



## 论文

## 分子动力学的格波理论

汤奇恒\*, 王自强

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

\* E-mail: qhtang@lnm.imech.ac.cn

收稿日期: 2010-05-14; 接受日期: 2010-08-20

国家自然科学基金(批准号: 10721202, 10872197)和中国科学院基金(编号: KJCX2-YW-M04)资助项目

**摘要** 应用固体物理学和固体力学的理论, 建立了分子动力学的格波理论. 该理论将符合周期性几何结构的三维晶体看作代表性体元, 研究三维晶体在有限温度下的本构响应. 基于周期边界条件, 建立三维晶格振动的特征方程, 求得三维晶体固有频率, 进而得到各个原子动力学方程的解析解. 在此基础上求得有限温度下, 三维晶体的热应力. 该理论有效地克服了经典分子动力学在时间尺度和空间尺度上的困难.

**关键词** 格波理论, 固有频率, 本构响应, 热应力

**PACS:** 62.20.-x, 65.40.De, 61.50.-f, 81.40.Jj

## 1 引言

纳米材料和器件的蓬勃发展和微机电系统及微电子元件的微型化趋势, 将材料科学和力学带入了微纳米尺度领域. 随着纳米器件、集成微机电系统、材料的微结构设计、表面精细涂层、生物材料和医学器械等纳米技术的飞速发展, 构件和元件的尺寸越来越小, 薄膜涂层越来越精细. 这些纳微米器件和系统的设计, 需要深入了解材料和元件在纳-微米尺度上的物理和力学性能.

在纳米尺度上, 经典的连续介质力学面临难以克服的困难. 工程材料在纳-微米尺度下都是由离散的原子和分子所组成的. 经典的连续介质的方法与离散粒子的动力学方法大相径庭. 在这种背景下, 分子动力学方法和 Monte Carlo(MC)方法在材料科学和力学的计算中得到了广泛应用.

(i) 这两种方法能捕捉有限温度下离散粒子热运动的特征. 但是分子动力学方法存在三个难以克

服的困难: 模拟的内禀时间尺度是飞秒, 只能模拟  $10^6 \text{ s}^{-1}$  或更高的应变率, 远远超出材料和元件实际承受的应变率. 模拟完成的时间通常在纳秒量级, 远远小于材料和元件受载的时间.

(ii) 模拟的空间尺度远远小于实际的纳米器件和 MEMS 器件的尺度.

(iii) 分子动力学采用的势函数是经验或半经验的, 缺乏可靠的理论依据.

近 20 年来, 为了克服上述困难, 提出了很多方法, 试图将连续介质力学与分子动力学以及量子力学结合起来, 其中比较流行的方法如下.

## i) FEAt 模型

Kohlhoff 和 Gumbsch 等人<sup>[1]</sup>提出了 FEAt 模型将有限元和分子动力学耦合起来. 在交叠区采用非局部弹性理论, 将晶格区和连续介质区联系起来.

Tan 和 Yang<sup>[2]</sup>提出了一种交叠区力的传递方法, 使位错能够穿过交叠区.

引用格式: 汤奇恒, 王自强. 分子动力学的格波理论. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2011, 41: 214-220

Tang Q H, Wang T C. Lattice wave theory of molecular dynamics (in Chinese). Sci Sin Phys Mech Astron, 2011, 41: 214-220, doi: 10.1360/132010-498

ii) 准连续介质力学方法

Tadmor 和 Phillips 等人<sup>[3]</sup>提出 Quasicontinuum (QC)方法, 建立了将小集团分子约化为代表性体元的新概念.

iii) CADD 方法

Shilkrot 和 Miller 等人<sup>[4]</sup>提出了一种将分子动力学和离散位错塑性相耦合的方法(Coupled Atomistic and Discrete Dislocation Plasticity).

iv) 基于原子交互作用势的连续介质理论

Zhang 等人<sup>[5]</sup>提出了一种基于原子交互作用势的连续介质理论, 该理论的核心内容是将代表体元内原子交互作用势等价于连续体的应变能, 进而得到刻划原子交互作用的本构关系.

v) 宏观-原子-第一原理耦合方法

Abraham 和 Broughton 等人<sup>[6]</sup>提出了一种耦合宏观-原子-第一原理的计算方法, 也就是将紧束缚方法、分子动力学方法和有限元法结合起来, 耦合求解.

以上几种方法各有特点, 但是迄今为止, 还没有一种方法得到普遍的公认. QC 方法发展得比较成熟, 得到了广泛的应用, 但是 QC 方法只能处理绝对零度的准静态问题.

## 2 基本原理

本文将固体物理学与固体力学结合起来, 基于格波理论和原子间的交互作用势, 建立了分子动力学的格波理论. 该理论以解析分析为主线, 有效地克服了经典分子动力学在时间尺度和空间尺度上的困难.

### 2.1 三维晶格振动的特征方程

将三维立方晶体或其他符合周期性几何的三维晶体看作代表性体元, 以此研究三维晶体在有限温度下的本构响应. 首先建立三维晶格振动的特征方程, 也就是三维晶体固有频率 $\omega$ 与波矢 $q$ 之间的色散关系. 基于周期边界条件, 求得三维晶体固有频率. 进而得到各个原子动力学方程的解析解. 在此基础上求得有限温度下, 三维晶体的热应力.

晶体中的格点表示晶格变形后原子的平衡位置. 晶格振动是指原子在格点附近的热运动. 分子动力学将原子看作是遵循牛顿力学的粒子. 原子的热振动是一种典型的高频小幅振动, 其频率在 $10^8 \sim 10^{14} \text{ s}^{-1}$ .

处理小幅振动一般都采用简谐近似. 对于每一个固有频率, 对应着一种三维晶格的振动模态. 在简正坐标系中对应着一个简谐振子.

对于周期性边界条件, 波矢 $q$ 可表示为

$$q = \frac{k_1}{N_1}b_1 + \frac{k_2}{N_2}b_2 + \frac{k_3}{N_3}b_3, \quad (1)$$

式中 $b_1, b_2, b_3$ 为晶格的倒矢量,  $N_1, N_2, N_3$ 为沿三个基矢方向的原胞数.  $k_1, k_2, k_3$ 是整数:

$$1 \leq k_1 \leq N_1, \quad 1 \leq k_2 \leq N_2, \quad 1 \leq k_3 \leq N_3. \quad (2)$$

对于非周期的边界条件,  $k_1, k_2, k_3$ 可以是非整数.

对于三维晶格, 局部坐标的原点设在原胞 $k=0$ 的格点上, 考察处在局部坐标格点 $k$ 的原子动力学方程, 我们有

$$m_k \ddot{u}_k(\mathbf{R}_n) = \sum_{j \in \Omega_k} \left\{ \frac{f(r_{kj})}{r_{kj}} (\mathbf{u}_j - \mathbf{u}_k) + \left[ f'(r_{kj}) - \frac{f(r_{kj})}{r_{kj}} \right] \mathbf{e}_{kj} [\mathbf{e}_{kj} \cdot (\mathbf{u}_j - \mathbf{u}_k)] \right\}, \quad (3)$$

式中原子间的交互作用势用对势来表示,  $\Omega_k$ 是对原子 $k$ 有交互作用的影响区,  $k=0, 1, 2, \dots$ 是原胞内原子的编号,  $j=1, 2, 3, \dots$ 是影响区内的原子编号.  $\mathbf{R}_n$ 是原胞原点的空间位置矢量.  $r_{kj}$ 是原子 $k$ 与原子 $j$ 之间的矢径, 由原子 $k$ 指向原子 $j$ .  $\mathbf{e}_{kj}$ 是矢径 $r_{kj}$ 上的单位矢量.

格波解可以表示为

$$\mathbf{u}_j = \mathbf{A}_j e^{i(\omega t - (\mathbf{R}_n + \mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{q})}, \quad (4)$$

式中 $\mathbf{r}_j$ 是影响区内, 第 $j$ 号原子在局部坐标系中的位置矢量. 由(4)式得

$$\mathbf{u}_j - \mathbf{u}_k = e^{i(\omega t - \mathbf{R}_n \cdot \mathbf{q})} [\mathbf{A}_j e^{i\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{q}} - \mathbf{A}_k e^{i\mathbf{r}_k \cdot \mathbf{q}}], \quad (5)$$

代入(3)式, 抽出公共因子 $e^{i(\omega t - (\mathbf{R}_n + \mathbf{r}_k) \cdot \mathbf{q})}$ , 得

$$-m_k \omega^2 \mathbf{A}_k = \sum_{j \in \Omega_k} \left\{ \frac{f(r_{kj})}{r_{kj}} [\mathbf{A}_j e^{i(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k) \cdot \mathbf{q}} - \mathbf{A}_k] + \left[ f'(r_{kj}) - \frac{f(r_{kj})}{r_{kj}} \right] \times \mathbf{e}_{kj} [(\mathbf{A}_j e^{i(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k) \cdot \mathbf{q}} - \mathbf{A}_k) \cdot \mathbf{e}_{kj}] \right\}. \quad (6)$$

如果三维晶格是由全同原子组成的, 那么有

$$\mathbf{A}_j = \mathbf{A}_k = \mathbf{A}, \quad k=0, \quad \mathbf{r}_k = \mathbf{r}_0 = 0.$$

方程(6)变为

$$-m\omega^2 \mathbf{A} = \sum_{j \in \Omega_0} \left\{ \frac{f(r_j)}{r_j} [\mathbf{e}^{-i\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{q}} - 1] \mathbf{A} + \left[ f'(r_j) - \frac{f(r_j)}{r_j} \right] \mathbf{e}_j [\mathbf{e}^{-i\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{q}} - 1] (\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{A}) \right\}. \quad (7)$$

方程(7)就是全同原子组成的三维晶格的特征方程.

### 2.2 二维晶格的固有频率

为了更加直观的说明固有频率的求解方法, 我们考察图 1 所示的二维晶格. 这个二维晶格可以看作是均匀变形后, 三维简单立方晶格的一个剖面.

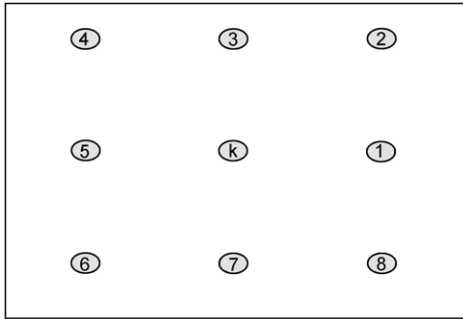


图 1 原子构型图

在图 1 中我们只考虑了近邻 ( $j = 1, 3, 5, 7$ ) 和次近邻 ( $j = 2, 4, 6, 8$ ).

方程(7)变为

$$-m\omega^2 \mathbf{A} = \sum_{j=1}^8 \left\{ \frac{f(r_j)}{r_j} [\mathbf{e}^{-i\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{q}} - 1] \mathbf{A} + \left[ f'(r_j) - \frac{f(r_j)}{r_j} \right] \mathbf{e}_j [\mathbf{e}^{-i\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{q}} - 1] (\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{A}) \right\}, \quad (8)$$

注意到  $\mathbf{r}_{j+4} = -\mathbf{r}_j (j = 1, 2, 3, 4)$ , 上式变为

$$-m\omega^2 \mathbf{A} = \sum_{j=1}^4 2 \frac{f(r_j)}{r_j} [\cos \theta_j - 1] \mathbf{A} + 2 \left[ f'(r_j) - \frac{f(r_j)}{r_j} \right] \mathbf{e}_j [\cos \theta_j - 1] (\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{A}), \quad (9)$$

式中

$$\theta_j = \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{q}, \quad \mathbf{A} = A_1 \mathbf{i}_x + A_2 \mathbf{i}_y, \quad \mathbf{e}_j = \cos \alpha_j \mathbf{i}_x + \sin \alpha_j \mathbf{i}_y.$$

方程(9)写成

$$\begin{cases} (a_{11} - m\omega^2)A_1 + a_{12}A_2 = 0, \\ a_{21}A_1 + (a_{22} - m\omega^2)A_2 = 0, \end{cases} \quad (10)$$

式中

$$\begin{aligned} a_{11} &= \sum_{j=1}^4 4 \sin^2 \frac{\theta_j}{2} \left[ f'(r_j) \cos^2 \alpha_j + \frac{f(r_j)}{r_j} \sin^2 \alpha_j \right], \\ a_{12} &= a_{21} \sum_{j=1}^4 4 \sin^2 \frac{\theta_j}{2} \left[ f'(r_j) - \frac{f(r_j)}{r_j} \right] \cos \alpha_j \sin \alpha_j, \\ a_{22} &= \sum_{j=1}^4 4 \sin^2 \frac{\theta_j}{2} \left[ f'(r_j) \sin^2 \alpha_j + \frac{f(r_j)}{r_j} \cos^2 \alpha_j \right], \end{aligned} \quad (11)$$

方程(10)有非零解的充要条件是

$$(a_{11} - m\omega^2)(a_{22} - m\omega^2) - a_{12}^2 = 0. \quad (12)$$

方程(12)即是二维晶格振动的特征方程. 由此得到固有频率的表达式:

$$\omega^2 = \frac{a_{11} + a_{22} \pm \sqrt{(a_{11} - a_{22})^2 + 4a_{12}^2}}{2m}. \quad (13)$$

对于二维晶格波矢  $\mathbf{q}$  可表示为

$$\mathbf{q} = \frac{k_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{k_2}{N_2} \mathbf{b}_2. \quad (14)$$

满足周期性边界条件时,  $k_1$  有  $N_1$  个值,  $k_2$  有  $N_2$  个值. 依照(13)式我们可以得  $2N_1 \times N_2$  个固有频率.

### 2.3 二维晶格的本构响应

有了二维晶格的全部固有频率, 每个原子的动力学方程解可以写成

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{A}_{\mathbf{q}} e^{i(\omega_{\mathbf{q}} t - \mathbf{R} \cdot \mathbf{q})}, \quad (15)$$

式中  $\mathbf{R}$  是该原子在空间坐标系中的位置矢量.

速度为

$$\mathbf{V}(\mathbf{R}) = i \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} \mathbf{A}_{\mathbf{q}} e^{i(\omega_{\mathbf{q}} t - \mathbf{R} \cdot \mathbf{q})}. \quad (16)$$

速度的共轭为

$$\mathbf{V}^*(\mathbf{R}) = -i \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} \mathbf{A}_{\mathbf{q}} e^{-i(\omega_{\mathbf{q}} t - \mathbf{R} \cdot \mathbf{q})}.$$

由此得到

$$\mathbf{V}_{\alpha} \mathbf{V}_{\alpha}^* = \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \omega_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}'} \mathbf{A}_{\mathbf{q}\alpha} \mathbf{A}_{\mathbf{q}'\alpha} e^{i(\omega_{\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{q}'})t} e^{i\mathbf{R} \cdot (\mathbf{q}' - \mathbf{q})}, \quad (17)$$

二维晶格的动能为

$$\frac{m}{2} \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{V}_{\alpha} \mathbf{V}_{\alpha}^* = \frac{m}{2} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \omega_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}'} \mathbf{A}_{\mathbf{q}\alpha} \mathbf{A}_{\mathbf{q}'\alpha} e^{i(\omega_{\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{q}'})t} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{R} \cdot (\mathbf{q}' - \mathbf{q})}. \quad (18)$$

不难证实

$$\sum_R e^{iRS} = \begin{cases} 0, & S \neq 0, \\ N, & S = 0. \end{cases}$$

由此得二维晶格的动能

$$T_{\text{kinetic}} = N \frac{m}{2} \sum_{q, q' = -q} \omega_q \omega_{q'} A_{q\alpha} A_{q'\alpha} e^{i(\omega_q - \omega_{q'})t}.$$

注意到每个波矢  $q$  对应着两个频率  $\omega_q^+, \omega_q^-$ , 所以上述公式展开成

$$\begin{aligned} T_{\text{kinetic}} &= N \frac{m}{2} \sum_q [\omega_q^+ \omega_q^+ A_{q\alpha}^+ A_{q\alpha}^+ \\ &\quad + \omega_q^- \omega_q^- A_{q\alpha}^- A_{q\alpha}^- + \omega_q^+ \omega_q^- A_{q\alpha}^+ A_{q\alpha}^- e^{i(\omega_q^+ - \omega_q^-)t} \\ &\quad + \omega_q^- \omega_q^+ A_{q\alpha}^- A_{q\alpha}^+ e^{i(\omega_q^- - \omega_q^+)t}] \\ &= N \frac{m}{2} \sum_q [\omega_q^+ \omega_q^+ A_{q\alpha}^+ A_{q\alpha}^+ + \omega_q^- \omega_q^- A_{q\alpha}^- A_{q\alpha}^- \\ &\quad + 2\omega_q^+ \omega_q^- A_{q\alpha}^+ A_{q\alpha}^- \cos(\omega_q^+ - \omega_q^-)t]. \end{aligned} \quad (19)$$

对金属 Mo, 采用 Johnson 势函数<sup>[7]</sup>, 它的截断距离是  $1.25a$  ( $a$  是晶格常数). 因此, 在图 1 中, 只有  $j=1, 3, 5, 7$  的原子对  $k$  原子有交互作用. 考虑微小应变, 忽略晶格畸变的影响, 不难证实

$$A_{q1}^+ A_{q1}^- = A_{q2}^+ A_{q2}^- = 0.$$

由此推出

$$T_{\text{kinetic}} = N \frac{m}{2} \sum_q [\omega_q^+ \omega_q^+ A_{q\alpha}^+ A_{q\alpha}^+ + \omega_q^- \omega_q^- A_{q\alpha}^- A_{q\alpha}^-], \quad (20a)$$

$$\bar{T}_{\text{kinetic}} = \frac{m}{2} \sum_q [(\omega_q^+)^2 \cdot C_q^2 + (\omega_q^-)^2 \cdot D_q^2], \quad (20b)$$

式中

$$C_q^2 = (A_{q1}^+)^2 + (A_{q2}^+)^2, \quad D_q^2 = (A_{q1}^-)^2 + (A_{q2}^-)^2.$$

我们知道每个波矢  $q$  对应着两个频率  $\omega_q^+, \omega_q^-$ , 而每个频率对应着一个独立的谐振子. 公式(20b)表明二维晶格的平均动能是所有谐振动能之和而且这个动能是不依赖于时间的. 我们不妨将  $C_q^2 \omega_q^2$  比作  $V_q^2$ , 采用麦克斯韦的分布律:

$$n(V_q) = 4\pi N \left( \frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} \exp\left(-\beta \frac{m}{2} V_q^2\right) V_q^2 dV_q.$$

参照文献[8,9], 三维晶格的应力可表示为

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{\Omega} \left[ -\sum_i m_i V_{i\alpha} V_{i\beta} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} F_{ij\alpha} r_{ij\beta} \right]. \quad (21)$$

式中  $\Omega$  是三维晶格的体积,  $m_i$  和  $V_i$  分别是原子  $i$  的

质量和速度.  $F_{ij}$  是原子  $i$  与原子  $j$  之间的作用力, 下标  $\alpha$  和  $\beta$  是指直角坐标系中的分量. (21)式右边的第 2 项求和对应的是晶格畸变所产生的应力, 而右边的第一项求和对应的是晶格热振动所产生的应力.

### 2.4 计算结果

图 2 给出了金属 Mo 二维晶格固有频率的计算结果. 沿  $x, y$  坐标轴方向, 选取原子数目分别为  $N_1=10^4, N_2=10^4$ , 系统总原子数目为  $10^8$ . 图 2(a)为当波矢量

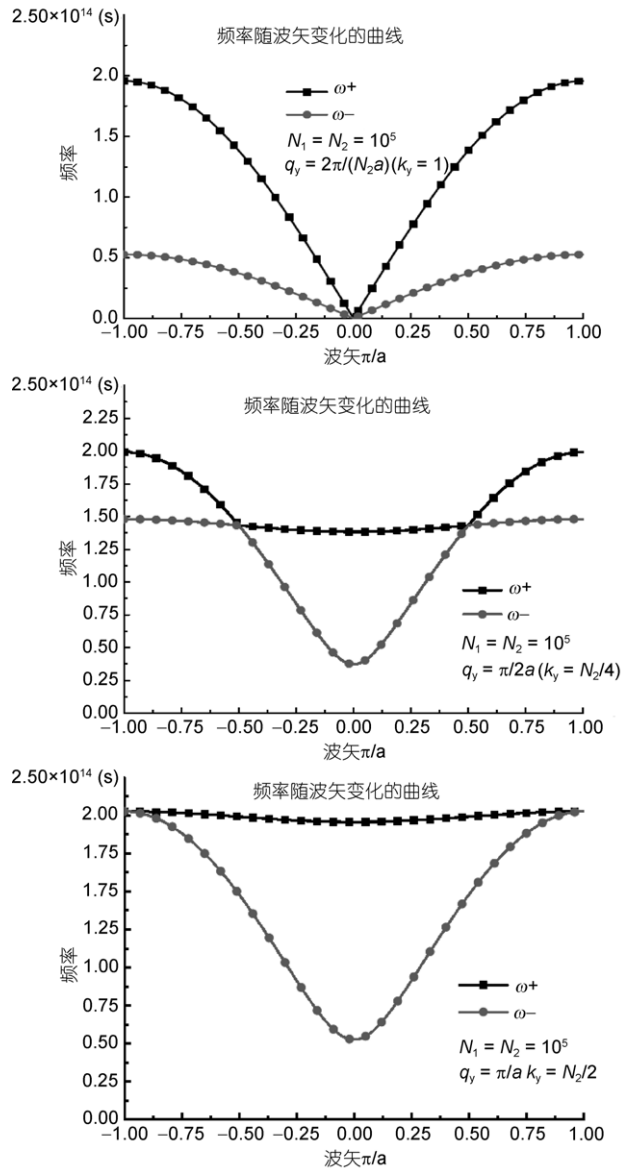


图 2 二维晶格固有频率的计算结果

$q_y = 2\pi/N_2a$ , 格波频率  $\omega$  与波矢  $q_x$  的色散关系; 图 2(b) 为波矢量  $q_y = \pi/2a$ , 格波频率  $\omega$  与波矢  $q_x$  的色散关系; 图 2(c) 为波矢量  $q_y = \pi/a$ , 格波频率  $\omega$  与波矢  $q_x$  的色散关系.

从图 2 可以看出固体的高频达到约  $2.0 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ , 频率关于波矢  $q_x$  或  $q_y$  对称. 这与实验测量得到的格波频率相符<sup>[10]</sup>.

金属 Mo 二维晶格在有限温度下的应力绘在图 3 和 4 上. 图 3 给出的是应力  $\sigma_y$  和应变  $\varepsilon_y$  之间的关系, 应变  $\varepsilon_x$  设置为零. 图 3(a)~(c) 分别为温度取  $T=200$ ,

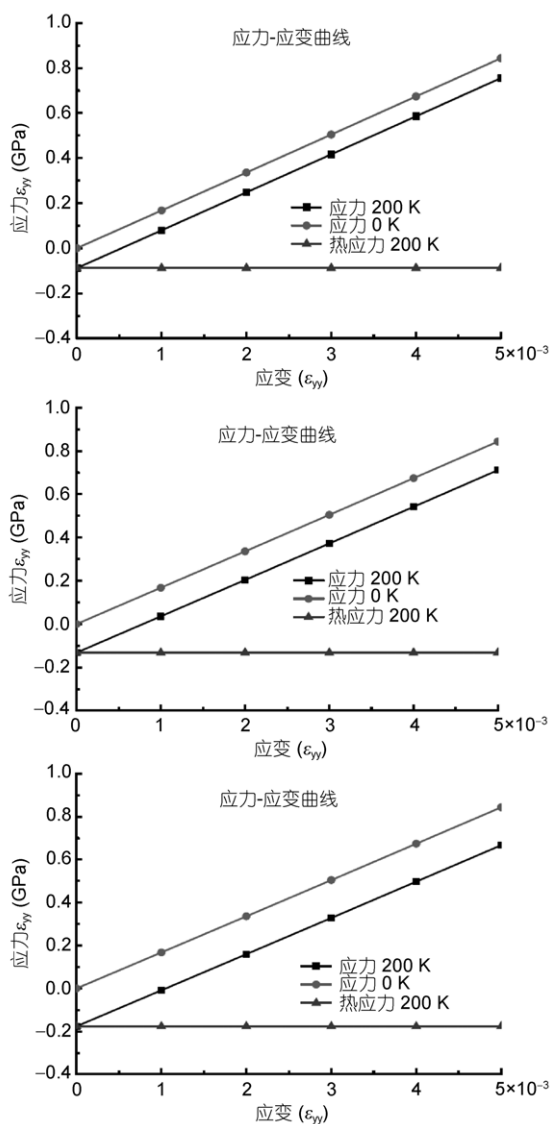


图 3 应力  $\sigma_y$  和  $\varepsilon_y$  之间的关系

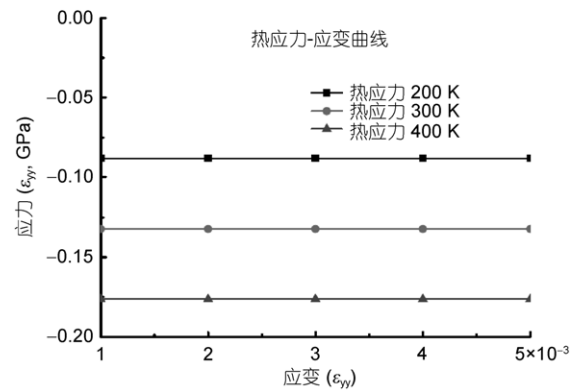


图 4 热应力随温度变化的曲线

300 和 400 K 时应力与应变的曲线关系. 从图 3 中可以看出, 热应力时负值, 这与弹性力学热应力理论<sup>[11]</sup>和分子动力学模拟结果是一致的<sup>[12]</sup>.

而且从图 3 中可以分析得出, 在应变为 0.5% 范围内, 热应力与机械变形应力相比约占 20%, 因此在变形过程中, 热应力应该考虑, 不可忽略.

在简单拉伸过程中, 如果考虑材料的泊松比效果. 材料沿  $y$  方向拉伸的同时, 沿  $x$  方向收缩. 图 4 给出的是应力  $\sigma_x$  和应变  $\varepsilon_y$  之间的关系, 这时应变  $\varepsilon_x = -\nu\varepsilon_y$ . 温度越高, 负的热应力越大.

### 3 晶体热应力的量子理论

#### 3.1 晶体的热振动

晶体的热振动可以看作是  $3N$  个独立谐振子的小幅振动. 每个谐振子的薛定谔波动方程为

$$\frac{1}{2} \left[ -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \omega_i^2 Q_i^2 \right] \phi(Q_i) = E_i \phi(Q_i). \quad (22)$$

根据量子理论, 能量本征值是量子化的

$$E_i = \left( n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i, \quad n_i \text{ 是整数.}$$

方程(22)的解为

$$\phi = \sqrt{\frac{\omega_i}{\hbar}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) H_{n_i}(\xi), \quad (23)$$

其中  $\xi = \sqrt{\frac{\omega_i}{\hbar}} Q_i$ ,  $H_n(\xi)$  是厄米尔多项式.

三维晶体的自由能为

$$F = U + k_B T \sum_{i=1}^{3N} \ln \left[ 2 \sinh \left( \frac{1}{2} \beta \hbar \omega_i \right) \right], \quad (24)$$

式中  $\beta = 1/k_B T$ ,  $k_B$  是波尔兹曼常数,  $\hbar$  是普朗克常数.

式中右边第一项表示原子处于格点位置时, 平衡晶格的能量. 第二项是晶格热振动产生的自由能.

### 3.2 有限温度的本构响应

三维晶体的应力为

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta} &= \frac{\partial V}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} + \sum_i \frac{\hbar}{2\hbar \left( \frac{1}{2} \beta \hbar \omega_i \right)} \cdot \frac{\partial \omega_i}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \\ &= \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} + \sum_i \frac{\bar{E}_i}{\omega_i} \cdot \frac{\partial \omega_i}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}}, \end{aligned} \quad (25)$$

式中  $\bar{E}_i$  是与  $\omega_i$  相对应的谐振子的振动能, (25)式简洁明了, 不含任何待定参数. 一旦代表性体元的三维晶体的固有频率确定下来, 就可以由(25)式求得与应变对应的柯西应力.

但是(25)式包含固有频率  $\omega_i$  对应应变  $\varepsilon_{\alpha\beta}$  导数, 因此, 它对原子间的交互作用的势函数的精度提出了更高的要求.

(9)式表明, 固有频率  $\omega_i$  依赖于  $f(r_i)/r_i$  及  $f'(r_i)$ , 固有频率  $\omega_i$  对应变的导数必然依赖于  $f''(r_i)$  及

$(f(r_i)/r_i)'$ , 而分子动力学的应力计算(21)式只涉及  $F_{ij}$  和  $\omega_i$ , 所以(25)式对原子间交互作用势的表达式提出了更高的精度要求.

## 4 结论与讨论

(i) 本文将固体物理学与固体力学结合起来, 建立了分子动力学的格波理论. 该理论以解析分析为主线, 有效地克服了经典分子动力学在时间尺度和空间尺度上的困难.

(ii) 将符合周期性几何的三维晶体看作代表性体元, 研究三维晶体在有限温度下的本构响应. 基于周期边界条件, 建立三维晶格振动的特征方程, 求得三维晶体固有频率, 进而得到各个原子动力学方程的解析解. 在此基础上求得有限温度下, 三维晶体的热应力.

(iii) 本构元符合周期边界条件的基本要求, 因为本构元相对的两个侧面的应力是相等的.

(iv) 晶体热应力的量子理论对有限温度的本构响应提供了更为简洁的公式. 但是公式中包含固有频率  $\omega_i$  对应应变  $\varepsilon_{\alpha\beta}$  导数, 因此, 它对原子间的交互作用的势函数的精度提出了更高的要求.

## 参考文献

- 1 Kohlhoff S, Gumbsch P, Fischmeister H F. Crack-propagation in BCC crystals studied with a combined finite-element and atomistic model. *Philos Mag A*, 1991, 64(4): 851-878
- 2 Tan H, Yang W. Atomistic/continuum simulation of interfacial fracture part I. *Acta Mech Sin*, 1994, 10(2): 150-161
- 3 Tadmor E B, Phillips R, Ortiz M. Quasicontinuum analysis of defects in solids. *Philos Mag A*, 1996, 73: 1529-1563
- 4 Shilkrot L E, Miller R E, Curtin W A. Coupled atomistic and discrete dislocation plasticity. *Phys Rev Lett*, 2002, 89(2): 025501
- 5 Zhang P, Huang Y, Gao H, et al. Fracture nucleation in single-wall carbonnanotubes under tension: A continuum analysis incorporating interatomic potentials. *J Appl Mech*, 2002, 69(4): 454-458
- 6 Abraham F F, Broughton J Q, Bernstein N, et al. Spanning the length scales in dynamic simulation. *Comput Phys*, 1998, 12: 538-546
- 7 Johnson R A, Oh D J. Analytic embedded atom method model for bcc metals. *J Mater Res*, 1989, 4: 1195-1201
- 8 Cheung K S, Yip S. Atomic-level stress in an inhomogeneous system. *J Appl Phys*, 1991, 70: 5688-5690
- 9 Zhou M. A new look at the atomic level virial stress: On continuum-molecular equivalence. *Proc Roy Soc Lond A*, 2003, 459: 2347-2393
- 10 黄昆, 韩汝琦. 固体物理. 北京: 高等教育出版社, 1996. 97
- 11 陆明万, 罗学富. 弹性理论基础下册. 第二版. 北京: 清华大学出版社, 2001. 168
- 12 Diao J, Gall K, Dunn M L, et al. Atomistic simulations of the yielding of gold nanowires. *Acta Mater*, 2006: 643-653

## Lattice wave theory of molecular dynamics

TANG QiHeng\* & WANG TzuChiang

*The State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*

Combining the solid status physics with solid mechanics, the lattice waves theory of molecular dynamics is proposed. A typical cubic element of 3 dimensional crystal with the periodic structure is considered, and the constitute response is studied with a finite temperature. Applying for the periodic boundary condition, the characteristic equation is set up, the natural frequencies of crystal and displacements of all atoms are obtained. The thermal stress is calculated. This theory overcomes the difficult of time scale and space scale of the classical molecular dynamics.

**lattice wave theory, natural frequency, constitute response, thermal stress**

**PACS:** 62.20.-x, 65.40.De, 61.50.-f, 81.40.Jj

**doi:** 10.1360/132010-498