域的多尺度方法, 如唐少强等^[26]提出的基于速度界面条件的有限差分多尺度方法, 在此方法中他们设计了一类速度界面条件和一类有限差分算法, 并运用了“冻结系数法”可以准确进行较强非线性和较大变形的晶格系统的多尺度模拟. 除此之外, 李显涛和鄂维南^[27]发展的变分条件上的异质多尺度方法 (heterogeneous multiscale method, HMM), 也能对时间尺度和空间尺度同时进行分离.

2.1.4 桥接区域方法

与前面的 BSM 方法相似, Xiao 和 Belytschko^[28-29]于 2004 年提出了一个称为桥接区域方法的多尺度计算方法, 这是从 Belytschko 等^[30]的有限元与无网格耦合法演化而来. 该方法通过一个桥接区 (bridging sub-domain, BD) 将有限元与分子动力学进行耦合, 其耦合方式与 BSM 相近, 能有效地解决波从原子区向有限元区传递时所引起的波反射等虚假现象. 但不需要像 BSM 那样, 在耦合处计算复杂的积分方程.

如图 5 所示, 该方法将整个计算域分成 3 部分: 有限元区、原子区、桥接区, 其中桥接区就是有限元区与分子区的相互重叠部分.

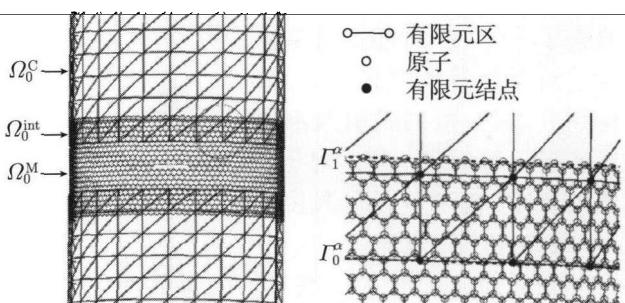


图 5 BDM 中原子区域, 连续介质区域在界面处重叠, 并通过弱形式进行耦合^[29]

该方法主要用来解决动态问题, 假设系统的哈密顿量为 3 个部分的哈密顿量的和, 即

$$H = H^M(\mathbf{x}, \mathbf{p}) + H^C(\mathbf{v}, \mathbf{F}, \mathbf{u}) + H^{BD} \quad (14)$$

式中, 上标 M, C 和 BD 分别表示原子区、连续介质区和桥接区域, \mathbf{x} 表示原子的瞬时坐标, \mathbf{p} 表示原子瞬时动量, \mathbf{v} 表示有限元节点的速度, \mathbf{F} 表示宏观位移梯度, \mathbf{u} 表示宏观位移.

由于桥接区是有限元与分子模拟的重叠区域, 其系统的哈密顿量是这两个区域哈密顿量的加权

平均, 即

$$H^{\text{BD}} = (1 - \alpha)H^{\text{M}} + \alpha H^{\text{C}} \quad (15)$$

式中, α 为尺度参数, $\alpha = \frac{l(\mathbf{x})}{l_0}$, 其中 l_0 为搭桥区的宽度, $l(\mathbf{x})$ 为质点到搭桥区边界的垂直距离, 因此

$$\alpha = 1 \quad \text{在 } \Omega_0^{\text{C}} - \Omega_0^{\text{int}} \quad (16)$$

$$\alpha = [0, 1] \quad \text{在 } \Omega_0^{\text{int}} \quad (17)$$

$$\alpha = 0 \quad \text{在 } \Omega_0^{\text{M}} - \Omega_0^{\text{int}}. \quad (18)$$

在搭桥区, 无论是原子描述还是有限元描述, 原子位移都应协调, 即

$$\mathbf{g}_I = \{g_{iI}\} = \left\{ \sum_J N_J(\mathbf{X}_I) u_{iJ} - d_{iI} \right\} = 0 \quad (19)$$

于是引进拉格朗日乘子 λ , 即

$$H_L^{\text{BD}} = H^{\text{BD}} + \boldsymbol{\lambda}^T \mathbf{g} = H^{\text{BD}} + \sum_I \lambda_I^T g_I \quad (20)$$

式中 H_L^{BD} 是带拉格朗日乘子的哈密顿量.

通过引入尺度参数 α 和拉格朗日乘子 λ , 既满足了过渡区原子位移的协调条件, 又可以使能量逐渐由纯原子表象转变成连续介质表象, 这一能量转变造成了高频的原子尺度能量可在空间上过滤, 当到达有限元区时, 这一高频原子能量已经消失了^[29]. 这就有效地消除了原子/有限元界面上的波反射等虚假现象. 与 BSM 相似, 有限元网格划分均匀, 可同时引入不同的时间步, 从而大大节省了计算时间. 通过对一维与二维问题的模拟, 结果表明: 随着搭桥区尺度的增大, 波的反射率减小, 最终几乎完全消除.

相对前面的 BSM, 该方法在耦合处不需要引入复杂的边界条件, 但是在界面处, 由于引入了拉格朗日乘子, 实质上是一种弱耦合形式, 其计算精度会受到一定的影响.

2.1.5 CADD 方法

在上面提到的 MAAD, BSM, BDM 等多尺度方法中, 令人感兴趣或变形复杂的区域都被限制在原子尺度区域, 连续介质区域的作用是为原子尺度提供可以匹配的边界条件(如位移或应力), 并且在连续介质区域只能有弹性小变形. 尽管这样做能高效并精确地计算原子尺度区域内各种变形行为, 但这些方法并不能处理在更大尺度(如几百个纳米以上) 上一些非弹性的变形行为, 如位错、塑性流动等. 鉴于此, Curtin 等^[31-33] 提出一种将原子尺度计算与离散位错相耦合的方法(coupled atomistic and discrete dislocation plasticity, CADD). 该方法有以下特点: (1) 在连续介质区域可以有位错的存在; (2) 位错不但相互耦合, 并且还与原子区域耦合; (3) 位错可以在原子区与连续介质区域中自由迁移, 使塑性变形不再只局限在原子区域.

CADD 的基本思想如下: 将一个含有若干离散位错的连续介质区域和与原子尺度耦合区域的耦合体从它们的界面处分割成两部分, 而且将界面处原子和连续体内的结点紧密联系在一起, 如图 6 所示. 含有离散位错的连续介质体可以用 Giessen 和 Needleman 提出的离散位错塑性理论来解决^[34]. 而且, 该区域的解是由无限大体内离散位错场(图 6 问题 I, 其解由 $\tilde{\sigma}$ 和 $\tilde{\varepsilon}$ 来表示) 和一个近似的修正场(图 6 中问题 II, 其解由 $\hat{\sigma}$ 和 $\hat{\varepsilon}$ 来表示) 的解叠加而成. 其中, 离散位错场的解是解析已知的, 它包含了整个问题中所有的奇异性和平连续性, 所以, 剩余的修正场是完全光滑连续的, 并且非常理想地适合于有限元模拟.

需要指出的是, 与 MAAD 方法对界面的处理方法类似, 在 CADD 方法中, 在连续体与原子的界面处, 有限元网格细化至原子晶格大小, 使这些单元结点与原子重合, 且为给界面处原子区域一侧的原子营造真实的环境, 在靠近界面的连续介质

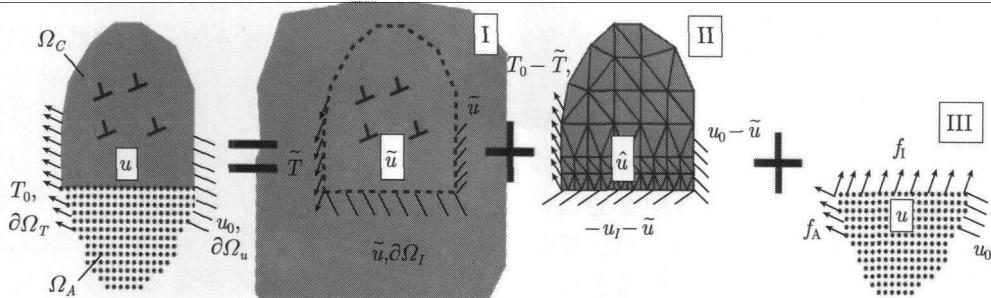


图 6 CADD 方法示意图^[33]

区安排一些“衬垫”原子。这样可以有效地消除耦合处的非物理现象，但人为引入“衬垫”原子也增加了系统的能量和刚度（图 7）。

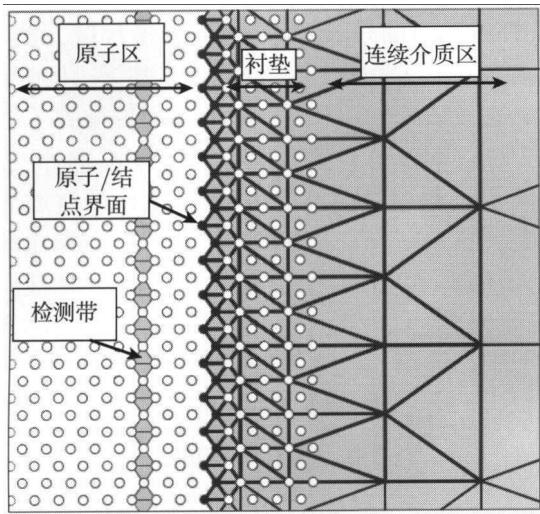


图 7 CADD 方法中耦合区域示意图。在原子尺度区域，由灰色三角形单元组成的检测带用来检测滑移或位错的发生^[13]

除此之外，CADD 方法还在以下方面具有创新性：它能检测出位错发生并允许位错穿越原子尺度区域和连续介质区域之间的交界面而在两区域自由运动。这种检测是靠在原子尺度区域定义一个由三角形单元组成的检测带来实现的，如图 7 所示，他们定义这些单元的拉格朗日应变为

$$E = \frac{(\mathbf{b} \otimes \mathbf{m})_{\text{sym}}}{d} + \frac{(\mathbf{m} \otimes \mathbf{b})(\mathbf{b} \otimes \mathbf{m})}{2d^2} \quad (21)$$

式中，下标“sym”表示矩阵的对称部分， \mathbf{m} 是滑移面法线方向， \mathbf{b} 是 Burgers 矢量， d 是滑移面距离。当这些应变不接近零时，就能检测出位错的发生。位错发生后，它穿越交界面进入连续介质区域成为一个离散的位错是靠添加一对偶极子来实现的。他们用二维单晶铝中裂纹扩展和纳米压痕问题来检测了 CADD 方法计算的正确性和可靠性^[35]。

目前，CADD 方法还局限在二维静态问题模拟上，因为他们在三维情形下位错穿越交界面上遇到了严重的问题。同时 CADD 方法只局限于绝对零度的情形。

2.2 基于分子间相互作用势函数的连续化方法

不直接与有限元算法相关联，采用连续化或粗粒化的方法，直接将分子和连续体概念耦合起来，从而建立相应算法的思想和努力，近年来获得了重要进展。

2.2.1 CGMD 方法

在解决固体动态问题的多尺度计算中，除上文提到的 MAAD、BSM 和 BDM 多尺度法等外，另一种有广泛影响的方法是 MAAD 的作者之一 Broughton 和后来的 Rudd 在 1998 年提出的一种用于有限温度的多尺度方法——粗粒化的分子动力学 (coarse-grained molecular dynamics, CGMD) 方法^[36-37]。CGMD 通过系统平均和粗粒化的方法来求得我们感兴趣的物理量，并且实现了不同尺度间的无缝连接。

CGMD 中首先假定将系统划分为若干大小不一的粗粒化网格：在一些重要的区域，网格较小，甚至与原子点阵重合，而其他区域的网格可以较大。网格节点的位移是内部原子位移的加权平均，即

$$\mathbf{u}_j = \sum_{\mu} f_{j\mu} \mathbf{u}_{\mu} \quad (22)$$

式中， \mathbf{u}_j 表示节点位移， \mathbf{u}_{μ} 表示原子位移， $f_{j\mu}$ 为权函数。同理，节点的动量也能由原子动量加权平均得到。利用 Gibbs 系综分布函数，粗粒化的能量定义为

$$E(\mathbf{u}_k, \dot{\mathbf{u}}_k) = 3(N - N_{\text{node}})kT + \frac{1}{2} \sum_{j,k} (M_{jk} \dot{\mathbf{u}}_j \cdot \dot{\mathbf{u}}_k + \mathbf{u}_j \cdot K_{jk} \cdot \mathbf{u}_k) \quad (23)$$

式中， k 是玻尔兹曼常数， T 是绝对温度， N 是原子数， N_{node} 是节点数， $\dot{\mathbf{u}}_j$ 和 \mathbf{u}_j 是节点的速度和位移， M_{jk} 是质量矩阵， K_{jk} 是刚度矩阵，即

$$M_{jk} = m \left(\sum_{\mu} f_{j\mu} f_{\mu k} \right)^{-1} \quad (24)$$

$$K_{jk} = \left(\sum_{\mu\kappa} f_{j\mu} D_{\mu\kappa}^{-1} f_{\kappa k} \right)^{-1} \quad (25)$$

式 (25) 中， $D_{\mu\kappa}$ 是动力学矩阵。式子 (23) 右边第二项表示的是系统的动能和势能，而右边第一项则表示在求系综平均时漏掉的无规则的分子热能。当粗粒细分到单个原子时，即 $N = N_{\text{node}}$ ，粗粒能量就完全等于分子的哈密顿能量，CGMD 转变成了 MD。当结点数逐渐减少，粗粒逐渐转化为单个原子晶格时，CGMD 平滑地过渡到 MD，有效消除了界面处的波反射。

以上的推导中，应用了简谐近似假设，实践证明：简谐近似在“非重要”区是合理的，但在一些“重要”区却不合理。Broughton 等同时运用摄动法发展了基于非简谐假设的 CGMD，但过程相当繁琐，有兴趣的读者可以参考文献 [37]。

CGMD 方法抓住了原子尺度重要区域的影响, 但并没有像通常的原子尺度模拟那样耗费计算时间, 这给不同尺度的耦合提供了可能, 而且 CGMD 方法中网格尺寸可以变化, 因此更多地应用于动力学过程, 例如, 研究裂纹传播问题等。然而数值模拟的结果表明^[36], 当波数大于 $k = \pi / (N_{\max} a)$ (式中, a 为晶格常数, N_{\max} 为最大网格包含的原子数) 时, 波在边界或界面上会发生非物理的反射, 引起局部非物理“加热”。此外, CGMD 中还存在以下不足: (1) 在 CGMD 中, 动力学矩阵 D 是一开始就固定的, 在模拟过程中不变。但一般来说动力学矩阵与宏观参数有关, 当外界条件变化时, 动力学矩阵也应当有所变化。 (2) 质量矩阵和刚度矩阵计算中, 可能会有零能模式的存在。(3) 权函数 $f_{j,\mu}$ 的选取和计算也较为复杂。(4) 对于漏掉的分子热能的补充, 仅仅假定各个自由度对

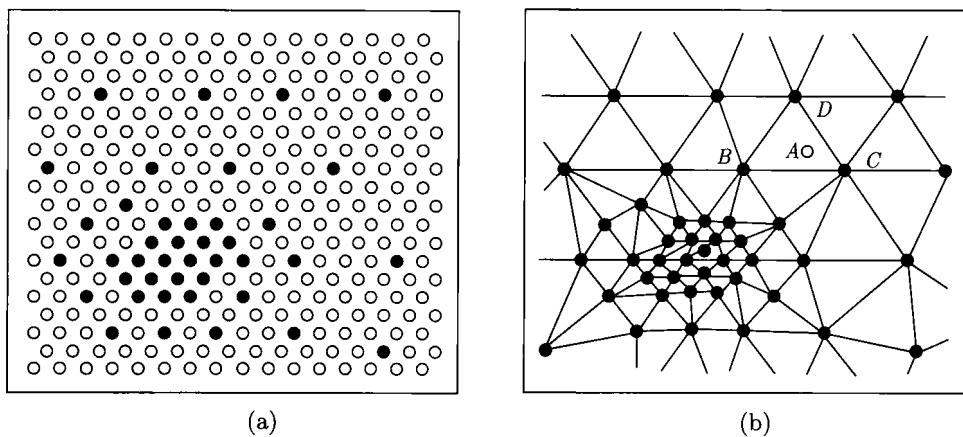


图 8 (a) 黑色实心圆点为代表原子, 白色空心圆圈为非代表原子; (b) 通过代表原子将计算域划分成若干网格^[41]

中实心黑点为代表原子, 空心圆圈为奴隶原子, 黑线围成的三角形为有限元网格。每个代表原子由若干个奴隶原子约化而成, 并且和有限元网格结点完全重合。在局部变形比较严重的区域, 代表原子可以细化成单个原子上, 此时一个原子就是一个代表原子, 并且称这些代表原子是非局部 (non-local) 的; 而在其他区域, 代表原子具有有限元结点的功能, 根据这些结点位置坐标, 可以确定代表原子所组成的有限元网格区域内奴隶原子位置坐标, 并且称这些代表原子是局部 (local) 的。通过引入代表原子, 系统的自由度大大降低, 且整个原子系统的能量可写成

$$E^{\text{tot},h} \approx \sum_{\beta=1}^{N_{\text{nl}}} n_{\beta} E_{\beta}(\mathbf{u}^h) + \sum_{\alpha=1}^{N_{\text{loc}}} n_{\alpha} E_{\alpha}(\mathbf{u}^h) \quad (26)$$

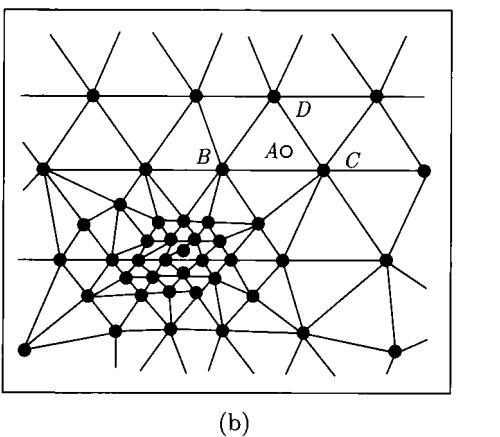
式中, \mathbf{u}^h 是原子位移, 在局部区域, 原子位移由代

热能贡献相等, 这与实际情况不符。

2.2.2 QC 方法及其发展

QC 法, 即准连续方法 (quasi-continuum, QC) 是一种研究时间较长, 影响较广的多尺度方法。最初由 Tadmor, Ortiz, Phillips 等^[38-39] 在 1996 年提出, 并在 2001 年由 Knap 和 Ortiz^[40] 得到了进一步的发展。对它总结性的文章可见文献[41]。由于 QC 计算过程相对简单, 并实现了网格的自适应变化, 大大拓宽了它的应用范围, 成为迄今为止最为成功的协同多尺度计算方法之一。QC 法已被广泛用于研究各种晶体固体问题, 例如, 单晶铝纳米压痕^[42-43]、晶界结构与变形^[44-45]、裂纹尖端变形机制^[46-47]、三维位错分析^[48]。

在 QC 方法中, 整个系统的原子被分为两大类: 一类是代表原子, 一类是奴隶原子(图 8)。图



表原原子位移插值得到, E_{β} 和 E_{α} 分别为非局部区域和局部区域内原子势能, N_{nl} 和 N_{loc} 分别为非局部和局部代表原子数, n_{β} 和 n_{α} 分别为它们所代表的奴隶原子数, $n_{\beta} = 1$ 。

更进一步, Ortiz 等引入 Cauchy-Born 假设, 得到变形后的晶格矢量为

$$\mathbf{a}_i = \mathbf{F} \cdot \mathbf{A}_i \quad (27)$$

式中, \mathbf{a}_i 是变形后的晶格矢量, \mathbf{A}_i 是变形前的晶格矢量, \mathbf{F} 是变形梯度。于是, 单元内的变形能密度 ε 可以写成变形梯度为 \mathbf{F} 的函数, 系统的总能量成为

$$E^{\text{tot},h} \approx \sum_{\beta=1}^{N_{\text{nl}}} n_{\beta} E_{\beta}(\mathbf{u}^h) + \sum_{e=1}^M n_{\alpha}^e \Omega_0 \varepsilon(\mathbf{F}_e) \quad (28)$$

式中, Ω_0 是参考构形中的单元体积。

在 QC 方法中, 由于连续介质区本构关系的局部特性与原子区相互作用势描述的非局部性不协调, 在局部和非局部区的交界处会出现一些非物理现象, 当通过对势函数求导以得到原子或节点上的力时, 会出现所谓的“鬼力”(ghost force). 为解决上述问题, 使交界处的原子受力与实际状态相同, Ortiz 等引入了一组辅助势能函数

$$\tilde{\Phi}(\mathbf{u}^h) = \Phi(\mathbf{u}^h) - \sum_{\alpha=1}^{N_{\text{rep}}} \mathbf{f}_{\alpha}^G \cdot \mathbf{u}_{\alpha}^h \quad (29)$$

式中, \mathbf{f}_{α}^G 是施加在代表原子 α 上的虚拟力, 消除“鬼力”的影响, 再通过对 $\tilde{\Phi}$ 的极小化求得平衡构形.

在 QC 法被提出之后的几年内, 很多研究者将 QC 方法应用到各种各样的问题中, 如纳米压痕加载过程、裂纹尖端变形机制、晶界的变形和断裂机制、位错之间相互作用机制等. 这些应用不仅显示了 QC 方法处理各类问题的能力, 同时 QC 方法也得到了完善和发展. 另外, Tadmor 等还专门为 QC 方法建立了网站 (<http://www.qcmethod.com/>), 在该网站上可以互相交流 QC 方法使用心得、技巧以及一些编程方面的技术问题, 此外还可以免费下载最新 QC 方法源程序.

虽然 QC 已基本发展成熟, 并且得到了极为广泛的应用, 但是, QC 方法仍具有两个局限性: (1) 鬼力的存在; (2) QC 只能处理绝对零度准静态平衡问题. 在 QC 方法中有两个最基本的假设(条件). 一个是绝对零度条件, 这意味着原子在它晶格位置附近的热振动对晶体变形是不重要的; 另一个是静态平衡假设, 这意味着在 QC 方法中忽略了动态和惯性效应对晶体变形的影响.

鉴于 QC 法中“鬼力”所带来的计算误差, Knap 和 Ortiz 提出了一种新的 QC 法框架^[40], 即全部非局部化的 QC 法 (QC-FNL). 同样的, QC-FNL 中选取某些原子为代表原子作为节点以降低自由度, 但所有的原子和节点都是非局域的, 也不采用 Cauchy-Born 法则. 这样使得整个计算域变为非局部的, 消除了原有 QC 方法中的界面处的不协调现象, 实现了连续介质区到原子区的平滑过渡^[40]. 这种方法的优点是它在跨域原子与连续介质尺度时的确是平滑过渡, 使得整个计算区域没有明显的局部区域(有限元区域)和非局部区域(原子区域), 能有效地消除“鬼力”. 实际上 QC-FNL 方法中没有过渡区, 其误差是有由网格区域中的有限元插值带来的. 该方法的缺点是在变形

梯度较小的区域较之基于 Cauchy-Born 法则的局部 QC 方法的计算要消耗大量的计算时间与资源, 使其效率较低.

此外, Phillips 课题组^[49-50]在 1999 年试图将 QC 方法推广到有限温度情形. Shenoy 从绝对零度 QC 框架开始往有限温度延伸, 发展了有限温度 QC 框架下的 MC 算法 (quasicontinuum Monte Carlo, QCMC), 然而其计算效率却比 QC 低很多, 而且准确性未经验证. 后来, Phillips 课题组又发展了基于分子动力学的有限温度 QC 方法^[51]. 其计算结果与 MD 模拟具有可比性, 且效率远高于 MD 模拟, 不足的是, 其模拟时间尺度也只能达到几百皮秒量级. 这些都导致他们提出的有限温度 QC 方法目前还不能直接用来解决有限温度下微纳米尺度准静态变形过程.

2.2.3 原子尺度有限元方法

在很多原子模拟和连续介质力学耦合的跨尺度计算方法中, 宏观区域多采用传统的有限元进行模拟, 但在原子晶格这个量级上, 则转而采用 MD 等模拟方法. 这种在不同求解区域采用不同模型的模拟方法, 会人为的引入界面条件, 不但会引起误差, 还会影响效率. 鉴于此, 黄永刚和刘彬等发展了一种新型的原子尺度有限元方法 (atomic-scale finite element method, AFEM).

在 AFEM 中, 在原子表象区域的每一个原子都是有限元节点, 且在连续介质的本构关系中引入分子间相互作用势, 提出一种包含原子间相互作用势的连续体模型^[52]. 基于此模型, 利用 Taylor 展开, 可以得到原子位移的控制方程

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{u} = \mathbf{P} \quad (30)$$

式中, $\mathbf{K} = \frac{\partial U_{\text{tot}}}{\partial \mathbf{x} \partial \mathbf{x}} \Big|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}^{(0)}}$ 是刚度矩阵, U_{tot} 是系统原子间相互作用势能的总和, \mathbf{x} 是原子或节点的位置, $\mathbf{x}^{(0)}$ 表示原子的平衡位置, \mathbf{P} 是非平衡力矢量, $\bar{\mathbf{F}}$ 是原子所受的外力. 如果将原子看成有限元的节点的话, 方程 (30) 就是传统有限元计算中的控制方程. 这就是原子尺度有限元的由来.

黄永刚等先后用这种模型计算了单壁碳纳米管拉伸下的断裂行为^[52-53]以及弹性模量^[54]、碳纳米环和碳纳米管的振动^[55-56]等, 取得了较好的结果. 他们还发展了有限温度的 AFEM, 并计算了石墨和金刚石晶体比热随温度变化关系, 其结果与实验测量值符合得很好.

AFEM 的计算量与所模拟的原子结构自由度呈线性关系^[55], 因此它比常用的共轭梯度法快很多。但是, AFEM 的大多数算例是对碳纳米管等具有很强大对称性的材料进行的, 结构的高度对称性可使模型大大简化, 当处理复杂晶体材料或材料内部出现缺陷、位错时, 材料的非均匀和非对称性增加, 这会给系统刚度矩阵和力矢量的计算带来巨大困难。

2.2.4 分子/集团统计热力学方法

前面介绍有限温度的多尺度模拟方法, 在处理原子区域的变形时, 大多依赖于 MD 等传统的原子模拟方法, 因此所模拟的时间尺度与工程实际有很大的差距; 而基于晶格静力学模拟的准静态多尺度计算方法, 如 QC 方法, 则局限于绝对零度下的模拟。考虑到温度效应会对微纳米材料的力学行为产生重要的影响, 为了模拟材料最常见的有限温度准静态变形, 胡明和汪海英等^[57-59]发展了分子统计热力学(molecular statistical thermodynamics, MST)、集团统计热力学(cluster statistical thermodynamics, CST)和耦合的分子/集团统计热力学(hybrid molecular/cluster statistical thermodynamics, HMCST)方法等一系列算法。

有限温度下, 晶体内的原子总在以其平衡位置为中心进行热振动, 外部载荷的作用使原子的平衡位置发生改变, 并直接导致宏观的弹、塑性变形和断裂。原子热振动的特征时间通常要比原子平衡位置改变的特征时间要短得多, 晶体的点阵常数也远小于样品的宏观尺寸, 因此有限温度下晶体材料的变形过程是一个典型的多时空尺度耦合过程。而 MD 模拟却忽视了该过程的多时空尺度耦合本质, 在空间上对所有原子逐个模拟, 时间上采用短的时间尺度(即热振动的时间尺度)作为计算步长, 因此造成了计算资源的极大浪费。

MST 方法基于统计力学的已有结果, 对原子热振动和原子平衡位置的改变分别进行处理, 将原子同时看成处在确定位置的粒子和具有一定振动频率的振子, 振子的振动频率由其位置决定, 对于有限温度下的准静态的变形过程, 可以通过对整个原子系统的自由能取极小来得到原子的平衡位置。利用统计热力学的知识, 引入经典近似和局部简谐近似, 我们可以得到恒温等容系统的自由能为

$$A = \Phi_0 + 3kT \sum_{i=1}^N \ln \frac{\hbar |\mathbf{D}_i|^{1/6}}{kT} = A(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (31)$$

$$\mathbf{D}_i^{\alpha\beta} = \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_{i\alpha} \partial x_{i\beta}} \quad (32)$$

式中, \mathbf{x}_i 是第 i 个分子平衡位置的坐标, N 为系统的原子个数, Φ_0 为系统的势能, k 为玻尔兹曼常数, T 为系统的温度, \hbar 是普朗克常数, \mathbf{D}_i 为第 i 个原子的局部动力学矩阵, 其元素为 $D_i^{\alpha\beta}$ 。公式(31)将分子系统的自由能表达成了分子平衡位置坐标的显式函数, 通过对系统自由能取极小, 我们可以得到系统的平衡构形。

MST 方法同时包含了晶体变形的多个时间尺度, 具有较高的计算效率, 但对于大系统, 仍需处理很多的自由度。为此, 他们还发展了集团统计热力学方法(CST)。CST 方法与 MST 方法不同, 它以分子集团为表象, 系统的自由能为各集团自由能之和, 即

$$A = \sum_{\alpha=1}^{N_c} A_{\alpha}, \quad (33)$$

式中, A_{α} 是第 α 个集团的自由能, N_c 为集团总数。集团的自由能由集团节点的信息确定, 同时在各集团内部采用了局部平均场近似来简化集团势能计算, 即假定集团内所有原子的势能都相同, 并且集团内部所有原子具有相同的振动频率(但是允许各原子在 3 个振动方向上的振动模式不同), 因此其振动部分对自由能的贡献完全相同, 于是对于二维系统, 有

$$A = \sum_{\alpha=1}^{N_c} A_{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{N_c} \left(\Phi_{\alpha h} + 3N_{\alpha}kT \ln \frac{\hbar |\mathbf{D}_{\alpha h}|^{1/6}}{kT} \right) = A(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_M) \quad (34)$$

式中, $\Phi_{\alpha h}$ 表示集团 α 内中心原子 h 的势能, N_{α} 表示集团 α 所包含的原子数, $\mathbf{D}_{\alpha h}$ 是集团 α 内中心原子 h 对应的局部动力学矩阵, \mathbf{x}_i 是第 i 个节点的平衡位置坐标, M 是节点个数。显然, $M < N$, CST 模拟中系统的自由度大大减小。

CST 方法可以大幅降低系统的自由度, 但不能反应晶体变形的局部细节, 无法模拟出晶体的滑移等原子尺度的现象。将 CST 与 MST 相耦合就可以充分发挥 CST 和 MST 方法的优势, 在大幅降低系统自由度的同时, 保留足够的晶格变形细节。尽管 CST 和 MST 方法中, 分子相互作用势函数的描述都是非局部的, 但 CST 方法中的局部平均场近似仍会在两种方法的界面上造成较大的误

差。为此, 汪海英等^[59]通过在两种方法的界面上定义握手区(图 9), 并对握手区的原子进行特殊的

处理。计算结果表明, 这种处理能同时有效地避免不同方法界面上“鬼力”的产生。

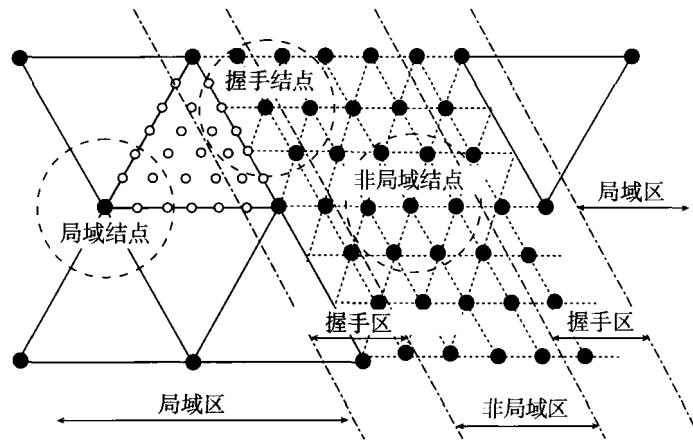


图 9 二维情形下握手区域示意图^[59]

汪海英和肖攀等将 CST-MST 耦合方法用于模拟常温下的单轴压缩、纳米压痕^[59]、ZnO 纳米线的相变^[60-61]等现象, 取得了与分子动力学相当的计算结果, 所得到的部分模拟数据与实验数据的误差很小。谭浩等^[62]发展了自适应的分子/集团统计热力学方法, 将该方法的效率进一步提高。

3 多时间尺度计算方法

基于材料最终由离散的原子/分子组成这一根本物理事实出发, 相关的模拟方法在时间尺度的处理上总不可避免地碰到极大的困难, 原因是原子/分子的高频率振动(高达 $10^{13}/\text{s}$)迫使我们必须采用非常精细的时间步长(通常为 10^{-15}s)以保证数值积分的稳定性。所以, 即使用当今最快的并行计算机, 分子动力学方法也只能解决若干纳秒时间尺度和若干纳米空间尺度范围的力学问题, 其规模远小于实际微/纳米测量系统的规模。为降低时间步长对分子动力学模拟的限制, 研究人员通过改善计算方案发展了一些所谓的“长时间”分子动力学方法, 如约束动力学^[63-65]、多体秩序动力学^[66]、隐式方法^[67]、多时间步方法^[68-72]、冷冻原子法^[73]、分子动理学^[74]等。然而, 这些“长时间”分子动力学方法至今尚无法弥合可模拟的时间尺度和实际过程时间尺度间的巨大差距。

3.1 “长时间”分子动力学方法

约束动力学方法^[63-65]的思想是通过代数关系约束分子空间关系取代高频振动以提高时间步长, 典型的算法有 SHAKE 算法^[64]及其改进形式

RATTLE 算法^[65]。该方法实质上是通过约束最高频振动提高时间步长, 并减少了系统内部自由度, 但每个时间步需要计算逆矩阵以求解约束方程, 因而所能提高的计算效率并不乐观, 通常比传统方法快两倍左右。多体秩序动力学(MBO(N)D)方法^[67]是针对大分子系统提出的, 原子分为刚性和柔性的子结构, 消除了高频振动, 但也只是有限地提高了积分的时间步长。隐式方法^[67]是为了保证大时间步下数值稳定性而提出的, 但是该方法并没有受到推崇, 原因是阻尼效应使其在大时间步下不能有效地进行动态积分, 而且对于每个时间步需要进行非线性最小化, 这过于耗费计算机时, 与其他方法相比不具可竞争性^[75]。

分子/原子的运动必须在不同层次上加以区分快运动和慢运动才能从根本上扩大时间步长, 张田忠和郭万林在这一思想下提出了冷冻原子法(freezing atom method, FAM)^[73]。其算法是在 MD 的每个时间步中修改原子的运动速度

$$v_{i\alpha}(t + \Delta t) = \begin{cases} v_{i\alpha}(t + \Delta t), & a_{i\alpha}(t + \Delta t)a_{i\alpha}(t) \geq 0 \\ 0, & a_{i\alpha}(t + \Delta t)a_{i\alpha}(t) < 0 \end{cases} \quad (35)$$

式中, t 为时间, Δt 为时间步长, $v_{i\alpha}$ 和 $a_{i\alpha}$ 为原子 i 在 α 方向上的速度和加速度。与前述方法不同, 该方法确实能提高总体时间步长。然而, 该方法给出的只是一个趋于准静态过程的结果, 无法考虑系统的动态演化过程。究其原因, 冷冻原子方法还没有完全彻底地分离出某一个粒子在某一确切时刻的快运动和慢运动。

分子动理学(molecular kinetics, MK)方法^[74]

是一种基于过渡态理论的分子加速算法, 它通过类似升温加速粒子跃迁的方式^[76]使粒子进入较低的势能状态, 即采用 DHNEB(directionally heated nudged elastic band)^[77-78]进行有方向性的加速粒子跃迁过程。该方法通过计算若干个初始构形相同而速度分布不同的体系的跃迁过程, 然后根据过渡态理论得到不同跃迁过程的速率常数, 以一定的概率选择其中的一个跃迁过程作为真实的运动轨迹, 并确定加速过程的时间和真实时间的对应关系。这对于描述化学反应、扩散和表面吸附等稀有事件控制的动力学过程较为有效, 而在固体材料的变形过程中, 原子在势阱之间的跃迁并不是稀有的事件, 往往是多粒子共同跃迁的行为。这种通过升温再降温的热激活方式很可能会使体系偏离本该的动力学轨道, 从而失去本该有的动力学性质。

3.2 多时间步分子动力学

多时间步(multiple time-step, MTS)分子动力学方法的研究始于 Streett 等的工作^[68], 其思想是将原子受到周围原子的作用力分解成快变和慢变两个部分, 记为

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = \mathbf{F}^{\text{fast}}(\mathbf{r}) + \mathbf{F}^{\text{slow}}(\mathbf{r}) \quad (36)$$

式中, \mathbf{r} 表示原子位置矢量, 进而通过减少更新慢变部分的作用力的频次来减少计算量以达到加速模拟的过程。快变部分 $\mathbf{F}^{\text{fast}}(\mathbf{r})$ 对应于短程作用力, 在每个 MD 时间步后重新计算更新, 而慢变 $\mathbf{F}^{\text{slow}}(\mathbf{r})$ 对应于长程的作用力, 只在 N 个 MD 时间步后才重新更新。在标准的分子动力学模拟中, 原子所受到的作用力在每个时间步中都需要更新, 从而花费了大量的计算时间。MTS 方法的引入在很大程度上节约了计算时间, 但其正确性和稳定性严重依赖于具体的算法分解。

3.2.1 Verlet-I 算法

Verlet-I 算法是由 Grubmüller 等^[79]在 1991 年提出的一种广义 Verlet 算法。他们将原子及其周围原子的相互作用按距离关系划分成 n 个等级($j = 0, 1, 2, 3, \dots, n$), 如图 10 所示, 第 j 个等级的相互作用经过 2^j 个 MD 时间步后才重新计算更新, 相应的作用力记为 $\mathbf{f}^{(j)}(\mathbf{r})$ 。这是对 Streett 等的快/慢变分解力方案的推广, 对于处理相当长的长程力(如库仑力)的情况将显示出其高效率的效果来。Verlet-I 算法的格式如下

$$\mathbf{r}_{2^n(i+k+1)} = 2\mathbf{r}_{2^n(i+k)} - \mathbf{r}_{2^n(i+k-1)} +$$

$$(\Delta t)^2 \sum_{j=0}^n 2^j \delta_{k, 2^j \lfloor k/2^j \rfloor} \mathbf{f}_{2^n \cdot i + 2^j \lfloor k/2^j \rfloor}^{(j)} \quad (37)$$

式中, \mathbf{r} 为原子位置矢量, $\lfloor k/2^j \rfloor$ 表示 $k/2^j$ 向下取整, δ_{ij} 是 Kronecker 符号。对于只有一个距离等级的情况, 上述的 Verlet-I 算法等价于经典的 Verlet 算法。

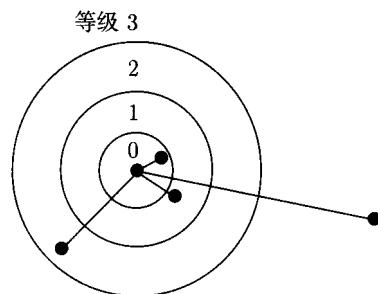


图 10 以一个原子为中心的多个距离等级的示意图^[79]

3.2.2 可逆参考系算子算法

可逆参考系算子算法(reversible reference system propagator algorithms, r-RESPA)是由 Tuckerman 等^[69]在 1992 年提出的, 他们基于 Trotter 展开 Liouville 算子得到一种可逆的 Newton 运动方程的积分格式

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(\Delta t) &= \mathbf{r}^{\text{fast}}(\Delta t; \mathbf{r}(0), \dot{\mathbf{r}}(0) + \frac{\Delta t}{2m} \mathbf{F}^{\text{slow}}(\mathbf{r}(0))) \\ \dot{\mathbf{r}}(\Delta t) &= \dot{\mathbf{r}}^{\text{fast}}(\Delta t; \mathbf{r}(0), \dot{\mathbf{r}}(0) + \frac{\Delta t}{2m} \mathbf{F}^{\text{slow}}(\mathbf{r}(0))) + \\ &\quad \frac{\Delta t}{2m} \mathbf{F}^{\text{slow}}(\mathbf{r}(\Delta t)) \end{aligned} \quad (38)$$

式中, $\mathbf{r}^{\text{fast}}(\cdot)$ 和 $\dot{\mathbf{r}}^{\text{fast}}(\cdot)$ 表示以 $\{\mathbf{r}(0), \dot{\mathbf{r}}(0) + (\Delta t/2m) \mathbf{F}^{\text{slow}}(\mathbf{r}(0))\}$ 为初始条件在短程力作用下的解, \mathbf{r} 和 $\dot{\mathbf{r}}$ 分别表示原子位置矢量和速度矢量, m 为原子质量, Δt 为时间步长。

该算法中作用力的分解方案是引入一个切换函数 $S(r)$ 使之可以分为如下部分

$$\begin{aligned} \mathbf{F}^{\text{fast}}(\mathbf{r}) &= S(r) \mathbf{F}(\mathbf{r}) \\ \mathbf{F}^{\text{slow}}(\mathbf{r}) &= (1 - S(r)) \mathbf{F}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (39)$$

式中, $r = |\mathbf{r}|$ 。典型的切换函数为^[80]

$$S(r) = \begin{cases} 1, & r < r_c - b \\ 1 + R^2(2R - 3), & r_c - b \leq r \leq r_c \\ 0, & r > r_c \end{cases} \quad (40)$$

式中, $R = (r - (r_c - b))/b$, r_c 为截断距离, b 为缓冲区长度用以优化计算时间。r-RESPA 的优点是在时间上过程是可逆的, 而且数值计算更加稳定。

3.2.3 Impulse 算法及其改进算法

Impulse 算法, 即 Verlet-I/r-RESPA impulse 算法^[81-82]可以写作

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{r}} &= \mathbf{v} \\ \dot{\mathbf{v}} &= \frac{1}{m} \left[\sum_{i=-\infty}^{\infty} \delta t \delta(t - i\delta t) \mathbf{F}^{\text{fast}}(\mathbf{r}) + \right. \\ &\quad \left. \sum_{n=-\infty}^{\infty} \Delta t \delta(t - n\Delta t) \mathbf{F}^{\text{slow}}(\mathbf{r}) \right]\end{aligned}\quad (41)$$

式中, δ 为单位脉冲函数, 如图 11 所示.

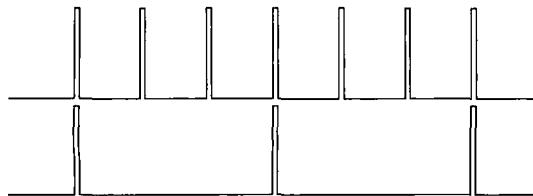


图 11 Impulse 算法示意图^[81-82]

由于 Verlet-I/R-RESPA/Impulse 算法受到线性不稳定性的限制^[80,83], Archilla 等^[81,71]提出的一种改进的 Impulse 算法, 称为 MOLLY(mollified impulse) 算法. MOLLY 的外层算法为

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{r}}^+(0) &= \dot{\mathbf{r}}(0) + \frac{\Delta t}{2m} \mathbf{F}^{\text{slow}}(\bar{\mathbf{r}}(0)) \\ \dot{\mathbf{r}}(\Delta t) &= \dot{\mathbf{r}}^-(\Delta t) + \frac{\Delta t}{2m} \mathbf{F}^{\text{slow}}(\bar{\mathbf{r}}(\Delta t))\end{aligned}\quad (42)$$

内层算法采用 Verlet 或者蛙跳格式, 即以 $\mathbf{r}^+(0)$ 和 $\dot{\mathbf{r}}(0)$ 为初始状态, 在 Δt 的时间间隔内以时间步长 δt 积分如下控制方程

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{r}} &= \mathbf{v} \\ \dot{\mathbf{v}} &= \frac{1}{m} \mathbf{F}^{\text{fast}}(\mathbf{r})\end{aligned}\quad (43)$$

得到 $\mathbf{r}^-(\Delta t)$ 和 $\dot{\mathbf{r}}(\Delta t)$, 其中 $\bar{\mathbf{r}}(\Delta t)$ 表示使用最快变的作用力 $\mathbf{F}^{\text{reduced}}(\mathbf{r})$ 下原子位置矢量的时间平均.

又由于 Verlet-I/R-RESPA/Impulse 算法受到非线性不稳定性的限制^[84], Ma 和 Izaguirre 基于 MOLLY 算法和自洽的耗散蛙跳格式发展了一种更为稳定的算法, 称为 TM(targeted mollified impulse) 算法^[85-86]. 层算法采用 B 样条 MOLLY 算法, 内层算法采用自洽的耗散蛙跳格式, 即以 $\mathbf{r}^+(0)$ 和 $\dot{\mathbf{r}}(0)$ 为初始状态, 在 Δt 的时间间隔内以时间步长 δt 积分如下控制方程

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{r}} &= \mathbf{v} \\ \dot{\mathbf{v}} &= \frac{1}{m} (\mathbf{F}^{\text{fast}}(\mathbf{r}) + \mathbf{F}^{\text{R}}(\mathbf{r}) + \mathbf{F}^{\text{D}}(\mathbf{r}))\end{aligned}\quad (44)$$

得到 $\mathbf{r}^-(\Delta t)$ 和 $\dot{\mathbf{r}}(\Delta t)$, 式中 $\mathbf{F}^{\text{R}}(\mathbf{r})$ 和 $\mathbf{F}^{\text{D}}(\mathbf{r})$ 为随机力和耗散力, 它们由下面的式子得到

$$\begin{aligned}\mathbf{F}^{\text{D}}(\mathbf{r}_{ji}, \mathbf{v}_{ji}) &= -\gamma \omega^{\text{D}}(\mathbf{r}_{ji}) (\mathbf{v}_{ji} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ji}) \hat{\mathbf{r}}_{ji} \\ \mathbf{F}^{\text{R}}(\mathbf{r}_{ji}) &= \sigma \omega^{\text{R}}(\mathbf{r}_{ji}) \xi_{ji} \delta t^{-1/2} \hat{\mathbf{r}}_{ji}\end{aligned}\quad (45)$$

式中, $\mathbf{r}_{ji} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$ 和 $\mathbf{v}_{ji} = \mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i$; $\hat{\mathbf{r}}_{ji} = \mathbf{r}_{ji}/r_{ji}$ 和 $r_{ji} = |\mathbf{r}_{ji}|$; γ 和 σ 为相应力的幅值; $\omega^{\text{D}}(\mathbf{r}_{ji})$ 和 $\omega^{\text{R}}(\mathbf{r}_{ji})$ 为权重函数.

在多时间尺度计算思想下发展起来的所谓“长时间”分子动力学方法在某种程度上加速了分子动力学模拟的过程, 但相关的改进并未达到预期的效果, 即: 无法弥合可模拟的时间尺度和实际过程时间尺度间的巨大差距. 此外, 一些核心问题并未得到有效的解决: (1) 对系统进行等温或等压弛豫, 系统内部的特征弛豫时间 τ 将会发生变化, 其标度存在着很大的困难, 这导致未标度下所计算的加载“应变速率”往往与实际加载过程的应变速率不可比拟. (2) 计算模拟中, 近 90% 的计算量花费在原子/分子高频率热振动过程的模拟上, 这些热振动的过程并不具有实际意义, 但往往影响着材料的宏观变形过程, 这一限制在很大程度上阻碍了关于具有时间概念, 而无需计及具体热振动过程的分子模拟理论的发展. (3) 尽管计及原子/分子高频率热振动的运动过程可以视为原子/分子的实际运动轨迹, 但由于高频率热振动这一快变部分很难从运动过程中平滑过滤掉, 原子/分子的慢运动过程很难被分离出来, 而快慢运动的解耦很可能是实现真正意义上的多时间尺度模拟的突破口, 这或许需要很长一段时间的探索和努力^[87-88].

4 结束语

微纳米材料的力学行为是纳米技术、生物技术和信息技术的共同核心基础问题之一, 因此日益引起研究者的关注. 由于微纳米尺度材料和结构的响应通常取决于从微观、细观到宏观多个空间、时间尺度上不同物理过程非线性耦合演化的结果, 大尺度上的一些重要行为对于小尺度上的某些细节可能具有敏感的相关性, 因此不能分别计算不同尺度上的运动, 也不能对小尺度的效应作简单的平均化处理, 发展有效的耦合多尺度模拟方法可能是唯一出路.

近年来, 适合微纳米材料的协同多空间尺度的模拟方法有了较大的发展, 研究者先后提出了如 MAAD、BDM、QC、MST/CST 等很多新方法. 这些方法或在微观上依赖于 MD 方法, 适合于极高应变速率下材料行为的模拟; 或依赖于统计热力

学的平衡态判据，适合于准静态加载下材料行为的模拟。然而，由于目前尚缺乏一个公认的基本理论框架，所以就没有一个基本准则对这些多尺度方法的科学性和合理性进行有效的验证和比较。大多数研究者仍采用典型算例的 MD 模拟或实验数据来验证多尺度模拟结果的可靠性，但 MD 模拟的计算规模有限，而纳米尺度的实验方法很难得到局部的变形细节，因此不能分别在“大”与“精”等方面对多尺度方法进行验证。另一方面，与微纳米尺度的协同多空间尺度的模拟方法相比，协同多时间尺度的模拟方法的发展明显不足，特别是适合于中等应变速率($10^{-3} \sim 10^5$ /s)下微纳米材料力学行为的模拟方法依然缺乏，还需要很多突破性的研究工作。特别是，对于某些时/空尺度强耦合的问题，如冲击载荷下纳米材料的力学行为(冲击起爆、激光冲击)、裂纹的动态扩展等等，仍需要我们发展时/空间多尺度耦合算法。

参 考 文 献

- 1 Spearing S M. Materials issues in MEMS. *Acta Materialia*, 2000, 47(1): 179–196
- 2 Leach A R. Molecular Modeling Principles and Applications, 2nd edition. New Jersey: Prentice Hall, 2001
- 3 Tadmor E B, Phillips R, Ortiz M. Hierarchical modeling in the mechanics of materials. *International Journal of Solids and Structures*, 2000, 27: 379–389
- 4 Rudd R E, Broughton J Q. Concurrent coupling of length scales in solid state systems. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 2000, 217(1): 251–254
- 5 Clementi E, Reddaway S F. Solving scientific problems on multiprocessors. *Phil. Trans. of the Royal Society of London A*, 1988, 326 (1591): 445–470
- 6 Ronald E M, Tadmor E B. A unified framework and performance benchmark of fourteen multi-scale atomistic/continuum coupling methods. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 2009, 17: 053001.
- 7 Kohlhoff S, Gumbach P, Fischmeister H F. Crack-propagation in BCC crystals studied with a combined finite-element and atomistic model. *Philosophical Magazine A*, 1991, 64(4): 851–878
- 8 Gumbach P. An atomistic study of brittle fracture: towards explicit failure criteria from atomistic modeling. *Journal of Materials Research*, 1995, 10(11): 2897–2907
- 9 Kroner E. Elasticity theory of materials with long range cohesive forces. *International Journal of Solids and Structures*, 1967, 3: 731–742
- 10 Abraham F F, Broughton J Q, Bernstein N, et al. E. Spanning the length scales in dynamic simulation. *Computers in Physics*, 1998, 12: 538–546
- 11 Broughton J Q, Abraham F F, Bernstein N, et al. Concurrent coupling of length scales: methodology and applications. *Physical Review B*, 1999, 60(4): 2391–2403
- 12 Landau D P. Handbook of Materials Modeling. New York: Springer, 2004. 2663
- 13 Curtin W A, Miller R E. Atomistic/continuum coupling in computational materials science Modelling. *Simul. Mater. Sci. Eng.*, 2003, 11: R33–R68
- 14 Abraham F F, Broughton J Q, Bernstein N, et al. Spanning the continuum to quantum length scales in a dynamic simulation of brittle fracture. *Europhysics Letters*, 1998, 44(6): 783–787
- 15 Tan H L, Yang W. Atomistic/continuum simulation of interfacial fracture part I: atomistic simulation. *Acta Mechanica Sinica*, 1994, 10(2): 150–161
- 16 Tan H L, Yang W. Atomistic/continuum simulation of interfacial fracture part II: atomistic/dislocation/continuum simulation. *Mechanica Sinica*, 1994, 10(3): 237–249
- 17 Parameswaran V R, Urabe N, Weertman J. Dislocation mobility in aluminum. *Journal of Applied Physics*, 1972, 43(7): 2982–2986
- 18 Wagner G J, Liu W K. Coupling of atomistic and continuum simulations using a bridging scale decomposition. *Journal of Computational Physics*, 2003, 190: 249–274
- 19 Park H S, Karpov E G, Liu W K. A temperature equation for coupled atomistic/continuum simulations. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering: Special Issue on Multi-scale Nano Mechanics and Materials*, 2004
- 20 Kadokawa H, Liu W K. Bridging multi-scale method for localization problems. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 2004, 193: 3267–3302
- 21 Liu W K, Karpov E G, Park H S. Nano Mechanics and Materials: Theory, Multi-scale Methods and Applications. New York: Wiley, 2007
- 22 Karpov E G, Wagner G J, Liu W K. A Green's function approach to deriving non-reflecting boundary conditions in molecular dynamics simulation. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 2005, 62: 1250–1262
- 23 Liu W K, Park H S, et al. Bridging scale methods for nanomechanics and materials. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 2006, 195: 1407–1421
- 24 Tang S Q, Hou T Y, Liu W K. A mathematical framework of the bridging scale method. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 2006, 65: 1688–1713
- 25 Qian D, Wagner G J, Liu W K. A multi-scale projection method for the analysis of carbon nano-tubes. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 2004, 93(17–20): 1603–1632
- 26 Tang S Q. A finite difference approach with velocity interfacial conditions for multiscale computations of crystalline solids. *Journal of Computational Physics*, 2008, 227: 4038–4062
- 27 Li X T, E W N. Multiscale modeling of the dynamics of solids at finite temperature. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2005, 53: 1650–1685
- 28 Xiao S P, Belytschko T. A bridging domain method for coupling continua with molecular dynamics. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 2004, 193: 1645–1669
- 29 Xiao S P, Belytschko T. Coupling methods for continuum model with molecular model. *International Journal for Multi. Comput. Engr.*, 2003, 1: 1–12
- 30 Belytschko T, Organ D, Kronegauz Y. A coupled finite element-element-free Galerkin method. *Comput. Mech.*, 1995, 17: 186–195
- 31 Shilkrot L E, Miller R E, Curtin W A. Coupled atomistic and discrete dislocation plasticity. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 89: 025501

- 32 Shilkrot L E, Miller R E, Curtin W A. A coupled atomistic/continuum model of defects in solids. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2002, 50:2085
- 33 Shilkrot L E, Miller R E, Curtin W A. Multi-scale plasticity modeling: Coupled atomistic and discrete dislocation mechanics. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2004, 52:755
- 34 Giessen E, Needleman A. Discrete dislocation plasticity: a simple planar model. *Modeling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 1995, 3(5): 689–735
- 35 Shiari B, Miller R E, Curtin W A. Coupled atomistic/discrete dislocation simulations of nano-indentation at finite temperature. *Journal of Engineering Materials and Technology*, 2005, 127(4): 358–368
- 36 Rudd R E, Broughton J Q. Course-grained molecular dynamics and the atomic limit of finite elements. *Physical Review B*, 1998, 58: 5893–5896
- 37 Rudd R E, Broughton J Q. Course-grained molecular dynamics: Nonlinear finite elements and finite temperature. *Physical Review B*, 2005, 72: 144104
- 38 Tadmor E B, Ortiz M, Phillips R. Quasi-continuum analysis of defects in solids. *Philosophical Magazine A*, 1996, 73: 1529–1563
- 39 Tadmor E B, Phillips R, Ortiz M. Mixed atomistic and continuum models of deformation in solids. *Langmuir*, 1996, 12(19): 4529–4534
- 40 Knap J, Ortiz M. An analysis of the quasi-continuum method. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2001, 49(9): 1899–1923
- 41 Miller R E, Tadmor E B. The quasi-continuum method: Overview, applications and current directions. *Journal of Computer-Aided Materials Design*, 2002, 9(3): 203–239
- 42 Tadmor E B, Miller R, Phillips R, et al. Nano-indentation and incipient plasticity. *Journal of Materials Research*, 1999, 14(6): 233–2250
- 43 Picu P C. Atomistic-continuum simulation of nano-indentation in molybdenum. *Journal of Computer-Aided Material Design*, 2000, 7: 77
- 44 Shenoy V, Miller R, Tadmor E B. An adaptive finite element approach to atomic-scale mechanics: The quasi-continuum method. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2002, 47: 611
- 45 Shenoy V, Miller R, Tadmor E B. Quasi-continuum models of interfacial structure and deformation. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, 80: 742
- 46 Miller R, Tadmor E B, Phillips R, et al. Quasi-continuum simulation of fracture at the atomic scale. *Modeling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 1998, 6(5): 607–638
- 47 Hai S, Tadmor E B. Deformation twinning at aluminum crack tips. *Acta Materialia*, 2003, 51(1): 117–131
- 48 Rodney D, Phillips R. Structure and strength of dislocation junctions: An atomic level analysis. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 82: 1704–1707
- 49 Shenoy V. Quasi-continuum models of atomic-scale Mechanics: [PhD Thesis]. Providence: Brown University, 1999
- 50 Shenoy V, Phillips R. Finite temperature quasi-continuum methods. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1999, 538: 465–471
- 51 Dupuy L, Tadmor E, Miller R, et al. Finite-temperature quasi-continuum: molecular dynamics without all the atoms. *Physical Review Letters*, 2005, 95(6): 060202
- 52 Zhang P, Huang Y, Gao H, et al. Fracture nucleation in single-wall carbon nano-tubes under tension: a continuum analysis incorporating inter-atomic potentials. *Journal of Applied Mechanics*, 2002, 69(7): 454–458
- 53 Zhang P, Jiang H, Huang Y, et al. An atomistic-based continuum theory for carbon nano-tubes: analysis of fracture nucleation. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2004, 52(5): 977–998
- 54 Zhang P, Huang Y, Geubelle P, et al. The elastic modulus of single-wall carbon nano-tubes: a continuum analysis incorporating inter-atomic potentials. *International Journal of Solids and Structures*, 2002, 39(13–14): 3893–3906
- 55 Liu B, Huang Y, Jiang H, et al. The atomic-scale finite element method. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 2004, 193(17–20): 1849–1864
- 56 Shi M X, Li Q M, Liu B, et al. Atomic-scale finite element analysis of vibration mode transformation in carbon nanorings and single-walled carbon nano-tubes. *International Journal of Solids and Structures*, 2009, 46: 4342–4360
- 57 Wang H Y, Hu M, Bai Y L, et al. Molecular Statistical Thermodynamics—a fast converging method to calculate quasi-static deformation of materials at finite temperature. International Symposium on Multi-scale Simulation, Hong Kong. Dec. 10–15, 2005
- 58 Hu M, Wang H Y, Bai Y L, et al. Cluster Statistical Thermodynamics-to Efficiently Calculate Quasi-static Deformation at Finite Temperature Based on Molecular Potential, IUTAM Symposium on Mechanical Behavior and Micro-Mechanics of Nano-structured Materials. Bai Y L, Zheng Q S, Wei Y G. New York: Springer, 2007. 163–170
- 59 Wang H Y, Hu M, Xia M F, et al. Molecular/cluster statistical thermodynamics methods to simulate quasi-static deformations at finite temperature. *Internal Journal of Solids and Structures*, 2008, 45: 3918–3933
- 60 Wang J, Xiao P, Zhou M, et al. Wurtzite-to-tetragonal structure phase transformation and size effect in ZnO nano-rods. *Journal of Applied Physics*, 2010, 107: 023512
- 61 Xiao P, Wang J, Ke F J, et al. Application of molecular statistical thermodynamics to uni-axial tension of ZnO nano-rods. In: XXII ICTAM, 25–29 August 2008, Adelaide, Australia
- 62 谭浩, 汪海英, 白以龙. 自适应的二维集团统计热力学模拟. 中国力学学会学术大会, 2009
- 63 Ryckaert J P, Ciccotti G, Berendsen H. Numerical integration of the Cartesian equations of motion of a system with constraints: Molecular dynamics of n-alkanes. *Journal of Computational Physics*, 1977, 23: 327
- 64 Andersen H C. Rattle: a “velocity” version of the Shake algorithm for molecular dynamics calculations. *Journal of Computational Physics*, 1983, 52: 24
- 65 Lee S H, Palmo K, Krimm S. Wiggle: a new constrained molecular dynamics algorithm in Cartesian coordinates. *Journal of Computational Physics*, 2005, 210(1): 171–182
- 66 Chun H M, Padilla C E, Chin D N, et al. MBO(N)D: A multi-body method for long-time molecular dynamics. *Journal of Computational Chemistry*, 2000, 21(3): 159–184
- 67 Waisman H, Fish J. A space-time multilevel method for molecular dynamics simulations. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 2006, 195(44–47): 6542–6559
- 68 Streett W B, Tildesley D J, Saville G. Multiple time-step methods in molecular dynamics. *Molecular Physics*, 1978, 35(3): 639–648

- 69 Tuckerman M, Berne B J, Martyna G J. Reversible multiple time scale molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 1992, 97(3): 1990–2001
- 70 Stuart S J, Zhou R, Berne B J. Molecular dynamics with multiple time scales: The selection of efficient reference system propagators. *The Journal of Chemical Physics*, 1996, 105(4): 1426
- 71 Izaguirre J A. Longer time steps for molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 1999, 110(20): 9853
- 72 Li X, Yang W. Multiple time step molecular dynamics simulation for interaction between dislocations and grain boundaries. *Acta Mechanica Sinica*, 2005, 21(4): 371–379
- 73 张田忠, 郭万林. 分子动力学模拟的冷冻原子法. 力学学报, 2003, 35(4): 419–424
- 74 Nakano A. A space-time-ensemble parallel nudged elastic band algorithm for molecular kinetics simulation. *Computer Physics Communications*, 2008, 178(4): 280–289
- 75 Schlick T, Barth E, Mandziuk M. Biomolecular dynamics at long time steps: Bridging the timescale gap between simulation and experimentation. *Annual Review of Biophysics and Bio-molecular Structure*, 1997, 26(1): 181–222
- 76 Sorensen M R, Voter A F. Temperature-accelerated dynamics for simulation of infrequent events. *The Journal of Chemical Physics*, 2000, 112: 9599
- 77 Nakano A. Pathfinder: a parallel search algorithm for concerted atomistic events. *Computer Physics Communications* 2007, 176(4): 292–299
- 78 Sheppard D, Terrell R, Henkelman G. Optimization methods for finding minimum energy paths. *The Journal of Chemical Physics*, 2008, 128: 134106
- 79 Grubmüller H, Heller H, Windemuth A, et al. Generalized Verlet algorithm for efficient molecular dynamics simulations with long-range interactions. *Molecular Simulation*, 1991, 6: 121–142
- 80 Barth E, Schlick T. Overcoming stability limitations in bio-molecular dynamics I, Combining force splitting via extrapolation with Langevin dynamics in LN. *J. Chem. Phys.*, 1998, 109(5): 1617–1632
- 81 Archilla B G, Sanz-Serna J M, Skeel R D. Long-time-step methods for oscillatory differential equations. *SIAM Journal of Scientific Computing*, 1998, 20: 930–963
- 82 Ma Q. Novel multi-scale algorithms for molecular dynamics. [Dissertation]. University of Notre Dame, 2003
- 83 Bishop T C, Skeel R D, Schulten K. Difficulties with multiple time stepping and fast multi-pole algorithm in molecular dynamics. *Journal of Computational Chemistry*, 1997, 18(14): 1785–1791
- 84 Ma Q, Izaguirre J A, Skeel R D. Verlet-I/R-respa/Impulse is limited by nonlinear instabilities. *SIAM journal on scientific computing*, 2003, 24(6): 1951–1973
- 85 Ma Q, Izaguirre J A. Long time step molecular dynamics using targeted Langevin stabilization, In Proceedings of the ACM Symposium on Applied Computing, pages 178–182, Melbourne, Florida, March 2003, ACM Press.
- 86 Ma Q, Izaguirre J A. Targeted mollified impulse: a multi-scale stochastic integrator for long molecular dynamics simulations. *Multi-scale Modeling and Simulation*, 2004, 2: 1–21

THE ADVANCE OF MULTI-SCALE SIMULATION METHOD FOR MATERIALS AT NANO/MICROMETER SCALE^{*}

TAN Hao^{1,2} ZHENG Zhijun³ WANG Haiying^{1,†} XIA Mengfen⁴ KE Fujiu⁵

¹ State Key Laboratory of Non-linear Mechanics (LNM), Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences,
Beijing 100190, China

² Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

³ CAS Key Laboratory of Mechanical Behavior and Design of Materials, University of
Science and Technology of China, Hefei 230027, China

⁴ Physics School of Peking University, Beijing 100871, China

⁵ School of Physics and Nuclear Energy Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China

Abstract The mechanical behavior of solid materials at nano/micrometer scale is increasingly concerned by researchers. Material properties are determined by the nonlinear coupling of different physical processes at micro-, meso- and macro-scales. Hence, the development of multi-scale simulation methods for nano/micro scale materials has been a hot topic of research. This paper reviews the advances of concurrent methods for multi-spatial scales and multi-temporal scales in recent years. The basic ideas, applications and disadvantages of these methods are introduced. The development, trend of multi-scale simulation methods are also given.

Keywords materials at nano/micrometer scale, multi-scale coupling, concurrent methods for multiple spatial scales, concurrent methods for multiple temporal scales

* The project supported by the National Natural Science Foundation of China (10932011, 10772181, 10732090, 10772012, 10721202), the National Basic Research Program of China (2007CB814803)

† E-mail: why@lnm.imeh.ac.cn