

计算材料学

〔德〕 D. 罗伯 编著



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

引进国外材料类优秀图书

现代磁性材料——原理与应用

有机涂料科学与技术

食品用塑料包装材料

润滑剂与润滑技术

聚合物标度理论

颜色技术原理

计算材料学

混配技术

模具工程

国际塑料手册

热塑性弹性体

塑料添加剂手册

塑料注塑制件设计

塑料产品设计和加工工程

模具制造手册

塑料设计数据手册

短纤维增强塑料手册

橡胶工程——如何设计橡胶配件

塑料混合工艺及设计

塑料零件装配设计

注塑模具制造工程

ISBN 7-5025-3908-5



9 787502 539085 >

ISBN 7-5025-3908-5/TQ · 1551 定价: 40.00元

225
7B3
L986

计 算 材 料 学

[德] D. 罗伯 编著

项金钟 吴兴惠 译



A1052502

化 学 工 业 出 版 社

材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

计算材料学/[德]D. 罗伯编著; 项金钟, 吴兴惠译.
北京: 化学工业出版社, 2002.8

ISBN 7-5025-3908-5

I. 计… II. ①罗…②项…③吴… III. 数学模型-应用-材料科学 IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 042404 号

Computational Materials science/by Dierk Raabe

ISBN 3-527-29541-0

Copyright© 1998 by WILEY-VCH Verlag GmbH. All Rights Reserved.

本书中文简体翻译版由 WILEY-VCH 出版公司授权化学工业出版社独家出版发行。

未经出版者许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2001-4841

计 算 材 料 学

[德] D. 罗伯 编著

项金钟 吴兴惠 译

责任编辑: 丁尚林

责任校对: 李 林

封面设计: 潘 峰

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印刷

(河北延风厂装订)

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 15^{1/2} 字数 400 千字

2002 年 9 月第 1 版 2002 年 9 月北京第 1 次印刷

ISBN 7 5025-3908 5/TQ · 1551

定 价: 10.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

作 者 前 言

由于数值预测方法在材料科学与工程领域所取得的进步，近年来已发展起来一个新兴的、令人激动的跨学科分支，这就是通常所说的“计算材料学”。它是综合材料科学、物理学、计算机科学、数学、化学以及机械工程等学科而发展起来的。例如材料物理领域，在原子尺度上利用分子动力学和蒙特卡罗方法关于晶格及其缺陷动力学的模拟研究；再例如，机械工程领域与材料有关的关于大尺度结构问题的模拟，是采用有限元法通过平均化本构定律包含了微结构的信息。与这些例子不同，可以认为在经典范畴，材料科学是在介观尺度上关于晶格缺陷及其相互作用的研究。在介观尺度进行模拟预测具有很大的挑战性，因为对此要跨越大的空间和时间尺度，而且还要对复杂多体相互作用现象进行合理描述。为实现这一目的，人们提出了各种新思想，使得我们能够在原子尺度至宏观尺度上，采用离散化方法处理多个独立晶格缺陷的相互作用问题。这些所谓的介观尺度上的模拟方法，包含了采用整体和局域性变换规则的确定性元胞自动机和概率性元胞自动机、金兹堡-朗道型相場动力学方法、位错动力学方法、多晶及非线性晶体塑性有限元模型、几何及组分模型、拓扑网格及顶点模型、多态波茨型蒙特卡罗方法。而且，分子动力学、Metropolis 蒙特卡罗和常规有限元模拟等经典方法也在广泛地使用。

在计算材料学领域，尽管相关的会议论文集、专著及学术期刊很多，而且与年俱增，但是还没有关于这一研究领域系统而全面的综合性著作（参见阅读材料），本书的目的就是弥补这一不足。在本书中，针对材料科学中流行的材料微结构时间-空间离散化模拟的现代方法及其理论背景进行了评述；重点讨论了在介观尺度上材料微结构的时间和空间离散化模拟的基本原理。

本书由五部分组成。第一部分是作为引论和介绍基本原理的基础篇。在第一章概论之后，介绍讨论了标度无关性等模型化和模拟使用的概念、定义和术语，同时阐述了求解微分方程的原理和方法。接下来几部分，按照微结构在时间和空间上的分级概念分别进行了讨论，亦即：纳观至微观尺度的模拟方法（第二部分），微观至介观的模拟方法（第三部分），以及介观至宏观尺度的模拟方法（第四部分）。最后，讨论评述了跨越标度模拟方法之间的集成、模拟与模型化的集成（第五部分）。在第二部分（即纳观至微观层次），集中讨论了各种 Metropolis 蒙特卡罗和分子动力学方法；第三部分（即微观至介观层次）着重阐述了位错动力学、金兹堡-朗道型扩散相场动力学方法、元胞自动机、多态及动力学波茨模型、几何及组分模型、拓扑网格与顶点模型；在第四部分（即介观至宏观层次），分析讨论了大尺度的有限元法、有限差分法和多晶模型。作为补充，每章还讨论了各种模拟方法在材料科学中的典型应用，并给出一些有代表性的例子。

在微观至介观尺度层次，由于模拟方法对于预测微结构演化和微结构与性质相互关系等方面具有特别的意义，因而在第三部分对相应的理论概念和方法进行了较为详细的讨论，并提供了来自塑性、再结晶、晶粒生长现象、固体扩散和相变等领域的应用例子。

在本书附录中，列出了作者推荐的阅读书目，并就计算机科学、高级经验性方法（例如模糊逻辑和人工神经网络）、逾渗理论的一些基本概念进行了简要介绍。

本书是为满足下列两类读者而写的：第一类对象是本科生、研究生、大学教师、材料科学家和工程师；第二类对象是那些倾向于材料科学研究的物理学家、化学家、数学家以及机械工程师。在此，作者欢迎广大读者提出批评和建议。

致谢（略）

D. Raabe

1998年2月于德国·柏林

内 容 提 要

本书是根据德国 Wiley-VCH 图书公司出版的 D·Raabe 所著《计算材料科学》(Computational Materials Science)译出的。作者在书中采用系统而独特的观点,论述了计算材料科学中广泛使用的各种不同的模拟方法。本书共由五部分组成:第一部分为基础篇,主要介绍了在材料模型化和模拟中所采用的基本概念和原理;第二部分论述了纳观至介观尺度的模拟方法,包括各种 Metropolis 蒙特卡罗和分子动力学方法;第三部分是关于微观至介观层次的模拟方法,其中包括位错动力学、金兹堡-朗道型扩散相场动力学方法、元胞自动机、多态波茨动力学模型、几何及组分模型、拓扑网格及顶点模型;第四部分在介观至宏观层次,分析讨论了应用于大尺度模拟的有限元法、有限差分法和多晶体模型;第五部分主要阐述了模型化与模拟的集成化问题。在本书附录中,作者还对计算机分类、模糊集合论、人工神经网络和逾渗理论作了简要介绍。同时,每章还给出了各种模拟方法在材料科学中的应用例子,并附有大量参考文献,以便为读者进一步学习和研究提供帮助。

本书是计算材料科学方面的一本较系统、完整的参考书,可供综合大学和理工科大学材料科学与工程各专业高年级学生、研究生、教师以及相关专业的科学研究工作者参考。

常用缩写词

计算材料科学中的常用缩写词

bcc	体心立方
BWG	Bragg-Williams-Gorsky 模型
CA	元胞自动机
CCA	经典元胞自动机
CH	Cahn-Hilliard 理论
CRSS	临界解析剪切应力
CVM	集团变分法
DFT	离散傅里叶变换
DOF	自由度
EAM	嵌入原子方法
fcc	面心立方
FC	全约束泰勒模型
FD/FDM	有限差分方法
FE/FEM	有限元方法
FFT	快速傅里叶变换
FHP	Frisch-Hasslacher-Pomeau
GCA	广义元胞自动机
GL	Ginzburg-Landau 型
HF	Hartree-Fock 近似
IMS	模型化与模拟的集成化
LAP	洛斯阿拉莫斯塑性编码
LCAO	原子轨道线性组合
LD	晶格动力学
LDF	局域电子密度泛函理论
LIM	线性迭代方法
LJ	Lennard-Jones 势
MC	蒙特卡罗方法
MD	分子动力学

MFA	分子场近似方法
MRT ²	Metropolis-Rosenbluth-Rosenbluth-Teller Teller 方法
NIM	自然迭代法
NN	最近邻
NNN	次最近邻
ODF	取向分布函数
PC	Portevin-Le Chatelier (动应变时效)
RX	再结晶
RC	弛豫约束泰勒模型
RVE	典型体积元
SC	自治模型

计算机科学中的常用缩写词

ANN	人工神经网络
AP	数组处理器, 阵列处理机
ASCII	美国国家信息交换标准代码
ASIC	专用集成电路
bit	二进制数字, 二进制位 (比特)
BLAS	基本线性代数子例程
byte	最小可寻址存储器单位, 字节, 亦即 8 位加一个测试位
CISC	复杂指令集计算机
CM	连接机
CMOS	补偿式金属氧化物半导体
CMOSFET	补偿式金属氧化物场效应晶体管
CPI	循环 (数) 每条指令
CPU	中央处理器, 中央处理单元
ECL	射极耦合逻辑
FLOP/s	浮点运算次数每秒
Gbyte	吉字节, 千兆字节 (10^9 byte)
GFLOP/s	10 亿次浮点运算每秒
GSi	吉规模集成 (电路)
HPF	高性能 FORTRAN
IC	集成电路
LSI	大规模集成 (电路)
MESFET	半导体场效应晶体管

MFLOP/s	百万（次）浮点运算每秒
MIMD	多指令流-多数据流
MIPS	百万（条）指令每秒
MISD	多指令流-单数据流
MLP	多层感知器（神经网络）
MOSFET	金属氧化物场效应晶体管
MPP	大规模并行处理
MSI	中规模集成（电路）
RISC	精简指令集计算机
SISD	单指令流-单数据流
SIMD	单指令流-多数据流
SOM	自组织图（神经网络）
SSI	小规模集成（电路）
TFLOP/s	太（ 10^{12} ）次浮点运算每秒
ULSI	超大规模集成（电路）
VLIW	超长指令字
VLSI	甚大规模集成（电路）

常 用 符 号

- α ——化学活性
 A ——单元面积
 A, A_{ijkl} ——自洽模型中的四阶调节张量
 A_{MP} ——基体与沉淀物之间的界面面积
 A^Z ——齐纳(Zener)各向异性系数
 b, b_i ——伯格矢量
 B ——磁场
 B^d ——体弹性模量
 C_{60} ——布克明斯特(Buckminster)富勒烯, 含有 60 个碳原子
 c ——声速
 c, c_p, c_v ——热容量, 等压热容量, 定容热容量
 c_{vac} ——空位平衡浓度
 $C^M(R)$ ——半径为 R 的沉淀物近表面的基体浓度
 C, C_{ijkl} ——四阶劲度张量
 C', C'_{ijkl} ——Hashin-Shtrikman 劲度张量变量
 $\tilde{C}, \tilde{C}_{ijkl}$ ——Hashin-Shtrikman 劲度张量
 P ——压强
 \tilde{D}_i ——组分 i 的化学扩散系数
 D^{gb} ——晶界扩散系数
 D ——扩散系数; 子晶粒(或亚晶粒)尺寸
 ϵ ——FEM 近似解的误差
 E ——弹性模量
 E_d ——位错芯的能量
 E_{kin} ——动能
 E_{pot} ——势能
 E^G ——格林-拉格朗日应变张量
 F, F_i ——作用力矢量
 $F, r_{ij} = \partial r_i / \partial x_j$ ——形变梯度张量

- $\dot{\mathbf{F}}, \dot{\mathbf{r}}_{ij} = \partial \dot{\mathbf{r}}_i / \partial x_j$ — 形变梯度速率张量
 F — 亥姆霍兹自由能
 \bar{F} — 亥姆霍兹自由能泛函
 $f(c)$ — 亥姆霍兹自由能密度
 $\mathbf{g} = \mathbf{g}(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$ — 取向, 转动矩阵
 $\Delta \mathbf{g} = \Delta \mathbf{g}(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$ — 取向偏差, 或称取向误差
 G — 吉布斯自由焓
 g — 吉布斯自由焓密度
 G_n — 吉布斯自由焓的表面相关部分
 G_A — 吉布斯自由焓的表面无关部分
 $G_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = G_0(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$ — 与时间无关的格林张量函数
 $\hbar = h/(2\pi)$ — 普朗克常数除以 2π
 H — 焓
 H^f — 形成焓
 H^m — 移动焓
 H — 哈密顿能量算符
 H_{Ising} — 伊辛模型中的哈密顿量
 H_{Fotts} — 波茨模型中的哈密顿量
 $\mathbf{H}, u_{i,j} = \partial u_i / \partial x_j$ — 位移梯度张量
 $\dot{\mathbf{H}}, \dot{u}_{i,j} = \partial \dot{u}_i / \partial x_j$ — 速度梯度张量
 $\{hkl\} \langle uvw \rangle$ — 米勒(Miller)指数(滑移系, 晶体取向)
 I_1, I_2, I_3 — 应力张量的不变量
 I — 通过沉淀物表面的扩散流(通量)
 \mathbf{I} — 单位张量
 J_1, J_2, J_3 — 应力偏量的不变量
 J — 交换作用能
 j — 粒子流通量, 表示某一时刻单位面积通过的净粒子数
 j_B^α — 在 α 相中 B 类粒子的通量
 \mathbf{K}^{elem} — 有限元方法中的元素刚度矩阵
 k_B — 玻耳兹曼常数
 \mathbf{L}^* — 自洽模型中的相互作用张量
 \hat{L}_n — 动力学算符的对称矩阵
 l — 拉格朗日-欧拉函数

M_{ij}	把解析剪切应力与应力张量联系起来的几何系数矩阵
m	质量, 应变速率灵敏度, 迁移率
M	磁化强度, 泰勒因子
\mathbf{M}, M_n	迁移率系数矩阵, 广义 Schmid 因子的对称部分
\hat{M}_{ij}	对称 Onsager 动力学算符矩阵
\mathbf{n}, n_i	单位法向矢量
n_0	电子浓度的平衡值
N	正则系综中的粒子数
NVT	正则系综
NVE	微正则系综
NPT	等温等压系综
N_i	第 i 种粒子或原子
N_A	洛斯密特 (Loschmidt) 常量, 6.0210^{23} /mol, 阿伏伽德罗常数
NVE	巨正则系综
$\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N$	正则系综中所有 N 个粒子的动量矢量
$\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$	正则系综中所有 N 个粒子的位置矢量
$P(<s_i>)$	系统处于组态 $<s_i>$ 的概率
$P_i(+), P_i(-)$	分别表示单格座“自旋向上(+)”和“自旋向下(-)”的概率
$P_a(k, i)$	集团型关联概率
\mathbf{P}, P_i	体力矢量
\mathbf{p}_i	正则系综中第 i 个粒子的动量矢量
ps	皮秒, 10^{-12} s
q_{TF}	托马斯 (Thomas)-费米 (Fermi) 屏蔽长度的倒数
q_D	德拜球半径
q_{exp}	实验观测量 q
$\langle q, \Gamma(t) \rangle_{time}$	时间平均
$\langle q \rangle_{ens}$	参量 q 的系综平均
Q	激活能
Q_m	晶界迁移激活能
\mathbf{q}, q_i	Rodrigues 矢量
R, R_{ij}	刚体转动
R	Gibbs-Thomson 方程中的粒子半径
$1/R$	晶粒曲率
\mathbf{r}_i	正则系综中第 i 个粒子的位置矢量

$1/R^c$ — 元胞壁的曲率

S_i — 微结构参数

S, S_{ijkl} — 四阶顺度张量

S', S'_{ijkl} — Hashin-Shtrikman 顺度张量变量

$\tilde{S}', \tilde{S}'_{ijkl}$ — Hashin-Shtrikman 顺度张量

t_s — “障碍”前的等待时间

t_g — “障碍”之间的滑移时间

T — 温度

$TV\mu$ — 巨正则系综

T_c — 居里温度

T, T_i — 牵引矢量

U — 内能

$U(\Omega)$ — 在对势中的内聚能的贡献

V — 体积

v_F — 电子的费米速度

v — 界面速度

W — 弹性能密度

$w(\mathbf{T})$ — 概率函数

$(zz)_{ij}$ — 对称性 Christoffel 劲度矩阵

$(zz)_{ij}^{-1}$ — Christoffel 劲度矩阵的逆(矩阵)

Z — 配分函数, 正则配分函数

希腊符号

β — $1/(k_B T)$

χ — 自洽模型中的耦合因子

Δ — 拉普拉斯算符, 增量

δ_{ij} — 克罗内克(Kronecker)符号

$\eta(\mathbf{r}, t)$ — 动力学场模型中的结构变量

$\mathbf{e}, \mathbf{e}_{ij}$ — 应变张量

ε_u — 膨胀, 应变张量的迹

$\dot{\mathbf{e}}, \dot{\mathbf{e}}_{ij}$ — 应变速率张量

ϵ_{ijk} — 全反对称维(Levi)-齐维塔(Civita)置换算符

$\Gamma(t)$ — 相空间中的矢量

γ — 亚晶粒(或称子晶粒)壁的比能

γ — 活性系数

- γ^i —— 作用于滑移系 i 的剪切应力
 $\dot{\gamma}^i$ —— 作用于滑移系 i 的剪切速率
 κ —— 与界面常量相关的正常数
 Λ —— 第二(类)皮奥拉(Piola)-基尔霍夫(Kirchhoff)张量
 Λ —— 介面迁移率
 λ —— 拉梅(Lamé)常数,“障碍”间距
 μ —— 刚度模量,剪切模量;化学势
 μ_A^γ —— γ 相中 A 类原子的化学势
 ∇ —— 劈形算符
 ν —— 泊松比
 $\varphi_1, \phi, \varphi_2$ —— 欧拉角
 ω_D —— 德拜频率
 Ω —— 平均原子体积
 Ω —— 塑性自旋
 ω, ω_y —— 刚体转动,位移梯度张量的反对称部分
 $\dot{\omega}, \dot{\omega}_y$ —— 刚体转动速率
 ρ —— 位错密度;质量密度
 ρ_w —— 在元胞壁中的位错密度
 $\rho(\Gamma)$ —— 相空间密度,概率密度
 σ_{AM} —— 基体与粒子之间的比界面能
 σ, σ_y —— 应力张量
 σ_u —— 应力张量的迹
 σ^h —— 流体静应力
 σ^e, σ_y^e —— 微观或局域应力张量(晶粒而言)
 σ^e, σ_y^e —— 微观应力张量(外界的,基体的)
 Θ —— 德拜温度
 τ_i —— 关于滑移系 i 的解析剪切应力
 τ_i^{crit} —— 关于滑移系 i 的临界解析剪切应力
 ϕ —— 艾里(Airy)应力函数
 $\psi_U(r_y)$ —— 对势
 $\xi(x, t)$ —— 朗之万(Langevin)噪声项

材料常数(A)

元素	晶格	a / 10^{-10}m	c / 10^{-10}m	T_m/K	E /GPa	ν	ρ /($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	D_0 /($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Q /eV
Ag	fcc	4.09		1234	83	0.37	10.5	0.400	1.92
Al	fcc	4.05		933	70	0.34	2.70	1.300	1.55
Au	fcc	4.08		1336	78	0.44	19.32	0.090	1.81
Be	hex	2.27	3.59	1560	305	0.05	1.85	1.370	1.13
Cd	hex	2.98	5.62	594	50	0.44	8.64	0.050	0.79
Cr	bcc	2.88		2163	279	0.21	7.14	0.200	3.19
Co	hcp	2.51	4.07	1765	206	0.31	8.89	0.830	2.95
Cu	fcc	3.62		1356	130	0.34	8.93	0.200	2.05
Fe	bcc	2.87		1809	211	0.29	7.87	5.800	2.92
K	bcc	5.32		337	4	0.35	0.86	0.310	0.42
Mg	hcp	3.21	5.21	923	44	0.29	1.74	1.300	1.40
Mo	bcc	3.15		2888	325	0.30	10.28	0.100	4.01
Na	bcc	1.29		371	9	0.32	0.97	0.240	0.46
Nb	bcc	3.30		2740	104	0.38	8.58	12.000	4.57
Ni	fcc	3.52		1728	202	0.31	8.91	1.300	2.91
Pb	fcc	4.95		600	16	0.44	11.34	0.280	1.05
Pt	fcc	3.92		2062	170	0.39	21.45	0.330	2.95
Sn	tet	5.83		505	54	0.33	7.29	0.780	1.13
Ta	bcc	3.30		3269	185	0.35	16.67	0.120	4.29
Ti	hex	2.95	4.68	1948	116	0.32	4.51	6×10^{-8}	1.27
U	orth	5.88		1403	120	0.23	18.70	0.002	4.97
V	bcc	3.03		2175	127	0.36	6.09	0.011	2.64
W	bcc	3.17		3683	411	0.28	19.26	5.600	5.92
Zn	hex	2.66	4.95	693	105	0.29	7.14	0.130	0.95
Zr	hex	3.23	5.15	2125	96	0.33	6.51	0.002	1.65

注: a 晶格常量

bcc 体心立方

c 垂直于底平面方向上的晶格常数

D_0 自扩散因子

eV 电子伏特

E 体弹性模量 (300K)

fcc 面心立方

hcp 六角密集结构

hex 六角或六边形结构

Lattice 晶格结构 (300K)

orth 正交系, 斜方晶系

Q 自扩散激活能

T_m 熔点

tet 四角晶系

ν 泊松比 (300K)

ρ 密度 (300K)

材料常数 (B)

元素	c_p (J/g·K)	σ ($\mu\Omega\cdot m$) ⁻¹	P	T_b /K	M	T_D /K	ES	N ($10^{22}cm^{-3}$)
Ag	0.234	62.5	1.9	2483	107.87	225	4d ¹⁰ 5s	5.85
Al	0.900	36.2	1.5	2723	26.98	428	3s ² 3p	6.02
Au	0.130	45.0	2.4	3243	196.97	165	5d ¹⁰ 6s	5.90
Be	0.881	15.2	1.5	3043	9.01	1410	2s ²	12.10
Cd	0.230	13.1	1.7	1038	112.40	209	4d ¹⁰ 5s ²	4.64
Cr	0.460	6.7	1.6	2938	51.97	630	3d ⁵ 4s	8.33
Co	0.411	11.1	1.8	3173	58.93	445	3d ⁷ 2s ²	8.97
Cu	0.385	56.0	1.9	2868	63.54	343	3d ¹⁰ 4s	8.15
Fe	0.160	10.0	1.8	3273	55.85	470	3d ⁶ 4s ²	8.50
K	2.354	13.3	0.8	1033	39.10	91	4s	1.40
Mg	1.046	21.7	1.2	1380	24.31	400	3s ²	4.30
Mo	0.255	21.0	1.8	5833	95.94	450	4d ⁵ 5s	6.42
Na	1.235	20.0	0.9	1165	22.99	158	3s	2.65
Nb	0.272	6.3	1.6	3573	92.91	275	4d ⁴ 5s	5.56
Ni	0.440	11.5	1.8	3003	58.71	450	3d ⁸ 4s ²	9.14
Pb	0.130	4.8	1.8	1998	207.19	105	6s ² 6p ²	3.30
Pt	0.134	0.0	2.2	4803	195.09	240	5d ⁹ 6s	6.62
Sn	0.226	8.3	1.8	2543	118.69	200	5s ² 5p ²	3.62
Ta	0.151	6.5	1.5	5698	180.95	240	5d ³ 6s ²	5.55
Ti	0.527	3.5	1.5	3533	47.90	420	3d ² 4s ²	5.66
U	0.117	1.6	1.7	4091	238.03	207	5f ³ 6d7s ²	4.80
V	0.502	5.3	1.6	3723	50.94	380	3d ³ 4s ²	7.22
W	0.134	18.0	1.7	6203	183.85	400	5d ⁴ 6s ²	6.30
Zn	0.385	16.5	1.6	1179	65.37	327	3d ¹⁰ 4s ²	6.55
Zr	0.276	2.5	1.4	3853	91.22	291	4d ² 5s ²	4.29

注: c_p 比热容 (300~100K)

ES 电子壳层结构

N 原子浓度 (300K)

M 原子质量

σ 电导率

T_b 沸点 (0.1MPa)

T_D 德拜温度

P 泡令电负性

序

由 D. Raabe 博士撰写的这本关于材料科学模拟方面的书，标志着他在计算材料科学与工程的发展过程中迈出了重要一步。计算材料学，作为材料科学领域中的新兴学科，已经逐渐而牢固地建立起来，并吸引了许多科学家从事这方面的研究工作。在本书中，作者系统而详实地阐述了材料模拟中的各种重要的计算方法。本书不仅讨论了各种模拟方法的理论基础和数值解法，而且还给出了各种方法的产生和发展的来龙去脉。值得指出的是，多年来，作者一直活跃在计算材料科学研究领域，并对书中讨论的多种方法作出过创造性贡献。

此外，当所处理的问题是涵盖从土木工程结构（诸如桥梁）至仅有几个原子大小的电子元件的范围时，相应于我们所采用规则的广度，其线度和时间标度都要适当地拓宽。在材料科学中，经常要处理“正”“反”相左的、复杂的机理，因而引入与理论和实验相互补充的第三种有效手段和方法，对于阐释和检验我们对材料结构特性的理解是非常有用的。甚至是诸如平衡相态关系这样一些基本原理，亦将依赖于不需要实验证明的计算方法。令人激动的是，对于那些我们在微结构中非常感兴趣的问题，同连续体方法成功应用于热流、流体流动和机械形变方面的研究一样，微结构预测也获得了巨大成功。可以相信，通过本书，能使读者对材料科学与工程中的计算方法，有一个较为全面的了解。

A. D. Rollet

1998 年 4 月于美国·匹兹堡·卡内基梅隆大学

目 录

常用缩写词	I
计算材料科学中的常用缩写词	I
计算机科学中的常用缩写词	II
常用符号	IV
材料常数 (A)	IX
材料常数 (B)	X

第一部分 基 础 篇

第一章 概论	3
第二章 材料科学中的模型化与模拟	13
2.1 几个概念	13
2.2 模型化的基本思想	13
2.3 广义态变量	14
2.3.1 大于原子尺度的模型化概念	14
2.3.2 自变量	16
2.3.3 态变量和因变量	16
2.3.4 运动学方程	17
2.3.5 状态方程	18
2.3.6 结构演化方程	18
2.3.7 各种参数	19
2.3.8 唯象模型化举例	21
2.3.9 解析模型与数值模型	21
2.4 数值模型化与模拟	23
2.5 模型的基本范畴	26
2.5.1 空间尺度	26

2.5.2	空间维度(数)	26
2.5.3	空间离散化	27
2.5.4	预测性特征	30
2.5.5	描述性特征	31
2.5.6	路径相关性	32
2.6	系列(Round-Robin)检验法	33
第三章	微分方程原理及其解法	35
3.1	微分方程导论	35
3.2	偏微分方程的解法	39
3.3	有限差分(FD)方法的基本原理	41
3.3.1	时间离散化	41
3.3.2	有限差分方法的数值误差	42
3.3.3	欧拉(Euler)方法	43
3.3.4	跳步(Leap-Frog)法	46
3.3.5	预测-校正法	47
3.3.6	科兰克-尼科尔森(Crank-Nicholson)法	47
3.3.7	龙格-库塔(Runge-Kutta)法	48
3.4	有限(FE)法的基本原理	49
3.4.1	离散化和有限元法的基本步骤	49
3.4.2	里茨(Ritz)变分法	54

第二部分 纳观至微观尺度的模拟方法

第四章	基本原理	59
第五章	原子尺度模拟的统计力学	65
第六章	蒙特卡罗(Monte Carlo)积分与模拟	74
6.1	引言和原理	74
6.2	几点历史注释	77
6.3	随机数	77
6.4	无规行走模拟	79
6.5	随机抽样积分	80

6.6	简单抽样-非权重蒙特卡罗积分	82
6.7	重要抽样-权重蒙特卡罗积分	86
6.8	迈特罗波利思 (Metropolis) 蒙特卡罗方法	89
6.8.1	算法原理	89
6.8.2	正则和微正则系综的迈氏 (Metropolis) 方法	90
6.8.3	巨正则系综的迈氏 (Metropolis) 方法	91
6.9	自旋蒙特卡罗模型	92
6.9.1	引言	92
6.9.2	1/2 自旋伊辛模型	93
6.9.3	海森堡 (Heisenberg) 自旋模型	94
6.9.4	晶格气自旋模型	95
6.9.5	q 态波茨 (q -State Potts) 自旋模型	95
6.9.6	同伊辛自旋模型有关的 MFA、CVM 和 BWG 模型	96
6.10	晶格类型	98
6.11	蒙特卡罗方法的误差	98
6.12	蒙特卡罗方法在材料科学中的应用	99
6.13	应用举例	103
6.13.1	表面偏析的模拟	103
6.13.2	聚合物中相变的模拟	104
6.13.3	薄膜沉积生长过程的模拟	105
第七章	分子动力学	107
7.1	引言	107
7.2	原子间作用势模型	109
7.2.1	概念	109
7.2.2	经验性对势模型和弱键势模型	111
7.2.3	各向同性多体对泛函势	114
7.2.4	壳模型	116
7.2.5	键级势模型 (Bond Order Potentials)	117
7.2.6	紧束缚 (TB) 势模型	117

7.2.7 局域电子密度泛函理论	120
7.3 原子系统的运动方程	121
7.3.1 基本原理	121
7.3.2 恒压系统 (恒定压强)	124
7.3.3 恒温系统	125
7.4 运动方程的积分	125
7.5 边界条件	127
7.6 分子动力学方法在材料科学中的应用	129
7.7 分子动力学模拟举例	132
7.7.1 高分子链动力学模拟	132
7.7.2 脆性断裂模拟	133
7.7.3 晶片硅键界面的模拟	134
7.7.4 薄膜沉积过程中空隙形成的模拟	135
7.7.5 位错与晶界相互作用的模拟	135

第三部分 微观至介观尺度的模拟方法

第八章 导论	141
第九章 离散位错静力学和动力学	151
9.1 引论	151
9.2 晶体塑性的线弹性理论	153
9.2.1 引言	153
9.2.2 弹性理论概要	155
9.2.3 平衡方程	161
9.2.4 相容性方程	162
9.2.5 胡克 (Hooke) 定律-应力与应变之间的线性 关系	162
9.2.6 弹性能	168
9.2.7 弹性理论中的格林 (Green) 张量函数	169
9.2.8 弹性理论中的艾里 (Airy) 标量应力函数	173
9.3 位错静力学	174

9.3.1	引言	174
9.3.2	各向同性线弹性介质中无限位错的二维 (2D) 场方程	175
9.3.3	各向异性线弹性介质中无限位错的二维 (2D) 场方程	177
9.3.4	各向同性线弹性介质中位错段的三维 (3D) 场方程	179
9.3.5	各向异性线弹性介质中位错段的三维 (3D) 场方程	184
9.4	位错动力学	190
9.4.1	引言	190
9.4.2	牛顿位错动力学	192
9.4.3	粘性和粘塑性位错动力学	208
9.5	离散位错运动学	212
9.6	位错反应与湮没	214
9.7	位错静力学及动力学在材料科学中的应用	216
9.8	材料科学中的位错动力学模拟举例	218
9.8.1	二维动力学	218
9.8.2	三维动力学	219
第十章 金兹堡-朗道 (Ginzburg-Landau) 相场动力学		
	模型	223
10.1	引言	223
10.2	扩散相变	225
10.2.1	扩散的唯象定律	225
10.2.2	奥斯特瓦尔德催熟和吉布斯-汤姆逊方程	228
10.2.3	Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW) 理论	232
10.3	连续体相场动力学模型	235
10.3.1	Cahn-Hilliard (CH) 模型和 Allen-Cahn (AC) 模型	235
10.3.2	热涨落	241

10.3.3	朗道能量密度泛函	242
10.3.4	线性化 CHGL 理论的求解问题	243
10.4	微观相场动力学模型	244
10.5	关于弹性应力的考虑	247
10.6	相场动力学模型在材料科学中的应用	249
10.7	相场模拟在材料科学中的应用举例	251
10.7.1	亚稳分解模拟	251
10.7.2	晶粒生长模拟	252
第十一章	元胞自动机 (CA) 方法	254
11.1	基本原理	254
11.2	元胞自动机在材料科学中的多面性	259
11.3	关于元胞自动机的一般表述	260
11.4	概率性元胞自动机	263
11.5	晶格气元胞自动机方法	265
11.6	关于元胞自动机模拟的网格类型	269
11.7	考虑到存储器限制对元胞自动机的优化	269
11.8	元胞自动机与蒙特卡罗方法	270
11.9	非平衡现象的模拟	271
11.9.1	热力学方面	271
11.9.2	动力学方面	273
11.9.3	确定性元胞自动机解法	275
11.9.4	概率性元胞自动机解法	277
11.10	元胞自动机在材料科学中的应用	278
11.11	元胞自动机 (CA) 模拟方法应用举例	280
11.11.1	CA 方法应用于再结晶的模拟 (服从确定性 变换规则)	280
11.11.2	CA 对再结晶和晶粒粗化的模拟 (服从随机 性变换规则)	282
第十二章	介观尺度动力学蒙特卡罗和波茨模型	285
12.1	引言与原理	285

12.2	格栅大小及其对称性的影响	289
12.3	多态及动力学波茨模型在材料科学中的应用	290
12.4	波茨模拟应用举例	291
12.4.1	晶粒粗化现象	291
12.4.2	再结晶	292
第十三章	几何及组分(元)模型	295
13.1	引言	295
13.2	几何模型	295
13.3	组分模型	298
13.4	几何及组分模型在材料科学中的应用	299
13.5	应用举例	299
第十四章	拓扑网格和顶点模型	301
14.1	引言和原理	301
14.2	拓扑及顶点模型在材料科学中的应用	304
14.3	应用举例	305
14.3.1	用于结构复原和再结晶的顶点模型	305
14.3.2	用于晶粒生长的拓扑网格模型	308

第四部分 介观至宏观尺度的模拟方法

第十五章	导论	313
第十六章	介观至宏观尺度上的有限元(FE)及有限差分(FD)法	316
16.1	引言与原理	316
16.2	有限元(FE)模拟中的平衡方程	318
16.3	有限元和形状函数	319
16.4	劲度矩阵体系	322
16.5	固体运动学	325
16.6	共轭应力-应变测量	328
16.7	在宏观尺度上的有限差分方法	329
16.8	FE和FD方法在材料科学中的应用	332

16.9	应用举例	333
16.9.1	晶体塑性的有限元模拟	333
16.9.2	凝固现象的有限元模拟	335
第十七章	多晶体弹性及塑性模型	336
17.1	引言	336
17.2	多晶体均匀化模型	337
17.3	多晶体本构模型	340
17.4	均匀弹性应变弗赫特 (Voigt) 模型	344
17.5	均匀弹性应力的罗伊斯 (Reuss) 模型	345
17.6	多晶体弹性的 Hashin-Shtrikman 均匀化方法	346
17.7	厄谢拜 (Eshelby) 内含物方法	347
17.8	克隆纳 (Kröner) 自洽近似方法	351
17.9	多晶体均匀塑性应变的泰勒 (Taylor) 全约束模型	352
17.10	比绍普-希尔 (Bishop-Hill) 多晶体模型	359
17.11	泰勒弛豫约束模型	361
17.12	多晶体均匀塑性应力萨克斯 (Sachs) 模型	364
17.13	晶粒相互作用的统计模型	364
17.14	粘塑性多晶体模型化	365
17.15	广义自洽多晶体模型	367
17.16	基于多晶体理论的局域取向梯度模拟	370
17.17	多晶体模型在材料科学中的应用	372
17.18	多晶体模拟应用举例	375
17.18.1	钢的弹性常数模拟	375
17.18.2	多晶体均匀化方法的比较	375
17.18.3	铁铝 (Fe-Al) 合金织构的模拟	376
17.18.4	有限元与织构模拟的组合	377

第五部分 模型化与模拟的集成化

第十八章	基本原理	381
-------------	-------------	------------

第十九章 微结构模拟中的空间和时间标度	384
附录	387
附录 A 阅 读 材 料	387
附录 B 计算机的分类	392
附录 C 高级经验性方法	398
C.1 人工神经网络	398
C.2 模糊集合理论	401
附录 D 逾渗理论	404
D.1 基本原理	404
D.2 键逾渗、座逾渗及自举逾渗	405
参考文献	407

第一部分 基础篇

第一章 概 论

现代材料科学是以实践和经验为基础的科学。人们在长期的实践中认识到,材料性质并非是一成不变的依赖于材料的化学组分,而在很大程度上还取决于材料的微结构。例如,材料力学性质、电磁学性质等。故而,人们经常把关于材料的“微结构研究”作为现代“材料研究”的同义语使用。

微结构的演变方向由热力学判断,而微结构实际的演变路径则由动力学原理决定。在工程材料中我们知道,热力学非平衡机制会给出各种可能的、复杂的微结构。研究表明,这样的微结构不是平衡态,而是处于远离平衡的状态。正是这些非平衡状态,使得材料显示出各种独特性质。

按照哈阿森(Haassen, 1984年)的定义,所谓微结构,是指所有热力学非平衡态的晶格缺陷在空间分布的集合;其空间尺寸可以从零点几纳米(例如,非平衡态的杂质原子)^①到数米量级(例如样品表面的情况),所对应的时间尺度可以从数ps(原子动力学过程)到数年(例如,腐蚀、蠕变和疲劳等过程)。从定量上弄清楚材料的宏观性能与其微观结构之间的关系,一直是材料科学的一个主要目标。要实现这一目标,必须确定和描述对材料宏观性质有重要作用的晶格缺陷,以及晶格缺陷的静态和动态特性。图1.1和图1.2给出了不同晶格缺陷所确立的微结构体系与其特征尺度之间的对应关系。

然而,上述定义只是从空间尺度的角度给出,而不是单纯的物理定义^②。有了这样的线度体系的概念,我们可以把不同层次的微

① 在纯金属中,只有空位或某种杂质原子才分别提供足以补偿其形成焓或溶解焓所对应的焓值,其空位平衡浓度约为 $C_{vac} (T \leq T_{melt}) \approx 10^{-4}$ 。

② 例如,掺杂剂这样的小缺陷对材料强度和传导性能的影响,比类似于脱溶物等大缺陷所带来的影响还要显著。

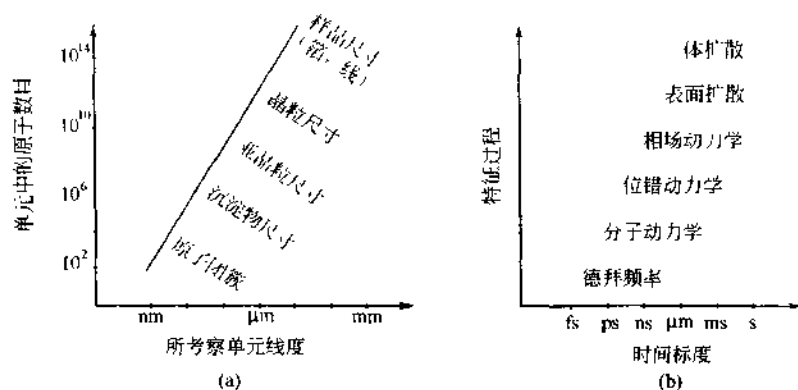


图 1.1 时间和空间特征尺度示意图

(a) 考察单元线度与所含原子数目的关系；(b) 典型模拟问题对应的特征时间尺度

结构模型大致分为纳观、微观、介观和宏观等系统。这里的“纳观”一词是指原子层次，“微观”对应小于晶粒尺寸的晶格缺陷系综，“介观”对应于晶粒尺寸大小的晶格缺陷系综，而“宏观”则对应于试样的宏观几何尺寸。显然，这种分法带有一定的随意性，正如后而将要讨论到的那样，根据具体问题可以有不同分法，只要方便可行即可。

由于微结构组分在空间和时间上分布范围很大，加之晶格缺陷之间各种可能的相互作用的复杂性，要从物理上量化地预言微结构的演化与微结构性质之间的关系，越来越显示出采用各种模型和模拟方法的必要性（参见图 1.1、图 1.2，表 1.1、表 1.2 和表 1.3）。尤其是对不能给出严格解析解或不易在实验上进行研究的问题，应用模型和模拟更为重要。而且，就实际工程方面的有关问题而言，应用数值近似方法进行预测计算，可以有效地减少在优化材料和设计新工艺方面所必须进行的大量实验。材料模拟及材料制备工艺的进步，极大地促进了新产品的优化和发展。

通过采用所谓“广义态变量方法”，模型化与模拟方法的定义可以由下列一些典型步骤给出（参见 2.3 节）。首先，定义一系列自变量和因变量。在超离散微结构模型中，自变量一般是指对空间

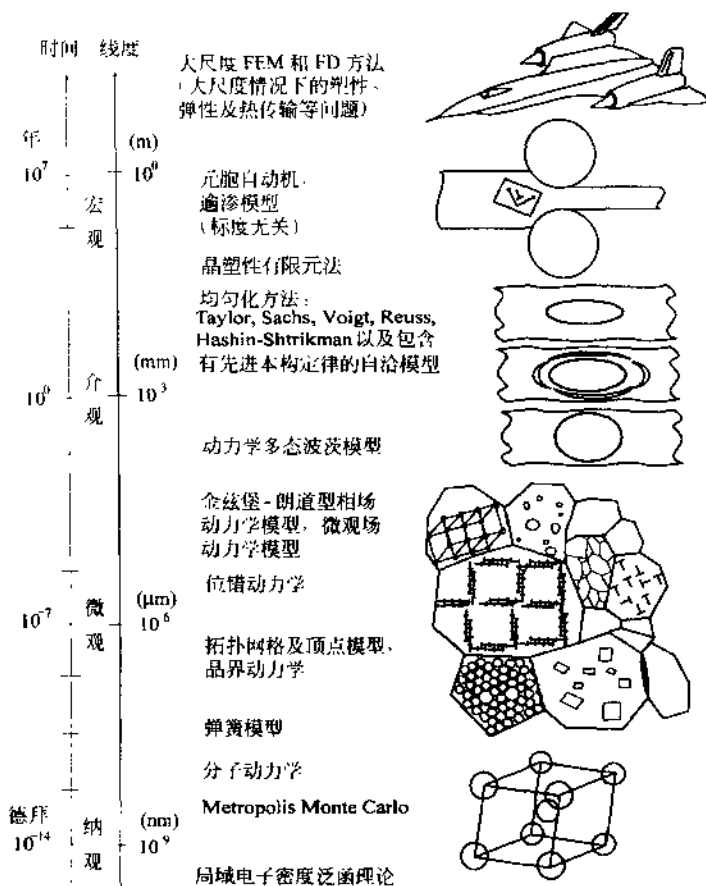


图 1.2 计算材料学中的典型模拟方法所对应的空间和时间尺度示意图

和时间的量化，而因变量一般是指态变量（Kocks 等人在 1975 年引入）。这些变量的选择要基于满足所研究材料性质的计算精度要求；其次是建立数学模型，并进行公式化处理。所建模型一般来说应由两部分组成，一是状态方程，用于描述由给定态变量定义的材料性质。二是演化方程，用于描述态变量作为自变量的函数的变化情况。在材料力学中，状态方程一般给出材料的静态特性，而演化方程描述了材料的动态特性。同时，在因制备过程或所考虑实验对

表 1.1 材料模拟中的各种方法与空间尺度(纳观至微观层次)的对应关系

空间尺度/m	模拟方法	典型应用
$10^{-10} \sim 10^{-6}$	Metropolis 蒙特卡罗	热力学、扩散及有序化系统
$10^{-10} \sim 10^{-6}$	集团变分法(或称为团簇变分法)	热力学系统
$10^{-10} \sim 10^{-6}$	伊辛模型	磁性系统
$10^{-10} \sim 10^{-6}$	Bragg-Williams-Gorsky 模型	热力学系统
$10^{-10} \sim 10^{-6}$	分子场近似	热力学系统
$10^{-10} \sim 10^{-6}$	分子动力学方法(包括嵌入原子、壳模型势、经验对势、键序模型、有效介质理论和次极矩势等)	晶格缺陷的结构与动力学特性
$10^{-12} \sim 10^{-8}$	从头计算(即第一性原理)分子动力学方法(包括紧束缚势和局域密度泛函理论)	简单晶格缺陷的结构与动力学特性,以及材料的各种常数计算

表 1.2 材料模拟中的不同方法与其空间尺度(微观至介观层次)的对应关系

空间尺度/m	模拟方法	应用举例
$10^{-10} \sim 10^0$	元胞自动机	再结晶,晶粒生长,相变现象,流体动力学,结晶结构,晶体塑性
$10^{-2} \sim 10^{-2}$	弹簧模型	断裂力学
$10^{-7} \sim 10^{-2}$	顶点模型,拓扑网格模型,晶界动力学	子晶粗化,再结晶,二次再结晶,成核,再生复原,晶粒生长,疲劳
$10^{-7} \sim 10^{-2}$	几何模型,拓扑学模型,组分模型	再结晶,晶粒生长,二次再结晶,结晶结构,凝固,晶体构造
$10^{-9} \sim 10^{-4}$	位错动力学	晶体塑性,再生复原,微结构,位错分布图,热活化能
$10^{-9} \sim 10^{-5}$	动力学金兹堡-朗道型相场模型	扩散,界面运动,脱溶物的形成与粗化,多晶及多相晶粒粗化现象,同构相与非同构相之间的转变,第 II 类超导体
$10^{-9} \sim 10^{-3}$	多态动力学波茨模型	再结晶,晶粒生长,相变,结晶结构

表 1.3 材料模拟中的不同方法与其空间尺度(介观至宏观层次)的对应关系

空间尺度/m	模拟方法	典型应用
$10^{-5} \sim 10^0$	大尺度有限元法,有限差分法,线性迭代法,边界元素方法	宏观尺度下差分方程的平均求解(力学、电磁场、流体动力学、温度场等)
$10^{-6} \sim 10^0$	晶体塑性有限元模型,基于微结构平均性质定律的有限元法	多元合金的微结构力学性质,断裂力学,结构,晶体滑移,凝固
$10^{-6} \sim 10^0$	Taylor-Bishop-Hill 模型,弛豫约束模型,弗赫特(Voigt)模型,萨克斯(Sachs)模型,罗伊斯(Reuss)模型,Hashin-Shtrikman 型、厄谢拜型及克隆纳自治模型	多相或多晶体的弹性和塑性,微结构均匀化,结晶织构,泰勒因子,晶体滑移
$10^{-8} \sim 10^0$	集团模型	多晶体弹性
$10^{-10} \sim 10^0$	逾渗模型	成核,断裂力学,相变,塑性,电流传输,超导体

材料施加约束条件的情况下,上述一系列方程还常能给出材料的相关运动学特性。

无论是从头计算,还是唯象理论,通过选择恰当的态变量,建立状态方程和演化方程都是很有启发性的。变量的选择是模型化中最重要的一个步骤,它是我们近似处理问题时所特有的物理方法。基于这些选择好的变量和所建立的一系列方程,通常还要把这些方程变成差分方程的形式,并确定出求解问题的初始条件和边界条件。从而使开始时所给出的模型就变成了严格的数学表述形式。这样一来,对所考虑问题的最终求解就可以用模拟方法或数值实验法进行。

由于计算机运行速度和存储能力的不断提高,以及在工业和科学研究方面对定量预测要求的不断增加,大大促进了数值方法在材料科学中的应用。随着计算材料科学的不断成熟和完善,其作为一个跨学科领域,已逐渐发展成为独立于材料科学、物理学、计算机科学、数学、化学和机械工程的一个新的科学分支。

今天,计算机模拟几乎涉及材料科学与工程的所有领域。例如

材料物理领域里的模拟，可借助第一性原理分子动力学和蒙特卡罗方法在原子尺度上预测微结构的一些现象。再比如，在机械工程学方面，可以利用有限元方法模拟解决大尺度的结构问题，这时微结构简化为一系列平均性质定律来表述。我们知道，材料科学最早的研究领域是在介观尺度上研究晶格缺陷系综的相关问题。这一点是与前面的例子截然不同的，就模拟方法应用于处理晶格缺陷问题来讲，遇到了前所未有的挑战和困难，因为在晶格缺陷的问题中，涉及宽泛的时间和空间尺度，同时还要处理复杂的多体相互作用问题。为了克服这一困难，人们提出了许多新的概念，以便处理在平衡态附近许多单个晶格缺陷之间的相互作用。在微结构尺度上，由于结构演变是非线性的，同时又是自组织系统，所以关于晶格缺陷的研究是非常重要的方面，已经引起人们的广泛关注（Haken, 1978; Khachaturyan 1983; Kubin 1988; Martin and Kubin 1992）。

与原子层次上的分子动力学方法和蒙特卡罗方法不同，大多数介观层次的模拟方法都是连续体模型，但是，在处理晶格缺陷时常被看作是分立的，亦即进行离散化处理。无论确定性元胞自动机解法，还是随机性元胞自动机解法，均要考虑短程（局域化）和长程（整体化）相互作用。下面是一些经常使用的方法或模型，诸如金兹堡-朗道（Ginzburg-Landau）型相场方法、Cahn-Hilliard 型相场方法、Allen-Cahn 型相场方法、位错动力学方法、多晶和非线性晶体塑性有限元法、拓扑网格和顶点模型、晶界动力学和多态动力学波茨方法等。此外，一些经典方法如分子动力学方法、Metropolis 蒙特卡罗方法以及常规有限元法也还在广泛使用着。

作为高级微结构模拟方法，应该满足三个方面的要求：其一，能够定量正确地给出与路径无关的微结构性质；其二，能够帮助人们进一步理解在各种空间和时间尺度上支配微结构演化复杂性的热力学规律和与路径无关的物理定律；其三，通过模拟可以代替实验方法，或者弥补实验方法上的不足。

从工程角度来讲，微结构模拟应该能够针对技术应用中未曾研究过或未经实验检验的情况，给出对材料性质及其微结构演化的预

言和理解。为了适应这一要求，并同时模型的预测结果进行优化，通过积分模型化和模拟的集成方案（Gottstein, 1996 年），越来越多的数值计算方法被引入到了材料计算之中。对此可通过不同模拟层次之间尺度的转换使计算机编码进行耦合，并由同步集成（即直接集成）或顺序集成（Raabe, 1997 年）来实现。所谓同步集成是在一个计算机实验中，通过不同的数值方法同时调用各种有相互影响的模拟数码；而顺序集成是指不同模拟层次之间的转换通过一个恰当的参数变换来实现的方法，并根据时间顺序逐步调用。

由于微结构演化是与路径相关的，所以在模型化和模拟集成化中应该包括所有与微结构演化过程相关的步骤和各种可能的对应参数。而且，这样的演化过程需要含有不同空间和时间尺度，其尺度大小有时可以相差好几个数量级。关于这种不同尺度的组合方法，其中一个可行的近似就是，通过对空间和时间的离散化，采用非平均化方法在相对恰当的较小尺度模拟推知本构定律。从这个角度上讲，在某一特定尺度上模拟得到的结果，对于考虑下一尺度上的模拟来说，它是一种平均化的包罗万象的结果。这就是说，每一步采用的模型方程的唯象特征，随着模拟尺度的增加而增加。

然而，在不同尺度之间的转换还有一种较为直接的方式。上面提到的一些模拟方法，在创立之始是被限定在某一特定的空间和时间尺度范围内。这些方法应用其特定的场合，可以揭示出内禀物理标度参数，例如分子动力学方法和某些蒙特卡罗方法。与之相反，大多数在介观尺度上的模型是连续体近似方法，也就是它们没有内禀性标度，从而显示了跨越不同时间及长度标度之间模拟的较大可能性。从这个意义上说，各种晶体塑性有限元法、元胞自动机、位错动力学、晶界动力学，以及多态被茨^①模型都是特别重要的方法。

例如，有限元方法是通过给定合理边界条件和初始值，提供一种近似求解耦合偏微分方程组的途径。传统上讲，在计算材料学

① 在界面处，蒙特卡罗方法采用 δ 型哈密顿函数。

中，这种方法限于在宏观层次借助平均性质定律和平衡条件及相容性条件，求解弹性和简单塑性的一些问题。而且，通过引入改进的性质（本构）定律（亦即晶体塑性要素），使有限元法可以用于在介观层次处理有关材料的不均匀性。这种趋势表明，有限元法可以用来模拟处理从宏观尺度到介观尺度的相关问题。就波茨模型来说，它是根植于随机性 Metropolis 蒙特卡罗方法，但可以互相适用。通过描述由等自旋元胞所构成的各个离散化区域的广义自旋数，我们可以把蒙特卡罗算法推广应用于处理界面问题。不难想见，这种方法可以用于从微观尺度到介观尺度的处理。

本书旨在帮助读者解决如何选择合适的模拟方法、如何评估预测结果的真实性等方面的问题。模拟方法的选择和预测结果的评价都是重要的问题，因为对同一问题的模拟完全可以从不同角度去考虑。例如，就塑性问题而言，我们可以采用有限元法、统计运动力学模拟方法、离散位错动力学方法、分子动力学方法以及这些方法的组合（参见图 1.3）。

同时，在本书以后各章中，将对模拟方法的许多技术细节进行详细讨论。概括地讲，恰当的模拟技术的选择是基于下面的一些问题的考虑。

标度：现象的物理时间和长度标度是什么？

微结构：是否有必要考虑微结构问题？

解析解：有可能对问题进行解析求解吗？

实验数据：检验预测结果的实验数据是否可靠？

自变量：哪些变量可以当作自变量对待？

因变量：哪些变量可以当作因变量？

模型方法：对第一性原理、唯象理论和经验模型来说，我们应该选用其中的哪一种？

模型参数：所选用的参数其物理意义如何？这些参数与实验及物理数据是否相符？

边界条件：哪种边界条件和初值条件是恰当的？

现实条件：具体的边界条件和初值条件是否知道？

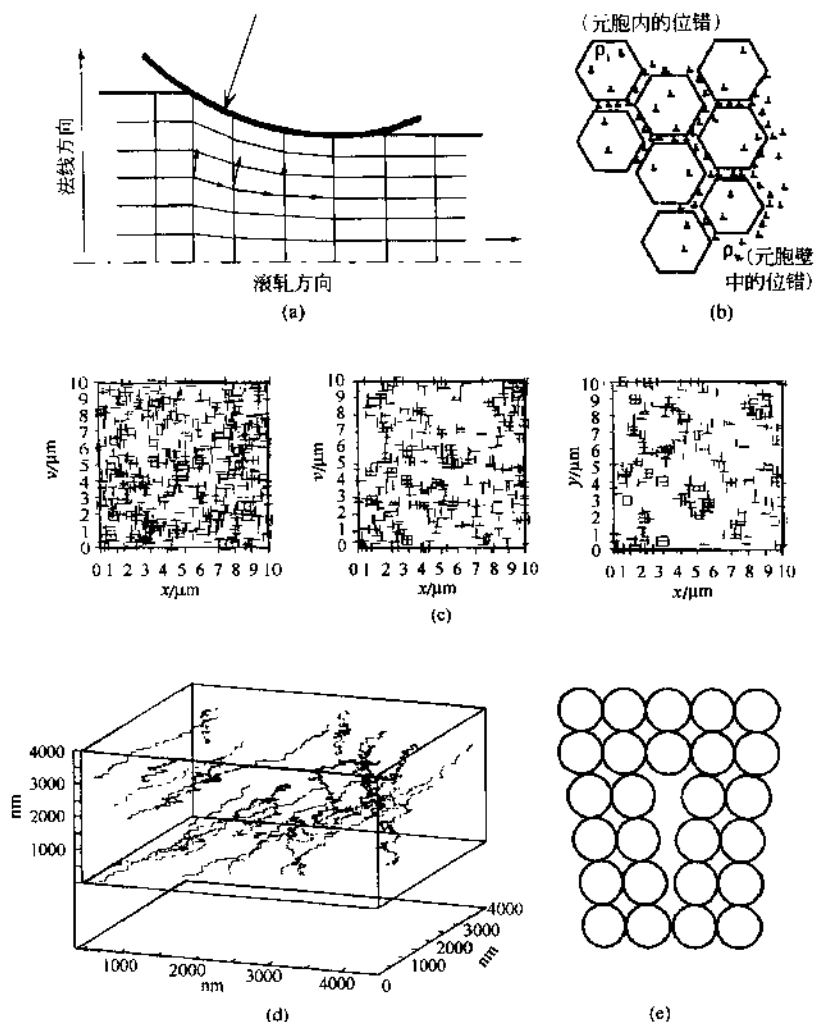


图 1.3 在各种标度层次上, 不同方法对晶体塑性的模拟

- (a) 二维有限元模拟; (b) 基于传统运动学单参数模型的统计本构模拟 (Kocks 和 Mecking 创立), 以及对多参数描述的推广 (Mnhrabi, Estin, Argon);
(c) 二维位错动力学; (d) 三维位错动力学; (e) 分子动力学方法

离散化：我们所要求的空间和时间离散化程度是怎样的？

模拟尺度：哪一种模拟方法对所考虑的尺度层次是合适的？

误差范围：我们要求的精度是多大？哪些误差是我们可以接受的？

确定性或随机性：我们所考察的对象是确定的或是随机的？

原子论和连续体：应该选用原子论模型和连续体模型中的哪一种？

不同尺度组合：不同空间和时间尺度是否需要组合在一起考虑？

集成模拟：选择恰当的集成模拟方法实现不同空间和时间尺度之间的转换？

模拟编码：模拟编码是否有效、可靠？

比较：把所选择使用的模拟方法与实验和解析解以及其他数值方法进行定量比较，评价其结果是否一致？

程序语言：弄清楚所用程序的语言、编辑者及出品厂商，以确定模拟的可靠性。

速度：最快的模拟方法是哪一种？

价格：最便宜的模拟方法是哪一种？

计算机能力：用于模拟的计算机运行能力及可靠性如何？

数据分析：采用什么样的方式方法对数据进行分析和描述？

第二章 材料科学中的模型化与模拟

2.1 几个概念

“模型化 (modeling)”和“模拟 (simulation)”常被人为的区分开来，这显然带有一定随意性，实际上这两个词可以简单地当作同义词使用。对这两个词在概念上的不清楚，也反映了语义学的发展落后于计算材料学中使用的理论概念和技术术语的进步。因此，明确这两个词的定义，减少关于两者在概念上的模糊认识，对建立在计算材料学领域的统一描述语言是很有帮助的。

从现行科学意义上理解，“模型化”[其词根来源于拉丁语和意大利语的 model (模型)；Model 的含义有：复制品 copy，摹本 replica，样品、典型 exemplar] 一词常含有两个完全不同的词义，亦即模型公式化和数值模型化。后者经常被看作数值模拟 (simulation 的词根来源于拉丁语的 simulare；其中 simulare 的词义有赝品 fake，副本 duplicate，模仿 mimic，仿造 imitate) 的同义词使用。对此，除采用这些具有相同含义的概念之外，本章还将从微结构模拟的角度给出相关的一些定义。

2.2 模型化的基本思想

Rosenblueth 和 Wiener 在 1945 年曾指出，科学研究的根本目的在于认识世界、改造世界。然而，现实世界的绝大部分规律既不那么显而易见也不那么简单，以至于如果我们不借助抽象概念就难以把握世界的本质规律。

科学抽象意味着借助模型来研究现实世界某一方面的规律。设计和建立模型的过程被认为是模型化中的基本步骤和最重要的环节。模型化作为经典的科学研究方法，它是将真实情况简单化处

理，建立一个反映真实情况本质特性的模型，并进行公式化描述。或者，换句话说，模型就是用非常相似而简单的结构描述所研究的现实系统，所以，抽象化建立模型可以认为是提出理论的开始。这里应该指出，就模型的建立而言，不存在严格而统一的方法，尤其在材料科学研究领域，我们所处理的是各种不同的尺度范围和不同的物理过程。

下面几节将接着讨论关于模型化概念的一些基本思路，并重点介绍广义态变量的概念。广度态变量方法是 Argon 和 Kocks 等人在 1975 年处理本构塑性模型化的过程中引入的。从态变量的意义上讲，建立模型就是建立相应的状态及其演化方程。状态方程的概念作为一个工具，可用于在不同尺度范围内设计模型的基本结构。

关于模型化和模拟，尽管已有很多论文和专著，但只有很少几位作者涉及了模型化的基本概念和本质特征，例如 Rosenbluth 和 Wiener 于 1945 年在其著述中对这一方面做出了引人注目的贡献；1986 年，Koonin 对模型化的哲学问题进行了讨论；1995 年，Bellomo 和 Preziosi 对模型化概念给出了一个简明的数学定义。

2.3 广义态变量

2.3.1 大于原子尺度的模型化概念

由上述关于模型化特点的广义讨论可以看出，模型化确实是一个令人信服的科学概念，并与我们每一个人的经验较好的一致。遗憾的是，当这一简明扼要的概念应用于材料科学时，由于较大的尺度跨度，使其变得含糊不清。就建立微结构演化模型来说，最好的方法可能就是分别求解我们所研究材料的所有原子的运动方程（参见第七章）；这一方法能给出所有原子在任一时刻的位置坐标和速度，也就是说，由此可预测微结构的时间演化。在这种模拟方法中，构造模型所需要的附加经验性条件越少，其对原子之间相互作用力的描述就越详尽。然而，当所研究的尺度必须含有求平均的连续体近似时，与在原子尺度上的从头计算方法相比，其模型在本质上包含有唯象理论的成分，并且超出原子尺度越远，其模型中的唯

象成分就越多。

然而，原子论方法主要用于纳米尺度范围的微结构模拟，而对介观和宏观系统，由于含有 10^{23} 个以上原子数目，要应用原子论方法进行处理是非常困难的。就目前而言，即使采用球对称型原子对势，原子论模拟方法也只能处理到最多 10^3 个原子。因此，对于大于纳观尺度的微结构进行模型化时，我们必须摒弃预测单个原子运动的想法，而代之为考虑连续体模型。由于实际微结构的情况高度复杂，所以要在连续体尺度上，从许多可观察量中挑选出能够准确刻画微结构特征的那些态变量，将是一件艰巨而重要的任务。

为了获得关于微结构的合理而简单的模型，首先要对所研究的真实系统进行实验观察，由此推导出合乎逻辑的、富有启发性的假说，或者据此推出理论上进行从头计算的依据。根据已获得的物理图像，通过包括主要物理机制在内的唯象本构性质，我们就可以在大于原子尺度的层次上对系统特性进行描述。

然而，唯象构想只有转换成数学模型才有实用价值。采用基于所谓“广义态变量概念”的方法，这一转换过程要求定义或恰当选择相应的自变量（亦称为独立变量，independent variables）、态变量（有时亦称因变量，dependent variable or state variable），并进而确立运动方程、状态方程、演化方程、物理参数、边界条件和初值条件，以及对应的恰当算法（参见表 2.1）。关于变量和方程的这样一个唯象理论的基本框架，就构成了众多微结构模型的基础。

表 2.1 材料科学中对数学模型进行公式化的基本步骤

步骤	内 容
1	定义自变量，例如时间和空间
2	定义因变量，亦即强度和广延因变量或隐含和显含因变量，例如温度、位错密度、位移及浓度等
3	建立运动学方程，亦即在不考虑实际作用力时，确定描述质点坐标变化的函数关系。例如，在一定约束条件下，建立根据位移梯度计算应变和转动的方程
4	确立状态方程，亦即从因变量的取值出发，确定描述材料实际状态且与路径无关的函数

续表

步骤	内 容
5	演化方程, 亦即根据因变量值的变化, 给出描述微结构演化的且与路径有关的函数关系
6	相关物理参数的确定
7	边界条件和初值条件
8	确定用于求解由步骤 1~7 建立的联立方程组的数值算法或解析方法

2.3.2 自变量

根据定义, 自变量可以自由选取。在近来发展起来的高级微结构模型中, 一般把时间 t 和空间坐标 $\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3)$ 作为自变量。例如, 通过计算系统中所有 i 原子在每一时刻的位置 \mathbf{x}_i 和速度 $\dot{\mathbf{x}}_i$, 就可根据分子动力学方法模拟预测系统在相空间中的确定性演变轨迹。在离散位错动力学模拟方法中, 把原子之间的直接相互作用简化为线性连续体弹性问题, 采用对材料中的原子性质求平均值的办法, 计算所有位错 (对二维 2D 情况而言) 或位错节 (对三维 3D 而言) j 在每一时刻的准确位置 \mathbf{x}_j 和速度 $\dot{\mathbf{x}}_j$, 这样就可以描述材料的行为和特性。通过离散化的时间和空间, 用高级的晶体塑性有限元法可以模拟跟踪材料各部分的应力应变状态, 在这里, 材料的各组成部分是根据晶体的不同取向和不同的本征特性划分的。

2.3.3 态变量和因变量

态变量是自变量的函数。若不计及它们的历史, 因变量的取值决定了系统在任一时刻所处的状态。在经典热力学中, 态变量分为广延变量 (与质量成正比) 和强度变量 (与质量无关)。

在微结构力学中, 还经常作进一步的区分。例如分为显含态变量和隐含态变量 (Swaerengen and Holbrook, 1985 年)。这时, 显含态变量是表示占有空间的微结构性质的一类量, 诸如粒子或晶粒大小; 隐含态变量则表示了介观平均值或宏观平均值。在用有限元方法计算微结构的性质时, 后一类态变量具有特别的实用性。

材料模型中的态变量常被看作是依赖于时间和空间的张量变

量。例如，位移 $\mathbf{u} = (u_1, u_2, u_3) = \mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ 就是一阶张量（即矢量——译注），而应变 $\epsilon = \epsilon(\mathbf{x}, t)$ 就是一个二阶张量。此外，标量态参数也是必须考虑在内的。例如：在 Kocks-Mecking 型塑性模型中的位错密度，Cahn-Hilliard 型模拟方法中的化学组成浓度，以及在 Ginzburg-Landau 计算方法中的玻色子密度等。

在对复杂的商用合金、聚合物及复合材料的行为特性进行预测时，唯象模型常需要采用大量的态变量。例如，在对金属基复合材料或高温合金的屈服应力进行描述时，可能要考虑各组分的浓度、各相中的位错密度、界面厚度以及粒子大小和分布。这种为给出详细唯象描述而必须考虑众多变量的做法带来了诸多弊端，从根本上背离了寻找简明物理模型的原意。换句话说，由于使用了太多的态变量，使得一个物理模型变成了一个其态变量仅作为各种拟合参数的经验性的多项式模型。增加态变量的数目常会损害这些态变量的物理意义。然而，在工业方面，材料种类及其制造过程是如此复杂，以至于难以找到简明的描述方式，可见在工业模型化领域多变量方法是很有用的。尽管如此，多变量方法对于从物理角度以微结构模型为主要目标的领域是一种不可取的方法。由此说来，本构模型化的关键问题，就是在可调参数（见 3.7 节）和具有明确物理意义的态变量之间寻找到一种“平衡”。

2.3.4 运动学方程

对固体来说，运动学方程常用于计算一些相关参数。例如，应变、应变率、刚体自转，以及在考虑到外部与内部约束条件时晶体重新取向率[●]。运动学约束条件常常是由样品制造过程和研究时的实验过程所施加的。例如，在旋转的时候，材料中任何近表面的部分不容许有垂直于旋转平面的位移。

● 连续体的刚体转动（位移梯度张量的反对称部分）并不必定等于晶体的转动。这种差异是由晶体滑移性和定义的参考轴系引起的运动学细微差别所导致的（Van Houtte and Aernoudt 1975; Kocks and Chandra 1982; Argon 1986; Leffers and Leisensohn 1996）。

2.3.5 状态方程

通过状态方程可以把我们所感兴趣的物性与态变量的实际取值联系起来（参见表 2.2），诸如电阻、屈服应力、自由焓等。由于态变量通常是自变量的函数，所以态方程的值也依赖于自变量。在离散化的材料模拟方法中，材料的状态可以通过求解自变量来加以描述。总的说来，状态方程是与路径无关的函数。这就意味着，在不计态变量初值和演化历史时，由状态方程提供了根据恰当的态变量值如何计算材料性质的基本方法。由此还可以看出，关于状态方程的基本参数值我们可以通过模拟和实验导出。通常，微结构状态方程可以把材料关于态变量取值引起的内部和外部变化的响应量化。这就是说，不同的状态方程表示了材料的不同特性。例如，对于液体、弹塑性刚体（an elastic-rigid-plastic body）、粘塑性材料和蠕变固体来讲，其屈服应力对位移的依赖关系是完全不同的。状态方程的典型例子有：分子动力学中互作原子间的势函数，位错动力学中的弹性胡克定律，聚合物力学中的非线性弹性定律，本征塑性定律中的屈服应力与位错密度之间的关系，以及 Ginzburg-Landau 模型和与其相关的微结构相场模型中的自由能函数。

表 2.2 计算材料学中状态方程的典型例子

状态参数	状态变量	状态方程
应力	应变或位移	胡克定律
屈服应力	均匀位错密度, Taylor 因子	Kocks Mecking 模型中的 Taylor 方程
屈服应力	在元胞壁和元胞内的位错密度	高级双参数和叁参数塑性统计模型
互作用原子势	互作用原子间距	球对称互作用原子对势函数
互作用原子势	原子间距和角位置	紧束缚势
自由能	原子或玻色子浓度	Ginzburg-Landau 模型中的 Landau 型式自由能

2.3.6 结构演化方程

接下来，将讨论微结构作为自变量函数的演化预测问题。要达

到预测微结构演化之目的，要么按顺序测得各自变量对应的态变量值，要么建立模型方程并进而计算态变量的变化。这种表述可归属于上述提到的所谓“演化方程”或“结构演化方程”。对这些方程，可以不断地更新其态变量作为自变量函数的值，实现对结构演化的模拟。微结构有一个基本性质：当其处于热力学非平衡态时，决定演化方程的因素是与路径有关的，因而不可能是状态方程支配着演化方程，这就是说，演化方程通常不能写成全微分形式。典型的结构演化方程有：分子动力学和位错动力学中的牛顿运动定律，以及经典速率方程诸如热方程和扩散方程。

2.3.7 各种参数

状态方程的态变量具有以各种参数为基础的加权平均性质，并要求具有一定的物理意义和经得起实验或理论的检验。

无论哪一种模拟方法，要确定各种恰当的参数并具体给出它们的正确取值都是非常艰难的事情。尤其是对于介观尺度上的材料模拟来说，更是如此。在介观尺度上，各参数的取值还将依赖于其他参量，并且与态变量本身有关。这就意味着，在构成态方程的要素中包含有非线性因素，并与其他态方程组成耦合方程组。此外，许多材料参数对状态方程都具有较强的直接影响，比如在热激活的情况下，其参数与变量之间是指数函数。例如，晶（粒边）界运动的活化能出现于指数项中，并强烈地依赖于近邻晶粒之间的取向偏差、晶界平面的倾角和晶界处杂质原子的浓度。

根据我们所要求的精度，可以把各种参数合并为较为明确而详细的形式。例如，对于各向同性介质，其弹性常数可表示为标量型拉梅（Lamé）常数；对于各向异性介质，其弹性常数可以表示为依赖于各温度系数的四阶弹性张量；其扩散系数可以用标量体积参

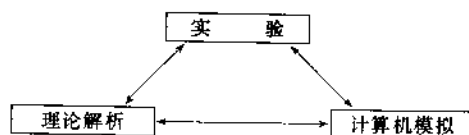


图 2.1 理论、模拟与实验之间的关系示意图（Binder, 1991 年）

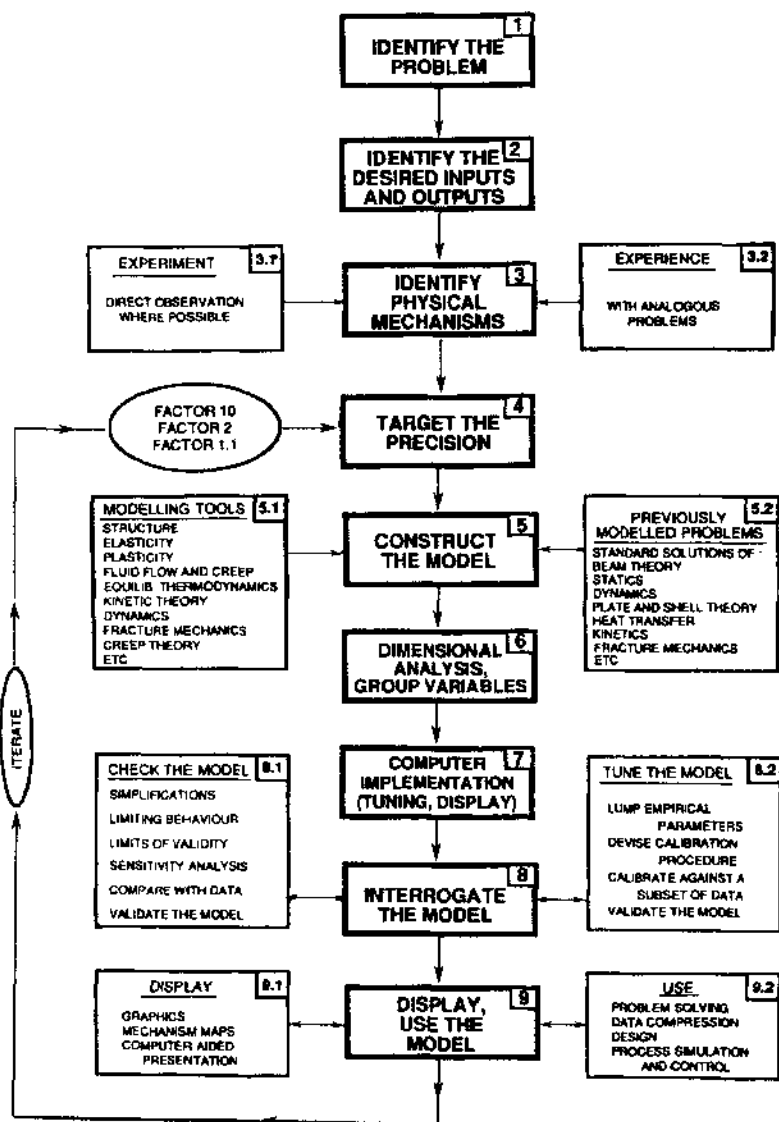


图 2.2 模型化过程方框图 (Ashby, 1992 年)

数形式给出，也可表示为张量形式，这时其张量分量因平行于不同晶轴而有不同的取值。

2.3.8 唯象模型化举例

前面提到的运动学方程、状态方程、演化方程等，在形式上可以以代数的、微分的或积分的形式建立起来，这取决于我们所选择的态变量、自变量以及所确立的态变量数学模型（Andersen and de Hoog, 1976; Avula 等人, 1983; Williams, 1985; Smith, 1987; Neelamkavil, 1987; Szekely and Wahnsiedler, 1988; Bellomo and Preziosi, 1995）。所有方程和各种参数一起，共同刻画了材料的响应特性，这就是所谓的本构方程或称为本构定律（Argon, 1975; Krawietz, 1986; Kocks 1987; Andersen 等人, 1987; Krausz and Krausz, 1996）。

图 2.1、图 2.2、图 2.3 和图 2.4 给出了各种方法的流程图，这些方法定义了模型化和模拟的概念，从图中比较发现，它们之间多少有些重叠。关于由广义态变量方法给出的相应定义，请参见图 2.5。

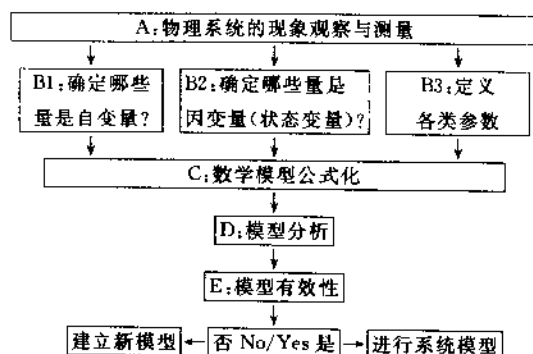


图 2.3 模型化过程方框图（Bellomo and Preziosi, 1995 年）

2.3.9 解析模型与数值模型

我们在上面讨论模型化概念的时候并没涉及关于求解各类控制方程组的技术细节。因为在不使用数值方法的情况下，可以采用大

Modeling

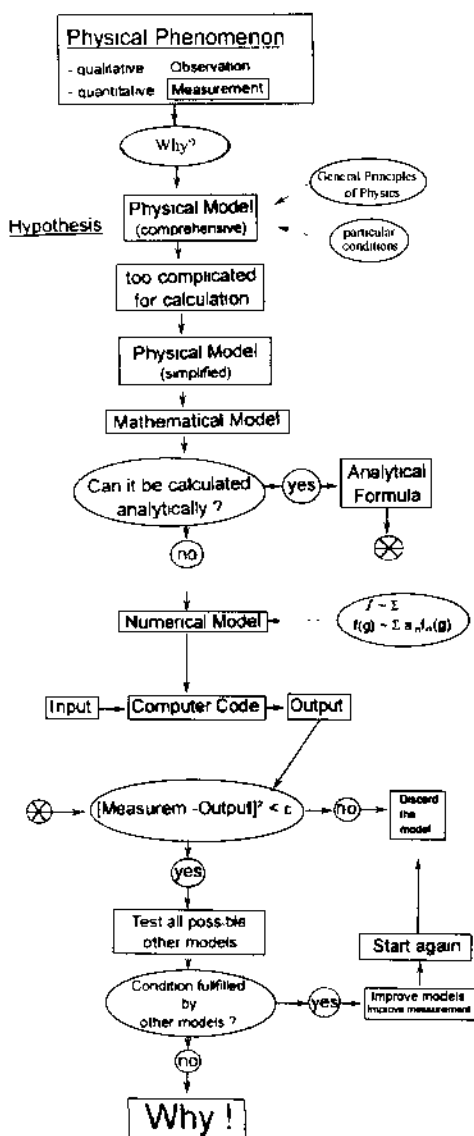


图 2.4 模型化过程方框图 (Bunge, 1997 年)

量较为简单的统计模型进行处理（参见表 2.1）。然而，最近提出的微结构动力学离散化模型，大多数都含有大量的耦合微分方程

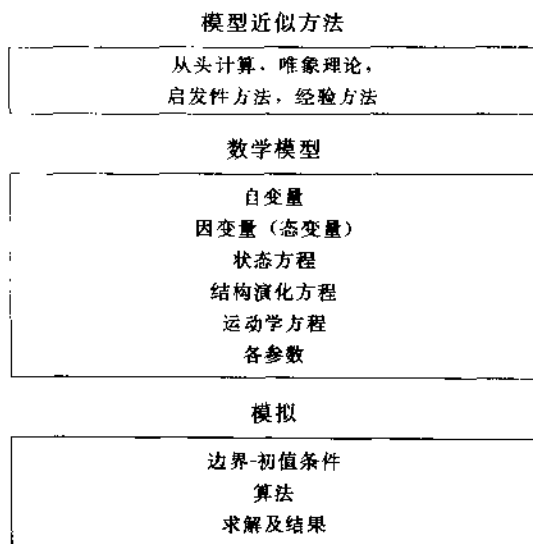


图 2.5 广义态变量方法给出的模型化与模拟过程方框图

组，以至于我们在实际应用中必须应用数值方法这一工具。从这个意义上说，我们应该记住：最本质的、几乎全部为解析式的数学模型并不严格地等于其数值模型。根据构成解析表达式的基础问题可以推知，与之对应的数值解法的精确性依赖于一系列参数，例如：截断误差、级数展开误差、离散化（积分，微分）与统计处理、各态历经假说以及程序设计等引入的误差。此外，即使对于复合模型，有时也可能在简单情况下获得解析解，进而应用这些解析结果去检验比较与之对应的数值预测结果。

2.4 数值模型化与模拟

前面讨论的一些想法都属于模型构造（或模型设计）的范畴。经常遇到的模型化的第二层意思，就是与模型相联系的有关控制方程的数值解法。这一过程常被定义为“数值模型化”，或称之为

“模拟”。这两个术语的含义都是指“关于一系列数学表达式的求解”；亦即通过一系列路径相关函数和路径无关函数，以及恰当的边界条件和初值条件，可以把构造模型的基础要素定量化。尽管数值模型化和模拟两者从根本上说的是同一件事情，但是在使用中二者常常会以稍有区别的方式出现。

一般而言，我们把“数值模型化”的概念理解为建立模型和构造程序编码的全过程，而“模拟”一词则常用于描述“数值化实验”。根据这样的理解，模型化是由唯象理论及程序设计的所有工作步骤构成；而模拟所描述的则仅仅是在一定条件下的程序应用，这里的“条件”是指包括全部实际过程中所需参数的条件，也可以指不同的边界条件和初值条件。这种表述与 Ashby 在 1992 年所给的定义是一致的，Ashby 指出：“模拟”就是“…根据实际问题所建立的模型，对其模型化体系动态响应的研究…”；参见图 2.2。

另外，为区别“数值模型化”和“模拟”两个术语，要涉及在前面提到的“尺度”概念。我们经常看到（而非逻辑的），“数字模型化”一词主要用于描述宏观或介观尺度上的数值解法，而不涉及微观尺度上的模型问题。对于微观体系中的模型计算通常称为“模拟”。例如，我们倾向把分子动力学（微观体系，单个原子的情况）所描述的原子位置和速度说成是由模拟方法获得的，而不是说成是由模型化方法获得的；从另一方面来讲，如果说运动学 Kocks-Mecking 方法是用于流变曲线的计算，这通常说的是模型化（宏观体系，总位错密度）。然而，如果对于这样的流变曲线是用空间和时间离散化模型计算来描述的，并包括了单个位错甚至位错段（节）的处理，这时我们则倾向称为模拟（微观-介观体系，离散型位错）。

正如下面所述，这种在使用“模型化”和“模拟”两个词时多少带有的随意性和不一致性，可以作为适当区分这两个概念的依据。

在模型化和模拟之间，其明显差别则是基于这样的事实，即许

多经典模型不需要使用计算机，但可以表达成严格形式而给出解析解。然而，可以用解析方法进行求解的模型通常在空间上不是离散化的，例如许多用于预测位错密度和应力且不包括单个位错度准确位置的塑性模型。

模拟方法也经常用于与上述不同的情况，亦即起支配作用的解析表达式通常是对单个缺陷或单个粒子而言，而不针对整个系综。例如，对于运动中的高角晶界来说，不存在用于预测其所有原子准确位置和速度的可以进行严格求解的解析表达式。这一问题只有通过求解大量原子的牛顿运动方程来解决。这就意味着，模拟方法通常是在把所求解问题转化为大量的个体微观事件的情况下，提供一种数值解法。所以，“模拟”这一概念常常是和多体问题的空间离散化解法结合在一起的（例如，多体可以是多个原子、多个空位、多个分子、多个位错、多个位错度，或有限个元素）（Raabe, 1997年）。作为结论，下面的定义可以帮助我们把模拟与数值模型化区别开来。

所谓微结构模拟，是通过求解在空间和时间高度离散化条件下反映所考虑的基本晶格缺陷（真实的物理缺陷）或准缺陷（人工微观系统组元）行为特性的代数型、微分型或积分型方程式，给出关于微观或介观尺度上多体问题公式化模型的数值解。因此，微结构模拟可以解释为是关于在晶格缺陷或准晶格缺陷（quasi-lattice-defect）层次上对微结构演化进行数值预测的工具。

微结构数值（或解析）模型化，是指通过在时间高度离散化而空间离散化程度低的情况下关于整个晶格缺陷系综的代数型、微分型和积分型控制方程式的求解，给出宏观模型的数值（或解析）解。

上述考虑指出，当在同一尺度层次上应用于处理同一物理问题时，数值模型化一般要比模拟速度快，这就是说，数值模型化可以包括更大的空间尺度和时间尺度。数值模型化的这一优势是非常重要的，尤其在工业应用方面这一优势更为突出。然而，由于数值模型化通常在空间上离散化程度较低，所以在定域尺度上其预测能力

较差。

2.5 模型的基本范畴

2.5.1 空间尺度

根据不同的近似精度，可以对微结构模型进行分类（见表 2.3）。通常，把模型简单地按照其所使用的特征尺度来划分。若按照比较粗的空间分法，可把模型分为四类，即宏观模型、介观模型、微观模型和纳观模型。宏观一词与材料样品的几何形状及尺寸相联系，介观对应于晶粒尺度上的晶格缺陷系综，微观则相当于晶粒尺度以下的晶格缺陷系综，而纳观是指原子层次。当然，这种关于空间的划分及其定义具有相当的随意性。例如，我们也可以选择三种划分法代替这里的四种划分法，亦即分别对应于宏观尺度、介观尺度和原子论尺度。类似的分类方法已用于本书关于各章内容的划分（纳观-微观，微观-介观，介观-宏观）。有关空间分类的详细情况见图 1.1、图 1.2 和表 1.1、表 1.2。

2.5.2 空间维度（数）

关于模型分类的第二个可行的方法，就是根据模型的空间维度（即一维、二维和三维）来划分。在计算材料学中，二维和三维模型较为流行。它们之间的差异对其结果的合理解释是至关重要的。例如，对于包含滑移且具有一定几何形状的系统，以及位错相互作用系统，我们不能用二维模拟方法进行处理，而只能采用三维模拟方法。这一点在 Taylor 型模拟和较为复杂的晶体塑性有限元法中是非常重要的。即使是常规的有限元模拟方法，分别由二维和三维模型获得的预测结果之间的差别也是不可忽略的。例如，在对轧制过程的二维有限元法模拟中，板材的横向增宽一般可以忽略不计。当把位错动力学从二维推广到三维时，我们能够正确描述位错增殖效应，亦即 Frank-Read（位错）源或极的激活机制，而这在二维模拟中是不可能的。在包括界面时，对由介观和原子论模拟给出的晶粒结构的讨论也存在类似的情况。

2.5.3 空间离散化

与空间的离散化程度有关系的情况，可以分成两类以示区别，即连续体模型和原子论模型（见表 2.3）。连续体模型是在考虑了唯象和经验本构方程及平衡性、相容性和守恒定律所附加的约束条件下，建立起通常宏观情况下描述材料响应特性的微分方程，并由此微分方程求出单个原子的平均性质。连续体模型的典型例子有：经典有限元模型（Courant 1943；Zienkiewicz and Morgan 1983；Livesley 1983；Rao 1989），多晶体模型（Taylor 1938；Bishop and Hill 1951），自洽方法（Eshelby 1961；Kröner 1961），确定性元胞自动机^①（Von Neumann 1963），位错动力学方法（Devincere 1996），拓扑顶点模型（Humphreys, 1992），以及相场模型（Cahn and Hilliard 1958）。

表 2.3 模拟的特征性质

分类的依据	模 型 种 类
空间尺度	宏观,介观,微观,纳观
空间维度	一维,二维,三维
空间离散性	连续体,原子论
预测性特征	确定性的,随机性/概率性的,统计学的
描述性特征	第一性原理,唯象的,经验性的
路径相关性	动态的,静态的

近年来，各种改进型方法的引入尤其丰富了含微结构成分的大尺度连续体模型。这些高级方法的典型例子有：用于处理晶体塑性的各向异性有限元模型，结晶织构模型，以及微结构的拓扑学和形态学方法（Becker, 1991；Karhausen and Kopp, 1992；Wulf 等人, 1993；McHugh 等人, 1993；Schmauder, 1994；Wang 等人, 1994；Dawson 等人, 1994；Beaudoin 等人, 1996；Sarma and Dawson, 1996；Schmauder and Raabe, 1996；Schmauder and

^① 由于元胞自动机是非本征性的，故不能笼统地归入连续体方法类型之中；根据其建立物理模型的基础，它们也可以存在于原子论模型之中。

Weichert, 1996; Wulf 等人, 1996)●。

高级多晶体模型的典型例子有: 考虑统计学 (Schmitter 1991) 或局域晶粒相互作用 (Wagner 1995) 的弛豫约束 Taylor 型方法, 形变带模型, 以及晶粒碎裂模型 (Lee and Duggan, 1993; Lefers, 1994)。按照 van Houtte (1996) 的理论, 这些模型有一个共同点, 就是能够从统计学上以补偿形式把应变弛豫程度和晶粒之间的局域相互作用定量化。这可以以几何角度提供位错或更多地考虑连续体模型为基础而推导出来。在高级自治方法体系中, 可以考虑处理晶粒形状 (Thiem 等人, 1986) 和位错元胞结构 (Muller 等人, 1994)。

若考虑把时间和单个缺陷的实际位置看作自变量, 则高级连续体塑性模型具有对单个位错动力学进行分别模拟的能力。连续体模拟方法可以分成二维 (2D) 和三维两种。借助被约束在滑移面上的挠性位错 (Foreman and Makin, 1966; Bacon 等人, 1973; Scattergood and Bacon, 1975; Altintas, 1978; Rönnpagel, 1987; Rönnpagel 等人, 1993; Mohles and Rönnpagel, 1996) 或者考虑可以离开其滑移面的非挠性无限直位错 (Neumann, 1971; Lépinoux and Kubin, 1987; Ghouoglu and Hartley, 1992; Lubarda 等人, 1993; van der Giessen and Needleman, 1995; Raabe and Roters, 1995; Wang and LeSar, 1995; Roters and Raabe, 1996; Raabe 等人, 1996; Roters and Raabe, 1997; Zacharopoulos 等人, 1997) 均可以实现 2D 计算模拟。同时, 这里提到的关于 2D 模拟的第一类方法给出了研究滑移面的最佳方案; 第二类 2D 模拟方法则提供了关于平行于位错切面的横向景像。然而, 3D 模拟与这些几何约束条件无关 (Demir 等人, 1992; Devincere and Condat, 1992; Kubin 等人, 1992; Kubin, 1993; Devincere and

● 高级有限元模型通常与计算微观力学 (McHugh 等人, 1993 年) 或计算微结构力学 (Schmauder, 1995) 相联系; 从概念上讲, 后一个术语似乎更合适一些, 因为前者已在微观层次作为机械工程的专用术语使用。

Kubin, 1994; Rhee 等人, 1994; Raabe, 1995; Devincere, 1996; Fivel 等人, 1996; Hirth, 1996; Raabe, 1996; Rönnpagel, 1996; Raabe, 1998)。

拓扑网格模型、拓扑顶点模型和晶界动力学模型, 都是基于把亚晶粒壁和大角晶界的动态特性作为形成缺陷的基础条件建立起来的模型, 它们越来越多地被用于再结晶的早期平台 (Humphreys, 1992)、低周疲劳 (low-cycle fatigue, Draheim and Gottstein, 1996) 和晶粒生长 (Adams 等人, 1997) 的模拟。

对于模拟扩散相变和竞争性粒子成熟过程的较为复杂的模拟方法, 则是基于金兹堡-朗道型动态相場模型 (Cahn and Hilliard, 1965; Khachaturgan, 1968; Aller and Cahn, 1979; Chen, 1995)。通过引入改进的确定性元胞自动机, 在关于再结晶现象的连续体描述方面取得了实质性进展 (Hesselbarth and Göbel, 1991; Pezzee and Dunand, 1994; Marx and Raabe, 1995; Raabe 等人, 1996; Sheldon and Dunand, 1996; Marx 等人, 1996; Marx, 1998; Reher, 1998)。

如果要获得微结构性质更为详细的预测信息, 则连续体模型将代之为原子论模型。原子论模型可给出更好的空间分辨率, 与连续体模型相比, 原子论模型包含有较少的唯象假说。

原子论模型的典型例子有经典分子动力学和蒙特卡罗方法。与经典分子动力学方法 (Alder and wainwright, 1959; Verlet, 1967; Daw and Baskes, 1984) 相比, 现代原子论方法由于更多地采用真实势函数, 以及计算机能力的显著提高, 其发展势头非常强劲 (Finnis 等人, 1988; Sutton and Balluffi, 1995)。实际上, 基于第一性原理的从头计算模型, 其主要目的在于对有限数目的原子的薛定谔方程给出近似解。通过分子动力学与紧束缚近似或者局域密度泛函理论相结合 (Hohenburg and Kohn, 1964; Kohn and Sham, 1965; Car and Parinello, 1985; Ballone 等人, 1988), 以及通过变分量子蒙特卡罗方法 (Ballone, 1989), 可以演绎出各种不同的从头计算方法。就微结构演化的计算来讲, 大多数基于第一

性原理的模型在数值处理方面，仍然是非常慢的。然而，它们在关于材料的基本物性、基本结构及简单晶格缺陷行为特性的预测方面，其重要性在逐渐增加 (Sutton, 1996; Voter, 1996)。

2.5.4 预测性特征

关于模型的另一种可行的分类方法就是基于其预测性特征。

确定性模型，就是基于把一些代数方程或微分方程作为静态方程和演化方程，以明确严格的模拟方式描述微结构的演化。随机性模型，就是使用概率方法对微结构的演化进行模拟描述。

建立随机性模型的最初目的在于采用一系列随机数去完成大量的计算机实验，从而实现正则系综的模拟。随着把对磁畴计算的伊辛模型扩展为可以采用等自旋磁畴来模拟界面的多态波茨模型，随机性模型在微结构空间离散化模拟方面的推广应用有了很大发展。波茨 (Potts, 1952 年) 模型^①、Metropolis (1953 年) 蒙特卡罗方法和概率性元胞自动机 (Grassberger 等人, 1984; Kinzel, 1985) 都是常规随机性模型的典型例子。

近年来，人们提出了各种改进型方法，并在空间离散化微结构模拟方法中引入了微观随机性概念。空间离散化随机性方法的典型例子有：研究扩散和短程有序 (Binder, 1991) 的蒙特卡罗模型，模拟微结构非平衡相变现象的动态波茨模型 (Anderson 等人, 1984; Srolovitz 等人, 1986; Rollett 等人, 1989; Doherty 等人, 1990; Roazier 等人, 1990; Tavernier and Szpunar, 1991; Rollett 等人, 1992; Peczak, 1995; Holm 等人, 1996)，改进的概率性元胞自动机 (Wolfram, 1986)，研究正常电流和超导电流路径、微区塑性、扩散、断裂力学和多孔介质性质的随机性逾渗模型 (Stauffer, 1991; Stauffer and Aharony, 1992; Sahimi, 1994; Kuo and Gupta, 1995)，以及通过朗之万力 (Langevin force) 来处理热激活过程的位错动力学高级模拟方法 (Rönnpapel 等人,

① q 态和多态波茨模型是同义词，它们都表示由 δ 型哈密顿函数和一系列 q 广义自旋态所给出的 (动态) 蒙特卡罗模型。

1993; Mohles and Rönnpapel, 1996)。

统计模型最典型的特征之一就是空间非离散化。因此，它不属于本书内容所涉及的范围，对之只作简单的讨论。最有名的塑性统计运动学模型是由 Argon、Kocks 和 Ashby 等人在 1975 年建立的。高级微结构本征模型的典型例子有属于运动学理论范畴的现代方法，它包括了更为复杂的演化机理和带有各相关微结构参数的状态动力学方程 (Mughrabi, 1980; Mecking and Kocks, 1981; Mughrabi, 1983; Estrin and Mecking, 1984; Prinz and Argon, 1984; Mughrabi 等人, 1986; Gottstein and Argon, 1987; Kuklmann-Wilsdorf and Hansen, 1991; Blum, 1993)。人们就经典运动学理论扩展到关于第 IV 级和第 V 级应变硬化的描述，也作了相应努力 (Anongba 等人, 1993; Argon and Haasen, 1993; Zehetbauer and Seumer, 1993)。

此外，人们还提出了一些关于非线性和随机性结构演化的新理论，赋予原来的模型以更多的物理意义，同时也显示了与塑性不稳定性实验结果有更好的一致性 (Kocks, 1985; Schlipf, 1992; Kubin, 1993; Kubin, 1996)。

经典冶金动力学概念主要是用来描述不连续相变现象。例如，采用统计方法处理再结晶过程 (Kolmogorov, 1937; Avrami, 1939; Johnson and Mehl, 1939)。在非平衡相变动力学中，这些经典统计学方法被扩展为更为广泛的微结构路径模型 (Juul Jensen 等人, 1985; Marthinsen, 1989; Vandermeer and Rath, 1989; Furu and Nes, 1990; Marthinsen 等人, 1990; Vandermeer and Rath, 1990; Vandermeer 等人, 1991)。

2.5.5 描述性特征

通过区分第一性原理、唯象和经验等几个概念，我们可以给出关于模型分类的另一种方案。

第一性原理模型，其目的在于通过最少的假说与唯象定律，获得构成所研究系统的根本特性和机理。其典型例子就是基于局域密度泛函理论的模拟方法 (Hohenberg and Kohn, 1964; Kohn and

Sham, 1965; Car and Parinello, 1985; Ercolessi 等人, 1986; Ballone, 1988)。显然,即使是第一性原理模型,也一定含有一些既无法说清其根源也无法证明其正确性的假说。例如在通常原子尺度上,基于局域密度泛函理论的模拟方法,其中暗含着使用了绝热玻恩-奥本海默近似(见第四章)。然而,对这类唯象成分要尽可能地加以限制。

计算材料学中的大多数模拟方法都是唯象的,亦即它们使用了必须与某些物理现象相符合的状态方程及其演化方程。在这些方法中,大多数原子的详细信息诸如电子结构(electronic structure,是指电子在原子、分子或固体中的排列,由电子的波函数确定——译注),通常是在考虑了晶格缺陷的情况下平均给出的。

经验性方法可以在要求的精度范围内,从数学角度给出与实验结果相吻合的结论。因此,它们一般不含有晶格缺陷的行为特性。然而,唯象模型公式化的过程可以看作是一个基本的步骤,在其中必须确定哪些态变量对系统性能有较强的影响,哪些态变量对系统的影响较弱,但在经验性模型中不区分重要的和不重要的贡献。

因此,唯象模型具备一定的预测能力,而经验性方法在实际的预测中没有什么实用价值(Ashby, 1992)。这样一来,作为模型的一个类别从中划分出纯经验性的方法是没有意义的^①。由于引入模糊集合理论和人工神经网络方法,使经验性方法的应用情况得到了改善(参见本书附录)。

2.5.6 路径相关性

模型可以集中于考虑静态方面,也可以集中于考虑动态方面,或者动态和静态两方面都考虑在内。就静态模拟而言,其主要目的就是作为某些广延态变量和强度态变量函数的路径无关的材料性质进行计算。纯粹静态计算只能就具有确定微结构的材料给出其性

^① 从这个意义必须强调指出,除从头计算模拟方法之外,几乎所有其他的微结构模型都或多或少地采用一些经验性输入数据,例如弹性常数、电导率等(Ashby 1992; Bunge 1997)。

能的单一信息。而且，这种单纯静态计算，既不能预测任何与路径相关的行为特性，也不能提供态变量取值随时间的更新。这种限制表明，静态模拟通常只与状态方程有关而与结构演化方程无关。例如，热力学量的模拟或在位错理论中采用改进型力学状态方程的预测，都可以在不考虑时间标定（亦即不考虑微结构演化）的情况下由静态模拟完成。与此相反，动态模拟既能预测与路径有关的微结构演化，也能预测在任意时刻的材料性能。

2.6 系列（Round-Robin）检验法

除了关于模型化和模拟的许多技术的和物理的问题之外，还有一个与之相关的、非常重要的非科学问题，这就是由一些研究者提出的关于接受模型有效性的心理障碍（Bunge 1997）。在计算材料学中，确实存在着一个典型情况，这就是对同一合金现象的处理，人们引入了越来越多的模型，而且模型或方法之间缺乏认真的比较。这里的“比较”一词，不仅仅是罗列一些不同模型之间的共同点和不同点，同时还要定量地比较在相同输入数据的条件下其预测结果是怎样的。各个模型或方法与实验数据的比较已经很好的建立起来，但综合各模拟方法与实验结果的横向比较在计算材料学中却是很少见到（Royer 等人，1991；Wagner 等人，1991；Tóth 等人，1997）。尽管我们引进了由洛斯阿拉莫斯小组采用洛斯阿拉莫斯塑性（LAP）数码的随意分布，并在考虑到不同方法的情况下制作出了模型数码标准，但是定量化系列检验法的使用仍是对现行模拟工作的一种必要而合理的补充。例如，作为比较多晶塑性模型的系列检验法，它应当涵盖下列一些方面：

① 模拟方法必须处理同一种标准材料，这种标准材料应具有严格定义的冶金学特性，例如化学性质、晶粒大小、晶粒形状、强度、沉淀粒子大小和分布等；

② 如果所考察的模型需要输入拉伸、压缩或多轴力学试验参数，它们必须采用同样的数据；

③ 所有预测必须同一组实验结果相比较，所用实验结果必须

是在严格定义的条件下获得的；

- ④ 输入数据中必须包含一组等同的离散取向数据；
- ⑤ 从输出数据中获得的取向分布函数必须使用同样的方法进行计算推断；
- ⑥ 对所描述或提交的数据必须采用同一方式；
- ⑦ 对比较结果应该给以详细讨论，并且公开发表。

第三章 微分方程原理及其解法

3.1 微分方程导论

材料科学中所遇到的许多定律，多数可以采用相应的微分方程的形式来表示。因此，在模型化材料研究领域，其微分方程的获得和求解就成了最基本的任务。

凡是表示含有未知函数、未知函数的导函数（或微分——译注）以及自变量之间关系的方程就叫做微分方程。如果微分方程中出现的未知函数只含有一个自变量，这种方程就叫做常微分方程（Abramovitz and Segun, 1964; Hertman, 1964; Arrowsmith and Place, 1982; Bronstein and Semendiajev, 1987）；如果微分方程中出现的未知函数含有一个以上的自变量，这种方程被称为偏微分方程（Farlow, 1982; Haberman, 1983）。微分方程的“阶”是指在方程中出现的关于未知函数各阶导数的最高阶数。微分方程含有二阶导数的就称为二阶微分方程，以此类推。二阶或高阶微分方程，例如：

$$\frac{d^2 u(t)}{dt^2} = f(u, t) \quad (3.1)$$

可以用低阶耦合微分方程组来代替：

$$\frac{dv(t)}{dt} = f(u, t) \quad v = \frac{du(t)}{dt} \quad (3.2)$$

式中， u 表示态变量，它是时间自变量的函数； v 是 u 对时间 t 的一阶导数； f 是 u 和 v 的函数。例如，一个有效质量为 m 的粒子或位错节，在力场 $f(x, t)$ 作用下沿 x 方向的运动问题（一维的情况），可以用如下的二阶微分方程来描述：

$$m \frac{d^2 x(t)}{dt^2} = f(x, t) \quad (3.3)$$

如果定义粒子的动量为：

$$p(x, t) = m \frac{dx(t)}{dt} \quad (3.4)$$

这样，式 (3.3) 变成两个一阶微分方程组成的方程组（哈密顿方程）：

$$\frac{dx(t)}{dt} = \frac{p}{m} \quad \frac{dp(x, t)}{dt} = f(x, t) \quad (3.5)$$

若微分方程仅含有关于自变量的线性函数，这种方程就叫做“线性微分方程”。对这样的线性微分方程，我们可以使用叠加原理。这就是说，满足某种边界条件的解的线性组合，也是满足同样边界条件的微分方程的解。如果微分方程含有关于自变量的非线性函数，这种方程被称为“非线性微分方程”（Strable, 1962; Andronov 等人, 1973; Jordan and Smith, 1987）。对这样的非线性微分方程，叠加原理不成立。

在计算材料学中，许多问题的数学表现形式，是含有把空间和时间作为自变量的“偏微分方程”。通常，我们只对偏微分方程的特解感兴趣。所谓特解，就是在自变量的特定取值范围满足某种初值条件和边界条件的微分方程的解。从这个意义上讲，获得微分方程和边界条件适定的形式并用其表述所研究的问题，是件很重要的事情。这意味着只要给出特定的初值和边界条件，就可以把偏微分方程转变为可以求解的问题。

按照公式化适定问题所必须附加条件的类型，我们可以对偏微分方程进行分类。这种分类模式，将在下面含有两个自变量 x_1 和 x_2 的二阶线性偏微分方程中给以描述。这类方程的一般形式为：

$$A \frac{\partial^2 u}{\partial^2 x_1} + B \frac{\partial^2 u}{\partial^2 x_1 \partial x_2} + C \frac{\partial^2 u}{\partial^2 x_2} + D \frac{\partial u}{\partial x_1} + E \frac{\partial u}{\partial x_2} + Fu + G = 0 \quad (3.6)$$

式中， $A = A(x_1, x_2)$, $B = B(x_1, x_2)$, $C = C(x_1, x_2)$, $D = D(x_1, x_2)$, $E = E(x_1, x_2)$, $F = F(x_1, x_2)$, $G = G(x_1, x_2)$ ，它们都是自变量 x_1 和 x_2 的给定函数；规定在点 (x_1, x_2) ，函数 $A(x_1, x_2)$ 、 $B(x_1, x_2)$ 和 $C(x_1, x_2)$ 不能同时为零。类比解析几何中关于高次曲

线的分类方法，上式可以写为：

$$ax_1^2 + bx_1x_2 + cx_2^2 + dx_1 + ex_2 + f = 0, a^2 + b^2 + c^2 \neq 0 \quad (3.7)$$

对于变量 x_1 和 x_2 给定的值 \hat{x}_1 和 \hat{x}_2 ，可以设想式 (3.6) 具有双曲线、抛物形或椭圆形的特征。粗略地讲，双曲线微分方程在所有各项都放到方程一边时，其含有符号相反的二阶导数项；抛物形微分方程只含有一元一阶导数和另一个其他变量的二阶导数；而椭圆形微分方程则在所有项归移到方程同一边时将含有每一个自变量所对应的二阶导数，且符号相同。

若 $4A(\hat{x}_1, \hat{x}_2)C(\hat{x}_1, \hat{x}_2) < B^2(\hat{x}_1, \hat{x}_2)$ ，则为双曲线偏微分方程；

若 $4A(\hat{x}_1, \hat{x}_2)C(\hat{x}_1, \hat{x}_2) = B^2(\hat{x}_1, \hat{x}_2)$ ，则为抛物形偏微分方程；

若 $4A(\hat{x}_1, \hat{x}_2)C(\hat{x}_1, \hat{x}_2) > B^2(\hat{x}_1, \hat{x}_2)$ ，则为椭圆形偏微分方程。

从上面讨论可以看出，由于 $A(x_1, x_2)$ 、 $B(x_1, x_2)$ 和 $C(x_1, x_2)$ 均依赖于自变量，所以微分方程在每一点的性质都是不同的。按照其判别式 $(4AC - B^2)$ 的性质对微分方程进行分类的方法，其重要意义在于用新的自变量代替了混合导数项。这里介绍的关于二阶偏微分方程的基本分类方法，可以推广到含有两个以上自变量的非线性高阶偏微分方程耦合方程。

上述三种微分方程的经典例子有：属于双曲线的波动方程，属于抛物形的热方程、扩散方程以及与时薛定谔方程，属于椭圆形的拉普拉斯方程和不含时间的薛定谔方程。在三维直角坐标系中，这三类方程可以分别写成如下形式：

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - c^2 \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial x_3^2} \right) = 0 \quad \text{波动方程}$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} - D \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial x_3^2} \right) = 0 \quad \text{扩散方程}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial x_3^2} = 0 \quad \text{拉普拉斯方程}$$

式中, x_1 , x_2 和 x_3 为空间变量; t 为时间变量; u 为状态变量; D 为扩散系数^①, 且假定 D 为正的并且与浓度无关; c 为波的传播速度。值得指出的是, 对于稳定过程有 $\partial u / \partial t = 0$, 这时扩散(或热)方程变为拉普拉斯方程。在稳定条件下就某一体积内考虑问题时, 若涉及到汇和源, 则扩散方程就变成泊松 (Poisson) 方程:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial x_3^2} - f(x_1, x_2, x_3) = 0 \quad \text{泊松方程}$$

在二维情况下, 上式就相等于描述薄膜横向位移的微分方程。还有一种与泊松方程相似的方程——亥姆霍兹 (Helmholtz) 方程——也是一类重要的微分方程。亥姆霍兹方程含有自相关函数及其二阶坐标导数:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial x_3^2} + \alpha u = 0 (\alpha \text{ 为常数}) \quad \text{亥姆霍兹方程}$$

引入常用的拉普拉斯算符 $\Delta = \nabla^2$, 用于代替直角坐标的导数; 同时, 采用 \dot{u} 和 \ddot{u} 分别表示对时间的一阶和二阶导数。这时, 上述各方程就可改写为更为紧凑的形式:

$$\ddot{u} - c^2 \Delta u = 0$$

$$\dot{u} - D \Delta u = 0$$

$$\Delta u = 0$$

$$\Delta u + f = 0$$

$$\Delta u + \alpha u = 0$$

双曲形和抛物形偏微分方程通常描述的是非稳态, 亦即时间相关问题。这可以在相应方程中显含时间这一自变量 t 来表明。在解非稳态问题时必须定义初始条件。所谓初始条件, 就是在起始时间 t_0 时给定的态变量值及其导数值。对波动方程而言, 这些初始条件相当于 $u(x_1, x_2, x_3, t_0)$ 和 $\dot{u}(x_1, x_2, x_3, t_0)$; 而对于扩散方

^① 这里关于扩散系数与浓度无关的假说, 只适用于浓度很小或某些特定系统。在实际材料中, 扩散系数一是张量参量, 二是对浓度非常敏感; 在固体扩散中关于扩散系数与浓度的依赖关系以及汇和源更为详细的讨论将在本书第十章中给出。

程或热方程, 初始条件则相当于 $u(x_1, x_2, x_3, t_0)$, 如果没有给定约束条件把解限制在某个特定的空间坐标范围, 也就是一 $-\infty < x_1, x_2, x_3 < +\infty$, 这种情况就是纯粹的初值问题。

在一些场合, 需要附加空间坐标条件。例如, 对于波动方程有 $u(x_{10}, x_{20}, x_{30}, t)$, 对于扩散方程有 $u(x_{10}, x_{20}, x_{30}, t)$ 和 $(\partial u / \partial x_1)(x_{10}, x_{20}, x_{30}, t)$ 、 $(\partial u / \partial x_2)(x_{10}, x_{20}, x_{30}, t)$ 、 $(\partial u / \partial x_3)(x_{10}, x_{20}, x_{30}, t)$; 或者把时间和空间结合起来, 这时我们称之为“边值-初值问题”。

在数学上以椭圆形偏微分方程表述的模型, 通常是与时间无关的, 因而可以用来描述稳定的情况, 这些方程的解只依赖于边界条件, 也就是说它们表示的是纯粹的边值问题。对于拉普拉斯方程、稳定的热和扩散方程 $\Delta u = 0$, 所谓恰当的边界条件就是其能够表示为所谓狄利克雷 (Dirichlet) 边界条件 (亦即第一类边界条件——译注) 或诺伊曼 (Neumann) 边界条件 (亦即第二类边界条件——译注)。狄利克雷边界条件是指给出态变量 u 在系统边界上各点的函数值; 诺伊曼边界条件是指给定 u 在系统边界上各点的法向一阶导数值 $\partial u / \partial x_n$ 。如果函数 u 及其法向导数在边界上均是已知的, 这样的边界条件被称为柯西 (Cauchy) 边界条件。

3.2 偏微分方程的解法

只有在某些有限的特定场合下, 才可能用解析方法对偏微分方程进行求解。因此, 我们通常要求助于数值方法 (Cohn, 1962; Abramovitz and Segun, 1964; Botha and Pinder, 1983; Engeln-Müllges, 1988)。通过下面几节将要介绍的一系列求解方法, 我们可以获得关于初值和边值问题的数值近似解。

用数值方法求解复杂的初值和边值问题, 都存在着自变量的离散化 (通常为时间和空间) 以及把连续导数转变为其相应离散值的问题, 亦即有限差商的问题。这里的离散化步骤相当于把含有无限个未知量的微分方程所表达的连续性问题进行重新设计和计算, 比如函数值, 可以改写成含有有限个未知参数的离散型代数式, 其中

的未知参数可用近似方法计算得到。

利用数值方法对微分方程进行求解，最重要的限定是通过初值而不是边值，也就是它们是与时间导数有关的，对此通常称为有限差分技术。在本书中提到的有限差分模拟方法，其中大多数不仅在时间上是离散的，而且在空间上也是离散的。有限差分法近似于把微分方程中出现的导数转变与其相对应的有限差商，这可以用于关于时间和空间的导数。在有限差分方法中，不能用多项式表示近似函数。

在经典教科书中，已给出不少重要的有限差分方法（Cohn, 1962; Abramovitz and Segun, 1964; Botha and Pinder, 1983; Engeln-Müllges, 1988）。由于对任何模拟方法，都必须在最佳计算速度和数值精度之间寻找到平衡点，所以要在各种可能的有限差分求解方法中找到一种统一地适用于计算材料学领域的理想方法一般说来是不现实的。例如，对于抛物型大尺度体扩散或热输运问题可以采用单中心差分欧拉（Euler）方法进行求解（见 3.3.3 节）；而关于分子动力学中粒子运动方程的求解，可以采用沃雷特（Verlet）方法或戈尔（Gear）预测-校正方法（见 3.3.5 节）。在大多数情况下，结合基本微分方程的性质来选择离散化方法是很有用的，尤其是对出现的最高阶导数。

作为求解微分方程的第二类数值方法，包括各种有限元方法，既可以用于求解复杂的边值问题，也可以用于求解复杂的初值问题。这些方法都是通过空间离散化将所研究的区域变成一系列有限元素。在时间相关问题中还要进行时间离散化，以及通过多项式试探函数给出在各元素中真实空间解的近似形式。这些特点暗示了把它们称为有限元素方法的原因。

尽管有限差分和有限元素方法都能用于处理空间和时间导数，但是后一种近似方法由于使用试探函数和最小化方案而显得更为复杂。因而，有限差分方法可以被看作一般的有限元近似方法集合的子集（Zienkiewicz and Morgan, 1983; Zienkiewicz and Taylor, 1989）。

许多有限差分方法，尤其是大多数有限元方法，有时一提到这

些方法，会直接与大尺度问题的求解联想在一起。虽然，这种联想对在计算材料学中流行于处理介观和宏观尺度边值问题的有限元方法通常是真实的，但应该指出，从广义上讲这种联想是不恰当的。有限差分方法和有限元方法就是数学近似方法，它们通常没有关于物理长度或时间尺度的内禀标定。标定参数是由所涉及问题的物理学方面引入的，而不是由于求解微分方程的数值方法引入的。基于这一事实，有限差分和有限元方法的基本原理不是连同在下面几章将讨论的宏观、介观、微观和纳观尺度上的模拟方法一起给出，而是在本章中分离出来处理。

本书接下来的部分，将对有限差分和有限元方法在宏观和介观尺度材料模拟方面的典型应用进行更为详细地讨论（见第十六章）。关于偏微分方程及其数值解法的详细论述，请参阅下列作者的专著：Forsythe and Wasow (1960), Richtmyer and Morton (1967), Dettman (1969), Marsal (1976), 以及 Boas (1983)。

3.3 有限差分 (FD) 方法的基本原理

3.3.1 时间离散化

有限元方法和有限差分方法互有关联，它们都可以使偏微分方程离散，并在合适的初值和边值条件下给出这些微分方程的解。然而，由于有限差分方法不需要多项式试探函数和最小化过程，所以把它的相关内容首先放在这里讨论，以期给出关于数值近似方法求解微分方程的大致轮廓。以前，有限差分方法主要用于求解初值问题，而在本节中我们将着重讨论有关函数的数值近似法，这里的函数是由含时间导数的微分方程描述的。

在数值求解初值问题时，必须考虑计算机自身不能处理的两个基本问题：第一个就是对时间作为自变量的表述，因为时间是连续的而不是离散的；第二个，就是由极限过程定义的导数值的计算。因而，每一种有限差分方法都是以下面两个最主要的数值近似为基础，亦即将时间的连续计量离散化为 $h = \Delta t$ 的微小时间间隔（亦称步长），以及把微分方程用与之相应的差分方程代替。

函数 $u(t)$ 的一阶导数 du/dt 是通过在 t_0 时刻差商的极限来定义的。即：

$$\left. \frac{\Delta u}{h} \right|_{t=t_0} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{u(t_0 + h) - u(t_0)}{h} \quad (3.8)$$

这种将连续导数转变为它的有限差商的方法，就是一种离散方法，因为它的目的就是限定为离散地而非连续地满足控制方程 (governing equation)。这里给出的例子属于线性有限差分一步离散化方法的范畴，因为它仅包含了两个时间顺序点。

$$\frac{\Delta u}{h} = \lim_{\Delta t \rightarrow h \rightarrow 0} \frac{u(t_0 + h) - u(t_0)}{h} \quad (3.9)$$

3.3.2 有限差分方法的数值误差

任何有限差分方法都会存在两个固有的简化程序，这就是时间离散化和微商用其差商来代替，从而带来了不同类型的数值误差^①。

所谓“截断误差”，是指由于连续微分方程的严格解不能满足近似方程所带来的误差。由连续微分方程与离散差分方程两个解之间的差，除以在数值算法中采用的时间间隔，由此得到的平均数就是所要计算的截断误差。

很显然，连续微分方程所给出的解析解和由近似方程得到的数值解之间存在的偏差，将随着计算时所取时间步的逐步细化而减小。这种性质被称为近似方法的“相容性” (Consistency)。如果截断误差随着时间间隔趋于零而同时趋于零，我们就称有限差分近似与其对应微分方程是相容的。如果所有近似解对于给定的微分方程都是相容的，则这种数值解法就叫做“收敛”方法。

对某些研究领域，还应该考虑增加空间离散的有限差分模拟方法，例如位错动力学 (见 9.4 节)、扩散相变 (见 10.2 节) 及再结

① 本书中所描述的大多数有限差分模拟不仅时间离散，空间也是离散的，对于空间离散化有限差分模拟，还将带来两个附加误差，它们分别产生于空间离散化和空间差分方程代替空间微分方程，实际上，这些误差大于由于时间离散所带来的相应误差，例如，在通过扩散界面时存在大的浓度和结构梯度的 Ginzburg-Landau (或 Cahn-Hilliard) 型相场模拟。

晶（见 11.9 节）。对此必须考虑由于空间离散所引起的剩余误差（亦称残差——译注），这种误差与时间间隔的选择无关。

由于计算机有限的精度而引入的另一种数值误差，即“舍入误差”，也是必须考虑的。这种误差不等同于截断误差，因为后者起源于由差商变为微商所受到的限制 [见式 (3.8) 和式 (3.9)]；而前者则是由于时间的离散化而引起的。截断误差总是随着时间间隔的减小而减小，与之相反，舍入误差则随着时间间隔的减小而增加。关于这一点，通过一个简单的例子，我们会看得更清楚：假定用一系列实数表示物理上的时间步，单位为 s ，并记为 1.3、1.6、1.9、2.2 等，但由于某种原因它们在数值上减小成相应的整数，即 1、1、1、2 等等。显然，对于非常小的时间步（相当于选取非常小的步长——译注），这种舍入误差将在求解结果中引起大的积累误差。为了使这种舍入误差尽可能的小，一般要求有限差分计算机数码必须在双倍精度下运行。

在判断一个有限差分方法的优劣时，有一个更为重要的标准，这就是它的稳定性。通过对解的稳定性的研究，可以确定在计算过程中上述讨论的各种误差是否无限的积累和放大。

对有限差分方法相关的误差和数值方面更为透彻的论述，可以参阅以下作者的专著：Forsythe and Wasow (1960)，Richtmyer and Morton (1967)，以及 Bellomo and Preziosi (1995)。

3.3.3 欧拉 (Euler) 方法

在讨论各种不同的有限差分方法之前，我们先来回顾一下简单初值问题。

$$\frac{du}{dt} = f(u, t) \quad (3.10)$$

式中，态变量 u 只依赖于时间自变量 t 。当初始条件由 $u(t_0) = u_0$ 给出时，上式可以写成积分形式：

$$u(t) = u_0 + \int_{t_0}^t f[s, u(s)] ds \quad (3.11)$$

求解式 (3.11) 积分的一般方法是，把时间区间 $[t_0, t_n]$ 划

分为 n 个子区间, 这里 n 是一个很大的正整数, 每个子区间的长度为 $h = (t_n - t_0)/n$ 。这样, 把上述积分中的时间分割成 n 个离散区间, 即:

$$[t_0, t_n] = (t_0, t_1) \cup [t_1, t_2] \cup \cdots \cup [t_{n-1}, t_n] \quad (3.12)$$

从而式 (3.11) 等价于下列离散的形式:

$$u(t) = u_0 + \sum_{j=0}^{n-1} \int_{t_j}^{t_{j+1}} f[s, u(s)] ds \quad (3.13)$$

为了近似求出在 t_i 时的时间导数 du/dt , 最简单的方法就是确定在点 t_i 处局域切线的斜率。这一斜率可由两个相邻态变量值 $u_i = u(t_i)$ 和 $u_{i+1} = u(t_{i+1})$ 以及时间间隔 $h = t_{i+1} - t_i$ 给出 (参见图 3.1), 亦即:

$$\frac{du}{dt}(t_i) \approx \frac{u_{i+1} - u_i}{h} \quad (3.14)$$

定量截断误差计算表明^①, 截断误差与所选取的时间间隔 h 是线性比例关系。这意味着方程式 (3.14) 可以改写为:

$$\frac{du}{dt}(t_i) = \frac{u_{i+1} - u_i}{h} + O(h) \quad (3.15)$$

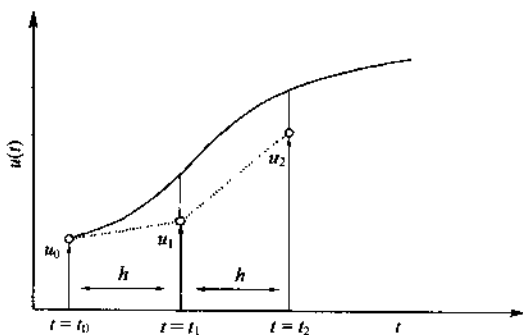


图 3.1 显式欧拉方法示意图 (向前差分)

① 这里不可能进行舍入误差量化计算, 因为它依赖于所选时间间隔和所采用计算机精度之间的关系。

综合方程式 (3.14) 和式 (3.10), 并对时间 t_i 改写式 (3.10), 则有

$$\frac{du}{dt}(t_i) = f(u_i, t_i) \quad (3.16)$$

可推导出:

$$u_{i+1} = u_i + hf(u_i, t_i) \quad (3.17)$$

由于 u_{i+1} 的值可由前一步计算的态变量值 u_i 直接计算得到, 所以我们称这种方法为“向前差分方法”或“显式”欧拉方法。

所谓“向后”或“隐式”欧拉方法不同于显式方法, 其 f 是在 (u_{i+1}, t_{i+1}) 处取值而非在 (u_i, t_i) 处 (参见图 3.2)。比第 $i+1$ 步退后一步的态变量 u 的值满足

$$u_{i+1} = u_i + hf(u_{i+1}, t_{i+1}) \quad (3.18)$$

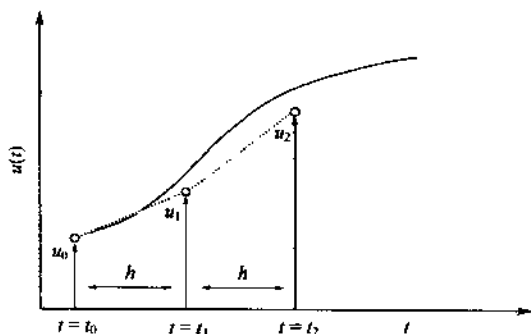


图 3.2 隐式欧拉方法示意图 (向后差分)

隐式欧拉方法通常给出一个类似截断误差的公式, 以此可作为显式方法的截断误差, 也就是:

$$\frac{du}{dt}(t_i) = \frac{u_i - u_{i-1}}{h} + O(h) \quad (3.19)$$

虽然隐式欧拉算法看起来与显式方法非常相似, 但它在实际计

① 此处原文为 (t_{i+1}, u_{i+1}) , 疑是笔误, 已更正; 另外, 在式 (3.18) 右边不仅出现 u_i , 而且在增量函数 f 中还隐含 u_{i+1} , 故将此方法称为隐式方法。——译者

算方面没有多少价值。这一点从方程式 (3.18) 可以看得很清楚, 待解的 u_{i+1} 出现在方程式的两边, 这就是说该方程式在求解时必须进行变换。显式欧拉方程就不是这样的, 因为在方程式 (3.17) 中 u_i 的值是已经知道的, 所以我们可以直接求解。但是, 隐式欧拉方法比显式方法稳定; 因而, 尽管隐式方法效率很低, 在某些场合还是受欢迎的方法。

各种欧拉方法也可以由泰勒 (Taylor, 1715 年) 公式得到。通过泰勒公式, 我们可以把态变量的变化量 $u(t_0+h) - u(t_0)$ 表示成级数展开:

$$u(t_0+h) - u(t_0) = \sum_{j=1}^{n-1} \frac{h^j}{j!} \frac{d^j u(t_0)}{dt^j} + \eta_n \quad (3.20)$$

式中, η_n 是展开式在 $n < \infty$ 情况下的剩余误差。把三个相邻等间隔点 $t_{i-1} = t_i - h$, t_i 和 $t_{i+1} = t_i + h$ 的泰勒展开依次组合衔接, 得到下列三个方程:

$$\begin{cases} u_{i-1} - u_i = -h \frac{du_i}{dt} + \frac{h^2}{2!} \frac{d^2 u_i}{dt^2} - \frac{h^3}{3!} \frac{d^3 u_i}{dt^3} + \frac{h^4}{4!} \frac{d^4 u_i}{dt^4} - \dots \\ u_i - u_i = 0 \\ u_{i+1} - u_i = h \frac{du_i}{dt} + \frac{h^2}{2!} \frac{d^2 u_i}{dt^2} + \frac{h^3}{3!} \frac{d^3 u_i}{dt^3} + \frac{h^4}{4!} \frac{d^4 u_i}{dt^4} + \dots \end{cases} \quad (3.21)$$

例如, 用 h 去除这些方程中的最后一个, 可以推导出类似向前欧拉方法中得到的方程式 (3.15):

$$\frac{du_i}{dt} = \frac{u_{i+1} - u_i}{h} - \frac{h}{2} \frac{d^2 u_i}{dt^2} - \frac{h^2}{6} \frac{d^3 u_i}{dt^3} - \frac{h^3}{12} \frac{d^4 u_i}{dt^4} - \dots \quad (3.22)$$

这一展开式的截断误差可以用 h 的最低次项来表示。对于向后和中心差商同样可以推出其等价的泰勒型偏差 (参见下面的内容)。

3.3.4 跳步 (Leap-Frog) 法

同一阶显式和隐式欧拉方法相比, 采用更为对称的二阶“中心差分”或“跳步”方法, 可以使其截断误差明显减小:

$$\frac{du}{dt}(t_i) = \frac{u_{i+1} - u_{i-1}}{2h} + O(h^2) \quad (3.23)$$

在这种有限差分方法中，变量 u 在时间 t_{i+1} 时的值可由下式计算：

$$u_{i+1} = u_{i-1} + 2hf(u_i, t_i) \quad (3.24)$$

根据所要求的计算精度，较高阶的中心差分算法的公式也可以推导出来。

3.3.5 预测-校正法

预测-校正法也是有限差分方法。其最简单的形式包含有被称为“预测”的向前欧拉方法和随后对预测结果进行修正补值的所谓“校正”方法。这种方法的步骤可以应用于迭代方法。它与 Verlet 算法结合在一起就是在分子动力学中积分求解运动方程的最常用方法。

预测-校正法是由显式欧拉公式（见 3.3.3 节）给出态变量 u 在时间 t_{i+1} 时的第一个预测值，之后一步一步的往前计算。即：

$$u_{i+1}^{\epsilon} = u_i + hf(u_i, t_i) \quad (3.25)$$

这一步叫做预测步，因为它给出了 u 在 t_{i+1} 处的第一个预测值，并记为 u_{i+1}^{ϵ} 。第二步就是用隐式算法对这一预测值进行修正。

$$u_{i+1} = u_i + hf(u_{i+1}^{\epsilon}, t_{i+1}) \quad (3.26)$$

称这一步为校正步，因为它改变了 u_{i+1} 的初始显式预测值。经反复多次的使用第二步，即方程式 (3.26)，则预测-校正法就变成了迭代计算。这一并不改变有限差分方法阶数的过程就叫做收敛校正：

$$\begin{aligned} u_{i+1}^{\epsilon} &= u_i + hf(u_i, t_i) \\ \text{重复 } n \text{ 次 } \begin{cases} u_{i+1} = u_i + hf(u_{i+1}^{\epsilon}, t_{i+1}) \\ u_{i+1}^{\epsilon} = u_{i+1} \end{cases} \end{aligned} \quad (3.27)$$

迭代预测-校正方法作为有限差分算法，广泛地应用于分子动力学、流体动力学以及扩散模拟等研究领域。

3.3.6 科兰克-尼科尔森 (Crank-Nicholson) 法

科兰克-尼科尔森法是一种二阶有限差分方法。它是对 t_i 和 t_{i+1} 的 f 函数值求平均。态变量 u 在时间 t_{i+1} 时的值等于：

$$u_{i+1} = u_i + \frac{h}{2} [f(u_i, t_i) + f(u_{i+1}, t_{i+1})] \quad (3.28)$$

这一方法相当于一半时间间隔在时间 t_i 处确定出的导数上, 另一半时间间隔则在时间 t_{i+1} 处确定出的导数上。在数学上, 这一算法相当于梯形法则 (trapezoidal rule)。截断误差有一个衰减比例项, 即 h^2 (见图 3.3)。

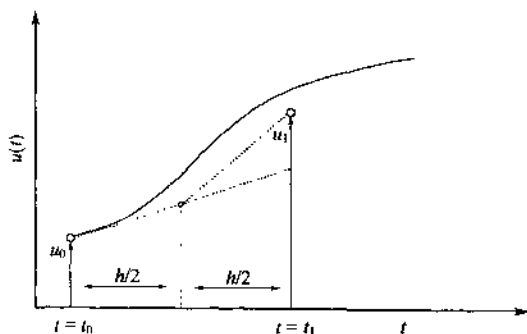


图 3.3 科兰克-尼科尔森方法示意图

Crank-Nicholson 方法也可以变化为预测-校正法。其中, u_{i+1}^ξ 的第一个预测值可由向前欧拉方法求出, 第二个预测值可利用 Crank-Nicholson 步的平均化得到。

$$u_{i+1}^\xi = u_i + hf(u_i, t_i)$$

$$\text{重复 } n \text{ 次} \begin{cases} u_{i+1} = u_i + \frac{h}{2} [f(u_i, t_i) + f(u_{i+1}^\xi, t_{i+1})] \\ u_{i+1}^\xi = u_{i+1} \end{cases} \quad (3.29)$$

由显式欧拉方法和科兰克-尼科尔森方法组合而成的迭代预测-校正法, 也被称为龙格-库塔 (Runge-Kutta) 方法。

3.3.7 龙格-库塔 (Runge-Kutta) 法

上而介绍的科兰克-尼科尔森方法, 主要以改进的欧拉算法为基础, 可以看作是广义龙格-库塔方法的一种特殊的二阶情况。事实上, 以前讨论的所有方法都是以不同时间计算出的导数来表示方程的解。因此, 所有以欧拉为基础的方法经常归类为推广的龙格-库塔算法。对于 Crank-Nicholson 方法的龙格-库塔公式 (3.29), 可以改写为:

$$\begin{cases} u_{i+1} = u_i + \frac{h}{2}(F_1 + F_2) \\ F_1 = f(u_i, t_i) \\ F_2 = f(u_i + hF_1, t_i + h) \end{cases} \quad (3.30)$$

在不同时刻，其函数通式为：

$$\begin{cases} F_n = f[u_i + h(A_{n1}F_1 + A_{n2}F_2 + \cdots + A_{nm-1}F_{n-1}), t_i + a_n h] \\ n = 1, \cdots, \theta \end{cases} \quad (3.31)$$

式中， a_n 和 A_{nm} 是系数； θ 为龙格-库塔近似的阶数。

方程式 (3.31) 同 Taylor 公式具有一定的相似性，从而我们可以把因变量的改变 $u(t_0 + h) - u(t_0)$ 表示成类似式 (3.20) 的级数展开形式。同时，Taylor 展开式只是在某一个点上成立，而 Runge-Kutta 方法所使用的是在各种不同点上的导数。此外，式 (3.31) 中的系数 a_n 和 A_{nm} 可以通过用 Taylor 级数展开式代替其中的函数式而导出，通过比较这两种形式的系数给出一个线性方程组，然后求解线性方程组就可以了。因此，从这个意义上讲，Taylor 展开式的最高阶数决定着 Runge-Kutta 算法的阶数。按照这一操作程序，四阶龙格-库塔公式中的系数满足下列式子：

$$\begin{cases} u_{i+1} = u_i + \frac{h}{6}(F_1 + 2F_2 + 2F_3 + F_4) \\ F_1 = f(u_i, t_i) \\ F_2 = f(u_i + \frac{h}{2}F_1, t_i + \frac{h}{2}) \\ F_3 = f(u_i + \frac{h}{2}F_2, t_i + \frac{h}{2}) \\ F_4 = f(u_i + hF_3, t_i + h) \end{cases} \quad (3.32)$$

3.4 有限 (FE) 法的基本原理

3.4.1 离散化和有限元法的基本步骤

有限元方法是一种常规数值解法。采用该方法可以对空间上的

边值和初值问题进行近似求解。这一方法的出发点就是，由恰当的插值函数对态变量进行近似代换，之后利用变分公式建立关于所研究问题的控制微分方程以及相应的离散代数型控制差分方程（见图 3.4）。

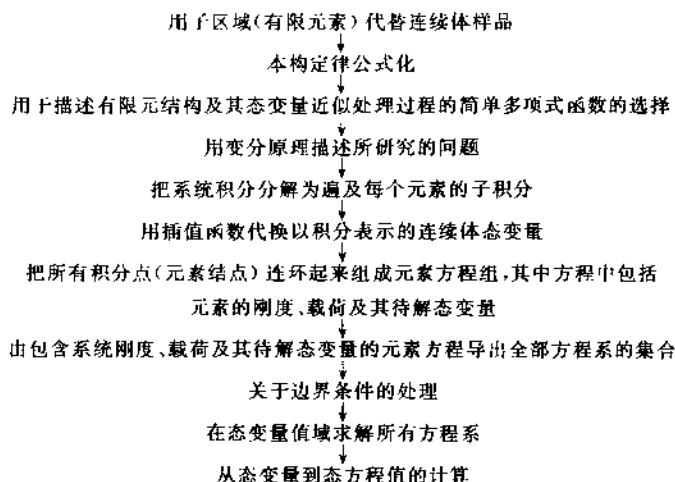


图 3.4 有限元法的基本步骤

然而，就常规的解析变分法而言，其目的在于通过一个在所考虑整个区域（研究的样品）上均有效的单一多项式寻找到特定问题的解。有限元方法可以用于样品形状较复杂的情况，其目的就是通过在每一个被称为“有限元”的子区域上构造近似值，从而给出所研究问题的解。因此，有限元法就是把所感兴趣的整个区域（这个区域也许是任意的几何形状）空间离散化为一系列具有相对简单形状的元素，这些元素能完全填充整个区域且不存在间隙和重叠。子区域相互连接的接头处被称为结点。有限元素的形态、大小及取向与一系列参数有关，例如样品的形状。

插值函数是以分段的形式定义的。它可以采用不同有限元中的各种系数甚至是各种函数（通常为线性函数或简单多项式）给出。这就相当于在所考虑的整个区域上假设一个分段线性的或多项式的

解。插值函数也被称为“试探函数”或“拟设函数”，它通常描述了用结点处态变量值表示每一元素中态变量的过程。大多数有限元方法是用这些函数对所谓等参数元素的结构形态和态变量进行表述。所以，对于等参数元来说，试探函数也被称为“形状函数”或“形态函数”（参见第六章）。

由于有限元法是对采用多项式函数代换各有限元态变量实际过程的近似，因而有限元越小这些函数就越简单。通常，所使用的多项式次数越高，则所允许使用的子区域就越大。因此，有限元的大小也依赖于选择的多项式插值函数。依据所研究的区域，通常采用线性或多项式函数，其次数选用二次的或三次的。最后，在那些态变量具有很大梯度的区域必须减小有限元的尺寸。为了减少计算时间，操作网络的临界区域越少越有利。初始离散化过程和网格更新都依赖于程序编制员的经验，并且由于这些人员对模拟过程的唯象认识，将通过初始离散化和网格更新带来偏差。例如，在对大应变塑性变形过程的模拟中，与有限元网络更新相关的坐标转换，常被看作一个有限元解法是否成功的最重要的因素。

在二维情况下，一个简单二次插值函数可以表示为：

$$u = a_{00} + a_{10}x_1 + a_{01}x_2 + a_{11}x_1^2 + a_{12}x_1x_2 + a_{22}x_2^2 \quad (3.33)$$

一般情况而言，系数 a_{00} 、 a_{10} 、 a_{01} 、 a_{11} 、 a_{12} 、 a_{22} 对每一个有限元素是不同的，这意味着近似解是分段的。由于有限元边界上的点 (\hat{x}_1, \hat{x}_2) 同时属于两个相邻有限元 i 和 j ，所以为了获得连续性近似过程，必须使两个有限元的 u 值在这一特殊点上相等，也就是 $u^i(\hat{x}_1, \hat{x}_2) = u^j(\hat{x}_1, \hat{x}_2)$ 。在有限元边界上， u 的一阶导数的连续性并不总是必须的。为了获得较好的近似解，我们必须采用较高次的多项式或减小有限元尺寸。

接下来的一个步骤就是根据其在单个有限元中的坐标确定一系列结点。结点位于有限元边界并至少属于两个有限元共有。每一个有限元的结点的数目等于所选择的插值函数中的系数的数目。因此，使用根据方程式 (3.33) 确定的二次拟设多项式，需要确定每一个子区域中的六个结点。

由此看出，拟设函数的待定系数 a_{00} 、 a_{10} 、 a_{01} 、 a_{11} 、 a_{12} 及 a_{22} ，可以分别用态变量 u 在六个结点 u_1 、 u_2 、 u_3 、 u_4 、 u_5 和 u_6 的值来表示：

$$\begin{aligned} u = & f_1(u_1, u_2, u_3, u_4, u_5, u_6) + f_2(u_1, u_2, u_3, u_4, u_5, u_6)x_1 \\ & + f_3(u_1, u_2, u_3, u_4, u_5, u_6)x_2 + f_4(u_1, u_2, u_3, u_4, u_5, u_6)x_1^2 \\ & + f_5(u_1, u_2, u_3, u_4, u_5, u_6)x_1x_2 + f_6(u_1, u_2, u_3, u_4, u_5, u_6)x_2^2 \end{aligned} \quad (3.34)$$

式中， $u_\alpha = u_\alpha^i(x_1, x_2)$ ， $\alpha=1, 2, \dots, 6$ 为在元素 i 中处于位置 (x_1, x_2) 的结点编号；以此定义则有 $u_1 = u_1^i(x_1, x_2)$ ， $u_2 = u_2^i(x_1, x_2)$ ， $u_3 = u_3^i(x_1, x_2)$ ， $u_4 = u_4^i(x_1, x_2)$ ， $u_5 = u_5^i(x_1, x_2)$ ，以及 $u_6 = u_6^i(x_1, x_2)$ 。

下一步，就是根据变分原理，将描述所研究问题的原有微分方程转变为等价的积分形式。这一任务来源于所谓变分计算中的逆问题。然而，原来意义的变分问题相当于寻找一个函数，若记这个函数为 $u(x)$ ，则 $u(x)$ 使由下式定义的泛函取极小或极大值，即：

$$I(u) = \int_{x_0}^{x_1} f(x, u, \frac{du}{dx}) dx = \text{extr} \quad (3.35)$$

变分逆问题就是针对给定的微分方程构造这样一个泛函，使得它的欧拉-拉格朗日 (Euler-Lagrange) 函数就是 $u(x)$ 。

为获得近似解，作为待解态变量的多项式试探函数，这时应该用它们相应的积分形式代换。由于用拟设多项式获得的近似解一般并不等于正确的解析解，这样就需要引入某些判据或原则以使导数取极小值。对于求解大尺度材料问题而言，作为获得近似解的基础条件，其大多数是由求解某一能量泛函的极小值而给出的（详见第十六章）。把拟设函数插入这些泛函之中，将会得到一个方程系，它们就是原来的连续性偏微分方程所对应的离散型方程，这些方程的解在结点是离散解。

在固体力学领域广泛使用两个能量判据，即变分虚功原理和虚位移原理。后者常用于材料非线性响应特性，而最小势能原理常用于材料线性响应特性（见图 3.5）。

上述后一种方法常被表示为狄利克雷 (Dirichlet) 变分原理^①。作为首先引入的较为简单的最小化方法, 自然会想到所谓最小二乘方拟合法。然而, 不论哪一种情况, 首先要把微分方程变换为与其对应的积分形式, 即

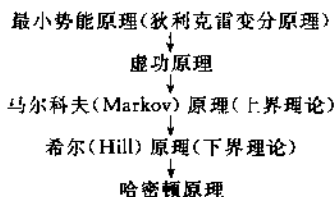


图 3.5 广义变分原理的典型例子

方程式 (3.35), 并用试探函数或插值函数代替待解函数。例如, 用微分方程表示待解一维边值问题, 则有:

$$\frac{d^2 u}{dx^2} = u \quad (3.36)$$

其边值为 $u(x=a)=u_a$ 和 $u(x=b)=u_b$, 这就等于对定积分寻找一个函数 $u(x)$, 使其满足边界条件, 同时使下式取极小值:

$$\int_a^b \left[u^2 + \left(\frac{du}{dx} \right)^2 \right] dx \quad (3.37)$$

这种问题就是所谓的“变分”问题, 已由 Euler 和 Lagrange 给予了详细研究和讨论。里茨 (Ritz) 为解决这一问题, 用一系列待定系数 $c_0, c_1, c_2 \cdots c_n$ 和一组给定函数 $\Phi_1(x), \Phi_2(x) \cdots \Phi_n(x)$ 进行组合并以下式形式表示 u :

$$u = c_0 + c_1 \Phi_1(x) + c_2 \Phi_2(x) + \cdots + c_n \Phi_n(x) \quad (3.38)$$

通过把原始微分方程变换为积分表达式 [见方程式 (3.36) 和式 (3.37)], 可以求得积分值, 其值是各系数的函数。通过计算就可以确定积分值的极小值。

原始方法是由里茨引入的, 目的在于使正确解和近似解之间的偏差在整个所研究的区域上达到最小。因而, 原始 Ritz 方法主要着眼于在整个系统上最大可能地在每一步都使正确解和近似解一致。然而, 这种方法在处理二维和三维区域时有较大缺点, 因为在

^① 可以证明, Dirichlet 变分势能原理等价于虚位移原理 (Curnier, 1994), 参见第十六章。

这时分别用 $\Phi_i(x_1, x_2)$ 和 $\Phi_i(x_1, x_2, x_3)$ 代替 $\Phi_i(x_1)$, 对不规则边界条件的处理是很困难的。

从而, 把原始 Ritz 方法加以修正, 以便可以分段求解而不是整个区域, 这就相当于把方程式 (3.37) 的积分转变成遍及子区域积分的总和:

$$\begin{aligned} \int_a^b \left[u^2 + \left(\frac{du}{dx} \right)^2 \right] dx &= \int_{a=a_0}^{a_1} \left[u^2 + \left(\frac{du}{dx} \right)^2 \right] dx \\ &+ \int_{a_1}^{a_2} \left[u^2 + \left(\frac{du}{dx} \right)^2 \right] dx + \cdots + \int_{a_n}^{b=a_{n+1}} \left[u^2 + \left(\frac{du}{dx} \right)^2 \right] dx \\ (u &= u_0 < a_1 < a_2 < \cdots < a_n = b) \end{aligned} \quad (3.39)$$

对于每一个区间 $a_{i-1} < x < a_i$ 可以理解为是第 i 个有限元, 其作为待定态变量的多项式插值函数可以用相应的积分代替。这种方法使得在结点处的分段式误差达到最小, 而不是使整个误差最小 (亦即其积分偏差每一步都遍及整个区域)。

在有限元方法中的 Ritz 变分算法, 原来是以相对简单的最小化手续进行计算。现在如果把正确解与近似解之间的偏差相乘一个所谓权重函数, 然后求极小值, 如此就可以改进这种方法。关于变分方法应用于有限元法的详细讨论请参阅下列作者的专著: Courant (1943), Livesley (1983), Zienkiewicz and Morgan (1983), Rao (1989), Zienkiewicz and Taylor (1989), Rowe, Sturgess, Hartley, and Pillinger (1991), and Zienkiewicz and Taylor (1991)。

3.4.2 里茨 (Ritz) 变分法

上一节我们介绍了变分算法和有限元法的基本思想。然而, 在讨论有限元模拟方法应用于介观和宏观尺度 (见第十六章) 之前, 首先了解有关变分算法的基本步骤是很有帮助的。同时, 将通过一个简单的解析例子, 加深对一些基本原理的理解, 并为下面各章的学习打下基础。

现在的任务就是对一个有限元采用经典里茨方法就简单边值问题进行近似解析求解。首先, 我们考虑一维普通二阶微分方程, 这

是对所描述的材料问题进行公式化后建立起来的，并假定这一微分方程的解析解是不清楚的：

$$\frac{d^2 u}{dx^2} = 12Kx^2 \quad (3.40)$$

式中，函数 u 可以当作态变量或因变量看待，并依赖于自变量 x ； K 是参数，比如材料常数等。对微分方程补充两个边界条件，即：

$$\begin{cases} u(x=0) = 0 \\ u(x=1) = K \end{cases} \quad (3.41)$$

下一步就是选择一个简单多项式试探函数 $a(x)$ ，尽管对于选择合适拟函数并无通用规则，但是采用反映材料特性的函数，一般可以给出一个好的估算结果，至少在唯象理论上可以这么做。为保证近似求解尽可能简单，可以选用二次形式。例如：

$$a(x) = Ax^2 + Bx + C \quad (3.42)$$

其中 A 、 B 、 C 为常数，在下一步我们就必须考虑由方程式 (3.41) 给定的边界条件：

$$\begin{cases} a(x=0) = Ax^2 + Bx + C = 0 \Rightarrow C = 0 \\ a(x=1) = Ax^2 + Bx + C = 0 \Rightarrow C = K - A \end{cases} \quad (3.43)$$

因此，综合式 (3.41) 和式 (3.42) 两式，可得：

$$a(x) = Ax^2 + (K - A)x \quad (3.44)$$

现在，对于原始微分方程的近似解，必须运用拟设函数，即：

$$\frac{d^2 u}{dx^2} - 12Kx^2 = 0 \quad (3.45)$$

变成：

$$\frac{d^2 a}{dx^2} - 12Kx^2 = 2A - 12Kx^2 \neq 0 \quad (3.46)$$

显然，这个解是不正确的，因为式 (3.46) 右边并不等于零，其偏差是 $2A - 12Kx^2$ ，这就是所求近似解的误差，记为 $\epsilon(x)$ 。

按照 Ritz 方法的步骤，下一步就是近似解的修正，这就是对误差 $\epsilon(x)$ 求极小。由于我们没有材料特性的任何详细信息，也没有所描述过程类型的信息，只有式 (3.40) 和式 (3.41) 所给出的

方程，所以我们在计算误差 $\epsilon(x)$ 平方的积分后，将积分关于 A 求极小值，这是最简单的近似方法。对此，用公式表示则有：

$$Q = \int_0^1 \epsilon^2(x) dx \quad (3.47)$$

在边界条件描述的间隔内求极小值，则有：

$$\frac{\partial Q}{\partial A} = 2 \int_0^1 \epsilon(x) \frac{\partial \epsilon(x)}{\partial A} dx = 2 \int_0^1 (2A - 12Kx^2) 2dx = 0 \quad (3.48)$$

通过对式 (3.48) 求积分，我们可以得 $A = 2K$ 。因而，原始多项式拟设函数（[式 (3.42)]）等于由平方误差在 $x=0$ 到 $x=1$ 范围内求极小得到的优化形式，即

$$a(x) = 2Kx^2 - Kx \quad (3.49)$$

正如从这个例子所看到的，可以由使用更高阶多项式拟设函数或把原始元素再分成更小的元素达到改进近似方法之目的。更进一步的改善，可以通过改变极小化过程来实现。代替使用对平方误差求极小值的方法，我们可以引入某个权重函数 $w(x)$ ，把式 (3.48) 变为：

$$\int_{x_0}^{x_1} \epsilon(x) w(x) dx = 0 \quad (3.50)$$

由于特殊权重函数的使用，从中导出了所谓 Galerkin 的方法。关于变分方法更多的例子，可以阅读下列作者的著作：Forsythe and Wasow (1960)，Richtmyer and Morton (1967)，Dettman (1969)，Marsal (1976)，Boas (1983)，DeVries (1994)，and Bellomo and Preziosi (1995)。

第 二 部 分

纳观至微观尺度的 模拟方法

第四章 基本原理

在原子尺度上关于微结构的预测，需要求解和处理大约 10^{23} 个原子核的薛定谔方程以及它们的电子壳层^①。这时，微分方程含有用于描述所有粒子之间可能相互作用的哈密顿量 (Hamiltonian)。对于一个质量为 m 、坐标为 \mathbf{r} 且在势场 $U(\mathbf{r})$ 中运动的粒子，若令其波函数为 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ ，则其含时薛定谔方程可表示成如下形式：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\mathbf{r},t)+U(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r},t)=i\hbar\frac{\partial\Psi(\mathbf{r},t)}{\partial t} \quad (4.1)$$

式中， $\hbar=h/2\pi$ ， h 为普朗克 (Planck) 常数； $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 可理解为 $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r}_x d\mathbf{r}_y d\mathbf{r}_z$ ，是表示粒子在体积元 $d\mathbf{r}_x d\mathbf{r}_y d\mathbf{r}_z$ 内任意一时刻所出现的几率。

对于处在能量为 E_k 的本征态上的束缚粒子，方程式 (4.1) 可以分成时间相关及时间无关两部分：

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi_k(\mathbf{r}) \exp\left(-i\frac{E_k t}{\hbar}\right) \quad (4.2)$$

不含时薛定谔方程为：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_k(\mathbf{r})+U(\mathbf{r})\psi_k(\mathbf{r})=E_k\psi_k(\mathbf{r}) \quad (4.3)$$

类似于经典能量方程。这一不含时间表达式可以看作是一个算符方程，且用 $i\hbar\nabla$ 代替动能 $p^2/2m$ 中的经典动量 p ，则有：

$$\hat{H}\psi_k(\mathbf{r})=E_k\psi_k(\mathbf{r}) \quad (4.4)$$

式中， \hat{H} 是哈密顿算符。类比经典描述，可以把方程式 (4.3) 推广到含有 N 个粒子的情况，并考虑到粒子之间的相互作用，则有：

① 这里忽略了相对论效应以及自旋磁矩引起的能量贡献。

$$-\hbar^2 \left(\sum_i \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 \right) \psi_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) + U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \\ \psi_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) + U = E_k \psi_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (4.5)$$

例如，设某种材料中含有质量为 m_e 的 i 个电子，其带单位负电荷 $q_e = -e$ ，空间坐标为 \mathbf{r}_{ei} 以及 j 个质量为 m_n 的原子核，其带正电荷 $q_n = z_n e$ ，空间坐标为 \mathbf{r}_{nj} ，则这个系统的本征值方程为：

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 \psi_k(\mathbf{r}_{e1}, \mathbf{r}_{e2}, \dots, \mathbf{r}_{ei}, \mathbf{r}_{n1}, \mathbf{r}_{n2}, \dots, \mathbf{r}_{nj}) - \\ \frac{\hbar^2}{2} \sum_j \frac{1}{m_{nj}} \nabla_j^2 \psi_k(\mathbf{r}_{e1}, \mathbf{r}_{e2}, \dots, \mathbf{r}_{ei}, \mathbf{r}_{n1}, \mathbf{r}_{n2}, \dots, \mathbf{r}_{nj}) + \\ \left(\sum_{\substack{i_1, i_2 \\ i_1 \neq i_2}} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{e1} - \mathbf{r}_{e2}|} + \sum_{i, j} \frac{z_i e^2}{|\mathbf{r}_{ei} - \mathbf{r}_{nj}|} + \sum_{\substack{j_1, j_2 \\ j_1 \neq j_2}} \frac{z_{j1} z_{j2} e^2}{|\mathbf{r}_{n1} - \mathbf{r}_{n2}|} \right) \\ \psi_k(\mathbf{r}_{e1}, \mathbf{r}_{e2}, \dots, \mathbf{r}_{ei}, \mathbf{r}_{n1}, \mathbf{r}_{n2}, \dots, \mathbf{r}_{nj}) \\ = E_k \psi_k(\mathbf{r}_{e1}, \mathbf{r}_{e2}, \dots, \mathbf{r}_{ei}, \mathbf{r}_{n1}, \mathbf{r}_{n2}, \dots, \mathbf{r}_{nj}) \quad (4.6)$$

在上述哈密顿算符中出现的各项，表明了由晶格动力学 (\mathbf{r}_n , $\hbar^2/2m_{nj}$) 决定的材料性质与由电子体系 (\mathbf{r}_{ei} , $\hbar^2/2m_{ei}$) 决定的材料性质之间存在的差别。例如，由晶格动力学决定的性质包括声传播、热膨胀、比热容的非电子贡献部分、半导体及陶瓷的热导率、结构缺陷；由电子体系决定的材料性质有：电导率、金属热导率以及超导电性。初看起来，这些想法似乎不够准确，因为决定原子核位置的是电子波函数及其电荷密度。而且，基态电子的弛豫时间比原子核的弛豫时间要小三个数量级这样一个事实，我们可以把“轻”的电子的运动同“重”的原子核的运动分离开来考虑。这就等于说，不论原子核的位置如何，电子体系实际上都保留在基态。这一思想就是所谓的“绝热近似”或“玻恩-奥本海默 (Born-Oppenheimer) 近似”。

根据绝热近似，我们可以把式 (4.6) 中的严格波函数 ψ 分成两个独立的波函数，一个是描述电子运动状态的 φ ，另一个是描述原子核运动状态的 ϕ ， $\psi(\mathbf{r}_{e1}, \mathbf{r}_{e2}, \dots, \mathbf{r}_{ei}, \mathbf{r}_{n1}, \mathbf{r}_{n2}, \dots, \mathbf{r}_{nj}) = \varphi(\mathbf{r}_{e1}, \mathbf{r}_{e2}, \dots, \mathbf{r}_{ei}) \phi(\mathbf{r}_{n1}, \mathbf{r}_{n2}, \dots, \mathbf{r}_{nj})$ 。这一近似方法相当于把

重的部分（核）的运动同轻的部分（电子）的运动分离开来，其相应的薛定谔方程为：

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\substack{i_1, i_2 \\ i_1 \neq i_2}} \frac{e^2}{|r_{ei_1} - r_{ei_2}|} + \sum_{i,j} \frac{z_i z_j e^2}{|r_{ei} - r_{ej}|} \right) \varphi_{ke}(r_{e1}, r_{e2}, \dots, r_{ei}) = E_{ke}^e \varphi_{ke}(r_{e1}, r_{e2}, \dots, r_{ei}) \quad (4.7)$$

对于电子体系，其本征值为 E_{ke} ，以及：

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_j \frac{1}{m_n} \nabla_j^2 + \sum_{\substack{j_1, j_2 \\ j_1 \neq j_2}} \frac{z_{j_1} z_{j_2} e^2}{|r_{nj_1} - r_{nj_2}|} + \sum_{i,j} \frac{z_i z_j e^2}{|r_{ei} - r_{ej}|} \right) \phi_{kn}(r_{n1}, r_{n2}, \dots, r_{nj}) = E_{kn}^n \phi_{kn}(r_{n1}, r_{n2}, \dots, r_{nj}) \quad (4.8)$$

对于原子核，其本征值为 E_{kn} 。

利用哈特里-福克（Hartree-Fock）或局域电子密度泛函理论关于方程式（4.7）的近似求解，构成了在固定原子核坐标时对电子基态进行计算的基础。由于严格的基态波函数对应的能量比其他任何可容许波函数对应的能量都低，因而可直接用变分形式表述这些理论。方程式（4.8）是关于瞬间平衡原子组态预测的基础（参见第七章）。

这一部分作为本书的第二部分，主要研究处理原子尺度上的结构与分布函数的模拟问题，亦即对方程式（4.8）进行近似处理，并求出其离散的或统计的数值解。关于方程的这些解法可以分成随机性方法和确定性方法两大类。同时，把第一类方法常称为蒙特卡罗方法，而把第二类方法称为分子动力学方法。在 7.2.7 节中，将对固定原子核时的多电子体系能带计算作简要讨论。在计算材料学中，蒙特卡罗方法被广泛地应用于随机地确定存在已知分布函数情况下的平衡态，或对运动方程的积分形式进行直接求解（Metropolis 等人，1953；Hammersley and Handscomb, 1964；Binder, 1984；Kalos and Whitlock, 1986；Suzuki, 1987）。

把蒙特卡罗方法应用于统计学领域，这可以通过采用无相关随机数组成的 Markov 链来完成一系列随机计算机实验，这样就使我们可以合理的计算时间内对相空间大量的状态进行研究。大多数

蒙特卡罗方法都要用到权重的概念，也就是说，在所考察组态之间的转移概率取决于状态之间固有的统计相关性。根据系统的各态历经假说，我们可以得到在相空间沿运动轨迹的伪时间平均值。在恰当哈密顿量选定以后，蒙特卡罗方法对计算态函数值及关联函数特别有用。

统计蒙特卡罗积分形式是关于平衡态预测的经典方法，也就是用于研究正则系综的与路径无关的性质。此外，它们作为近似方法，还可以在路径相关特性的模拟时给出动量，例如在微结构动力学领域对路径相关性的研究是一个重要的内容。应该明确指出，蒙特卡罗方法并不仅仅局限于对平衡问题的预测，而且还可以用于求解任何可变为积分形式的微分方程。各种不同的蒙特卡罗近似方法，其原始想法就是为数值积分提供一个随机方法。广义上讲，它们在原子论层次上没有内禀标度，可以用于任何尺度；同时，它们还可应用于合适的概率模型。

在输运和相变现象研究领域，有许多非原子论蒙特卡罗方法应用的典型例子。蒙特卡罗预测方法在微结构模拟领域的推广和应用获得了很大进步，这归功于把用于磁畴模拟的伊辛晶格模型改进完善为可以进行广义畴模拟的多态波茨 (Potts) 模型 (Potts 1952; Wu 1982)。这种常被称为 q 态波茨模型的近似方法，采用广义自旋代替双自旋数。这样，通过引入等自旋区域的概念，我们就可以离散地描述各种类型的畴。在微结构模拟中，这些畴可以理解为具有相同取向的材料区域，这时忽略了相同畴邻接之间的作用能而只考虑不同畴邻接之间的相互作用。不同畴邻接之间作用能的考虑，可以用于研究界面的状态。在 Potts 晶格模型中，每一个模拟步骤都是用常规 Metropolis 蒙特卡罗算法完成的，这时需使用 δ 型哈密顿量，用以表示不同晶格邻接的情况。结构演化可由系统的瞬变特性表现出来。所谓系统瞬变特性，就是指畴大小及形状在介观尺度上的演化。原始的蒙特卡罗近似被限定于模拟计算路径无关的状态函数值，但是现在它们通过 q 态波茨模型，已经发展成为模拟路径相关微结构演化的一个方便方法。当采用一个内部动力学量，诸如

蒙特卡罗步数和把格座计算在内时，伊辛型和波茨型蒙特卡罗模型有时也被称为动力学蒙特卡罗模型（Anderson 等人 1984；Srolovitz 等人 1984；Grest 等人 1988；Srolovitz 等人 1988；Rollett 等人 1989；Glazier 等人 1990；Anderson and Rollett 1990；Holm 等人 1996）。畴生长和收缩的动力学波茨型模拟常用于在介观尺度上预测微结构演化。它们用于处理介观尺度模拟的问题将在后面第十二章中给以讨论。各种蒙特卡罗方法在原子尺度应用方面的一些特殊考虑将在这一部分最重要的一章中详细描述（第六章）。

大多数分子动力学方法是基于把方程式（4.8）变换为经典形式，也就是用经典动量表达的动能项代替其在量子力学中的表达式：

$$\frac{1}{2} \sum_j \frac{p_j^2}{m_j} + U = \frac{1}{2} \sum_j m_j v_j^2 + U = E \quad (4.9)$$

利用下式牛顿运动定律可求解上述方程关于一个原子核在势场 U 作用下的运动：

$$m \frac{\partial v}{\partial t} = - \nabla U \quad (4.10)$$

各种或多或少带有经验性的典型势将在 7.2 节中讨论。蒙特卡罗方法流行于进行平衡性质的模拟，而分子动力学方法则主要用于离散化求解运动方程。因而它们在对晶格缺陷动力学特性的预测中特别重要（Alder and Wainwright 1959；Verlet 1967；Catlow and Mackroth 1982；Hoover 1986；Allen and Tildesley 1989；Tersoff 等人 1992；Broughton 等人 1993；Sutton and Balluffi 1995）。与蒙特卡罗方法的随机本性截然不同，分子动力学方法是确定性的。

根据系统的各态历经假说（Halmos 1955；Farquhar 1964；Bedford 等人 1991），热力学量可以作为模拟的时间平均值而计算出来。因此，利用分子动力学方法，我们可以在原子尺度上模拟多体相互作用的热力学特性及其与路径相关的动力学特性（Alder and Wainwright 1960；Rahman 1964；Verlet 1968）。因此，初看起来分子动力学模拟的确定性特征似乎优于随机性的蒙特卡罗方法，

然而，分子动力学方法在统计学方面也存在其局限性，蒙特卡罗和分子动力学两种方法均可在状态空间沿各自轨迹计算其平均值。而且，对自由度数为 $6N$ 的多维系统，与分子动力学模拟沿其确定性轨道相比，蒙特卡罗积分沿其随机轨迹可考虑更多的状态。这就是说，与蒙特卡罗法相比，分子动力学方法实际可进入的状态要少。此外，各态历经假说关于通过时间积分求得平均值的正确性从来也没有给出过明确的证明（Farquhar 1964）。

尽管如此，分子动力学方法的巨大价值表现在，对那些虽然经过巨大努力也不能给出经得起实验检验的结果的尺度范围，它能够给出关于微结构动力学方面的预测。在原子论层次上，它是能提供深入理解微结构演化路径相关性研究途径的惟一确定性模拟方法。

第五章 原子尺度模拟的统计力学

原子尺度模拟可以用来预测平衡态和瞬变热力学态、关联函数以及原子动力学特性。这可以通过对多体[●]相互作用问题的离散或统计的数值计算来实现。所涉及的粒子之间的相互作用，通常采用合适的哈密顿量表示。

通常，我们感兴趣的是如何从这样的原子尺度模拟中推断出宏观性质的相关数据。为此，需要借助恰当的统计学方法。本章将讨论详细微观信息的转换，也就是把从原子尺度模拟中获得的微观信息转换为宏观信息，在这一过程中的定量（分析）工具是由统计力学提供的。

统计力学一般被分为两个主要学科分支，这就是平衡统计力学和非平衡统计力学。前者主要研究热力学定律的起源、热力学态函数值的计算以及用其原子论性质表述的系统的其他平衡特性；后者主要研究近热力学平衡系统、宏观输运方程的本质及其各种系数以及用其原子论性质表述的系统的其他非平衡性质。同时，第一个研究领域又可称为“统计热力学”，第二个研究领域被称为“统计动力学”。

本章将以麦克斯韦（Maxwell）、玻耳兹曼（Boltzmann）及吉布斯（Gibbs）的工作为基础，对用公式表述和分析原子尺度模拟所需要的平衡统计力学原理进行复习和讨论。同时，还将涉及到非平衡统计力学的一些方面。更详细地论述，可参阅下列作者的著述：Boltzmann（1905），Hill（1956），Reif（1965），Wannier（1966），Pointon（1967），Keststein and Dorfman（1971），Münster

● 这里物体一词是指在连续尺度以下和电子尺度以上的任一材料组成部分，例如，它可以是原子或分子。

(1974), Ludwig (1979), Atkins (1986), Allen and Tildesley (1989), Honerkamp and Romer (1993)。

经典的微观热力学态，也就是由 N 个平移运动的粒子组成的非量子化原子气体，可以由其粒子矢量 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ 的三个分量和粒子速度或与之对应的动量 $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N$ 的三个分量来描述。在现实体系中所考虑的原子数是 10^{25} 量级。因此，从原子论的角度看，我们必须处理至少 6×10^{25} 数目的巨大微观数据集合，方能完全确定一个系统的宏观状态。位置和动量矢量的这 $6N$ 个分量或自由度 (DOF)，可以看作是在被称为相空间的多维空间中的坐标。按照所规定的宏观系统参数，亦即基于构成态函数的基础，一般可以处理吉布斯相空间或亥姆霍兹相空间。在其时间演化过程中的任一时刻，系统可以用相空间中一些数据点（速度和位置）的特殊集合来表征（见图 5.1）。这一矢量集可以组合构成一个 $6N$ 维量 $\Gamma(t)$ ：

$$\Gamma(t) = \{\mathbf{r}_1(t), \dots, \mathbf{r}_N(t), \mathbf{p}_1(t), \dots, \mathbf{p}_N(t)\} \quad (5.1)$$

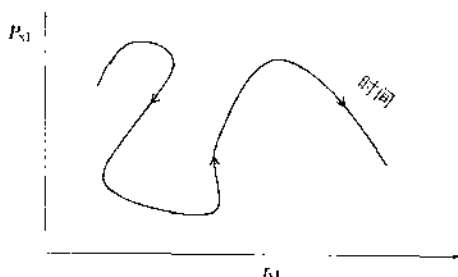


图 5.1 二维相空间中点的运动轨迹

[图中只给出了在 $6N$ 个坐标 $r_{x_1}(t), r_{x_2}(t), \dots, r_{x_N}(t), p_{x_1}(t), p_{x_2}(t), \dots, p_{x_N}(t)$

中的两个坐标 $r_{x_1}(t)$ 和 $p_{x_1}(t)$ 的时间演化，箭头表示时间连续增加]

相空间中的每一个点表示了任一特定时刻的一个典型系统。鉴于 $6N$ 个可能存在的坐标，对经典粒子的相空间，有时记为 $\Gamma_{6N}(t)$ 或简写为 Γ 。当然，在非经典哈密顿量中出现的微观自由度，例如粒子自旋，将是进一步要给以考虑的。将 $\Gamma(t)$ 以微分形式表示，有：

$$\begin{aligned}
d\Gamma(t) = & dr_{x1}(t) \cdot dr_{y1}(t) \cdot dr_{z1}(t) \cdot dr_{x2}(t) \cdot dr_{y2}(t) \cdot dr_{z2}(t) \cdots \cdot \\
& dr_{xN}(t) \cdot dr_{yN}(t) \cdot dr_{zN}(t) \cdot dp_{x1}(t) \cdot dp_{y1}(t) \cdot \\
& dp_{z1}(t) \cdot dp_{x2}(t) \cdot dp_{y2}(t) \cdot dp_{z2}(t) \cdots \cdot \\
& dp_{xN}(t) \cdot dp_{yN}(t) \cdot dp_{zN}(t)
\end{aligned} \quad (5.2)$$

式中, $r_{x1}(t)$ 表示粒子“1”的位置矢量 r 的 x 分量, 它是时间 t 的函数; $p_{x1}(t)$ 是粒子“1”的动量矢量 p 的 x 分量, 它是时间 t 的函数。上式可以改写为更为紧凑的形式:

$$d\Gamma(t) = d\mathbf{r}^{3N}(t) d\mathbf{p}^{3N}(t) \quad (5.3)$$

量 $d\Gamma(t)$ 可认为是相空间中在 $\Gamma(t)$ 点附近的一个体积元。一个系统的时间演化, 可以用相空间中 $\Gamma(t)$ 的时间轨迹来表征。动力学蒙特卡罗模拟可给出沿重要抽样法 (亦即权重抽样法) 计算的随机轨迹的点的状态; 而分子动力学模拟可以得出沿确定性轨迹的点的状态, 这时的轨迹通过求解所有粒子的经典运动方程给出。

针对由 10^{24} 个粒子组成的系统, 就获得宏观性质的有关信息而言, 对所有分子的坐标、速度取向以及角速度进行求解处理, 既不容易也不必要。由此来说, 统计力学的中心思想就是, 用几个宏观参量诸如粒子数 N 、体积 V 、温度 T 、能量 E 、化学势 μ 、热容 C 或压强 P , 代替描述热力学态的 $6N$ 个微观参量。对所描述的宏观参量, 可以通过对所有粒子的微观参量的涨落求平均值而得到。

之所以计算平均值, 其原因在于微观状态的数目要比宏观状态的数目多得多。换句话说, 一个宏观状态可以由许多微观状态来实现。也就是, 粒子必须满足相同的宏观约束条件, 但在其微观状态可以有差别。从而通过使用平均值概念, 给我们这样一个看法: 由大量存在相互作用的粒子组成的系统, 其宏观性质对微观细节 (原子性、状态) 并不敏感。

此外, 在下文中记为 $\langle q \rangle$ 的平均值的计算, 反映了可以把粒子与平均性质联系在一起这样一个重要实践经验, 这就是有平均性质的粒子的出现概率大于没有平均性质的粒子。这就意味着, 宏观可观测量 q_{exp} 可对应于并且等于系统平均 $\langle q \rangle$ 。

综合分析平均值和原子论模拟, 可以使我们正确地理解外部施

加的宏观约束条件（诸如压强或体积）以及考察态变量值预测结果的一致性。这表明，在微结构模拟方面，统计力学补充完善并决定着关于位置和速度的预测。

相空间所有点的集合与其各自概率一起规定着一个系综（见表 5.1）。换言之，系综描述了在某种宏观约束条件下所有允许微观状态的概率，其约束条件可以由一组外加宏观参量来表示。在平衡统计力学范畴下，我们可以处理稳定系综。根据所规定的一系列宏观条件，可以把系综分别叫做“宏观正则”或简称为“正则”稳定系综（具有确定的 N 、 V 、 T ）、“微正则”稳定系综（具有确定的 N 、 V 、 E ）、“巨正则”稳定系综（具有确定的 V 、 T 、 μ ），以及“等压等温”稳定系综（具有确定的 N 、 P 、 T ）。在正则系综、微正则系综和等压等温系综中，其基本组分浓度是固定不变的，而在巨正则系综中它依赖于所确定的化学势。

表 5.1 蒙特卡罗和分子动力学中的系综类型

系 综	确定的参量	系 综	确定的参量
宏观正则	粒子数、体积、温度	巨正则	体积、温度、化学势
微正则	粒子数、体积、能量	等压等温	粒子数、压强、温度

宏观正则或正则系综是蒙特卡罗方法模拟处理的典型代表。这里，假定 N 个粒子处在体积为 V 的盒子内，并将其埋入温度恒为 T 的热浴中。此时，总能量和系统压强可能在某一平均值附近起伏变化。正则系综的特征函数就是亥姆霍兹自由能 $F(N, V, T)$ 。

把 N 个粒子放入体积为 V 的盒子，并固定总能量 E ，这样的微正则系综被广泛应用在分子动力学模拟中。这时，系综的温度和压强可能在某一平均值附近起伏变化。微正则系综的特征函数就是熵 $S(N, V, E)$ 。

巨正则系综具有确定温度 T 、给定化学势 μ 以及恒定体积 V ，通常是蒙特卡罗模拟的对象和手段。这时，系统能量、压强以及粒子数会在某一平均值附近有一个起伏。巨正则系统的特征函数就是马休（Massieu）函数 $J(\mu, V, T)$ 。

等压等温系统具有给定的温度 T 、压强 P 和粒子数 N ，一般是在蒙特卡罗模拟中加以实现。其总能量和系统体积可能存在起伏。等压等温系综的特征函数就是吉布斯自由能 $G(N, P, T)$ (见图 5.2)。

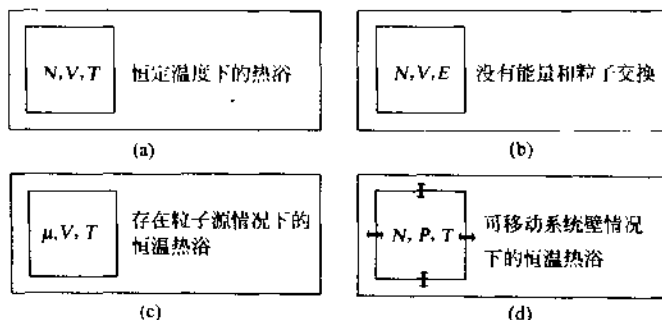


图 5.2 在原子尺度蒙特卡罗和分子动力学模拟中的典型系综
(a) 正则系综 [具有确定的 N, V, T , 亥姆霍兹自由能 $F(N, V, T)$ 特征函数]; (b) 微正则系综 [N, V, E 确定, 熵 $S(N, V, E)$ 为特征函数]; (c) 巨正则系综 [V, T, μ 确定, 马休函数 $J(\mu, V, T)$ 为特征函数]; (d) 等压等温系综 (N, P, T 确定, 吉布斯自由能为特征函数)

通过计算时间平均或系统平均, 可以从微观粒子体系中获得统计数据。这些平均值的等价性就是各态历经理论的依据。使用时间平均 $\langle q \rangle_{\text{time}}$, 是宏观可观测量 q_{exp} 对微观状态时间涨落不敏感这一假说的必须结果。

$$\langle q \rangle_{\text{time}} = q_{\text{exp}} = \langle q[\mathbf{r}(t)] \rangle_{\text{time}} = \lim_{t_{\text{exp}} \rightarrow \infty} \frac{1}{t_{\text{exp}}} \int_{t_0}^{t_0+t_{\text{exp}}} q[\mathbf{r}(t)] dt \quad (5.4)$$

相应地, 系综平均 $\langle q \rangle_{\text{ens}}$ 的正确性, 是基于宏观可观测量 q_{exp} 对微观状态的相空间涨落不敏感。换言之, 系综平均可以通过用遍及所有系综的平均 (这时, 状态在给定时间 $t = t_{\text{fix}}$ 被冻结) 代替方程式 (5.4) 给出的时间平均 $\langle q \rangle_{\text{time}}$ 而得到。

$$\langle q \rangle_{\text{ens}} = q_{\text{exp}} = \langle q[\mathbf{r}(t = t_{\text{fix}})] \rangle_{\text{ens}} = \int_{\mathbf{r}} q(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5.5)$$

式中, $\rho(\Gamma) = \rho(r_1, \dots, r_N, p_1, \dots, p_N)$ 是概率分布函数。有时, 它也被称为相空间分布函数或简称为分布函数。在给定宏观状态下, $d\Gamma$ 表示在相空间点 Γ 附近的体积元, 则 $\rho(\Gamma)$ 正比于在时刻 $t=t_0$ 系统的微观状态处在 $d\Gamma$ 内的概率。由于微观状态必须确实存在于相空间的某一个地方, 因而分布函数对整个相空间的积分应等于 1, 亦即:

$$\int_{\Gamma} \rho(\Gamma) d\Gamma = 1 \quad (5.6)$$

从刘维尔 (Liouville) 方程的经典表达式可知, 如果 $f(\Gamma)$ 表示平衡系综, 则它与时间完全无关, 亦即它仅是运动守恒量的函数。

$$\frac{\partial \rho(\Gamma)}{\partial t} = 0 \quad (5.7)$$

刘维尔定理可以作为概率密度守恒定律。这就意味着, 任何用恒量 $\rho(\Gamma)$ 表征的平衡系综都是稳定系综。

相空间的密度函数依赖于系统的哈密顿量, 亦即

$$\rho(\Gamma) = f[H(\Gamma)] \quad (5.8)$$

而且

$$H(\Gamma) = E_{\text{pot}}(r_1, \dots, r_N) + E_{\text{kin}}(p_1, \dots, p_N) \quad (5.9)$$

式中, $E_{\text{pot}}(r_1, \dots, r_N)$ 表示势能; $E_{\text{kin}}(p_1, \dots, p_N)$ 则表示动能项。

利用概率 $W(\Gamma)$, 并注意到粒子的能量 $H(\Gamma)$ 和正则配分函数^① (Canonical Zustandsintegral or Canonical Partition function) Z_{NVT} , 则正则系综的相空间密度函数 $\rho_{\text{NVT}}(\Gamma)$ 可以方便地给以描述。

统计力学中的一个基本假设就是, 系统中具有相同能量的各个微观状态出现的概率是相等的。在经典正则表述中, 这种概率可以用玻耳兹曼因子表示。对于处于热平衡的正则相空间

① 普朗克把它称为 “Zustandsintegral”, 即对所有状态求和; 这里的配分函数符号 Z 就来源于此。

组态 \mathbf{r} ，概率密度 $W_{\text{NVT}}(\mathbf{r})$ ，描述了非归一化统计权重，其表达式可写为：

$$W_{\text{NVT}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N! h^{3N}} \exp[-\beta H(\mathbf{r})] \quad (5.10)$$

式中， $\beta = 1/k_B T$ ，这里 k_B 为玻耳兹曼常数； $1/N!$ 是归一化因子，它是基于在 N 个全同粒子系统中交换两个全同粒子并不改变系统量子态的考虑而引入的；因子 $1/h^{3N}$ 是考虑到海森堡 (Heisenberg) 测不准关系而引入的，这 h^{3N} 可看成是在相空间中的微小单元的体积，在这一体积以下，位置和动量矢是不能再同时被确定。

正则配分函数 Z_{NVT} 作为权重对所有状态的积分，相当于一个归一化因子：

$$Z_{\text{NVT}} = \int_{\mathbf{r}} W_{\text{NVT}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{\mathbf{r}} \exp[-\beta H(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (5.11)$$

正则系综的相空间密度函数 $\rho_{\text{NVT}}(\mathbf{r})$ 可看作归一化权重配分函数，

$$\rho_{\text{NVT}}(\mathbf{r}) = \frac{W(\mathbf{r})}{Z_{\text{NVT}}} = \frac{\exp[-\beta H(\mathbf{r})]}{\int_{\mathbf{r}} \exp[-\beta H(\mathbf{r})] d\mathbf{r}} \quad (5.12)$$

在离散能量 $H(\mathbf{r})$ 和可分辨非量子粒子（即经典粒子——译注）的情况下，服从麦克斯韦-玻耳兹曼分布，这时用求和代替积分就可方便地写出其正则配分函数：

$$Z_{\text{NVT}} = \sum_{\mathbf{r}} \exp[-\beta H(\mathbf{r})] \quad (5.13)$$

对于特性参量 q ，其正则系综平均可写为：

$$\begin{aligned} \langle q \rangle_{\text{NVT}} &= \langle q [\mathbf{r}(t=t_{\text{fix}})] \rangle_{\text{NVT}} = \sum_{\mathbf{r}} \rho_{\text{NVT}}(\mathbf{r}) q(\mathbf{r}) \\ &= \frac{\sum_{\mathbf{r}} W(\mathbf{r}) q(\mathbf{r})}{\sum_{\mathbf{r}} W(\mathbf{r})} \end{aligned} \quad (5.14)$$

对于处于热平衡的微正则相空间组态 \mathbf{r} ，微正则概率密度 $W_{\text{NVE}}(\mathbf{r})$ 描述了非归一化统计权重，其表达式为：

$$W_{NVE}(\Gamma) = \frac{1}{N!h^{3N}}\delta[H(\Gamma) - E] \quad (5.15)$$

式中， E 为系统能量； δ 为狄拉克 delta 函数。微正则配分函数就等于：

$$Z_{NVE} = \int_{\Gamma} W_{NVE}(\Gamma) d\Gamma = \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{\Gamma} \delta[H(\Gamma) - E] d\Gamma \quad (5.16)$$

在离散能量的情况下，微正则配分函数可写成求和的形式：

$$Z_{NVE} = \sum_{\Gamma} \delta[H(\Gamma) - E] \quad (5.17)$$

巨正则系综的概率密度 $W_{\mu VT}(\Gamma)$ 可表达为：

$$W_{\mu VT}(\Gamma) = \frac{1}{N!h^{3N}} \exp\{-\beta[H(\Gamma) - \mu N]\} \quad (5.18)$$

式中， μ 为规定的化学势； N 为粒子数。巨正则配分函数 $Z_{\mu VT}$ 等于：

$$Z_{\mu VT} = \int_{\Gamma} W_{\mu VT}(\Gamma) d\Gamma = \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{\Gamma} \exp\{-\beta[H(\Gamma) - \mu N]\} d\Gamma \quad (5.19)$$

对于离散能量，巨正则配分函数可以写成求和形式：

$$Z_{\mu VT} = \sum_{\Gamma} \sum_N \exp\{-\beta[H(\Gamma) - \mu N]\} = \sum_N \exp(\beta\mu N) Z_{NVT} \quad (5.20)$$

等压等温系综的概率密度 $W_{NPT}(\Gamma)$ 为：

$$W_{NPT}(\Gamma) = \frac{1}{N!h^{3N}\Omega_0} \exp\{-\beta[H(\Gamma) + PV]\} \quad (5.21)$$

式中， Ω_0 为体积常数； P 为压强； V 为体积。等压等温配分函数 Z_{NPT} 等于：

$$\begin{aligned} Z_{NPT} &= \int_V \int_{\Gamma} W_{NPT}(\Gamma) d\Gamma dV \\ &= \frac{1}{N!h^{3N}\Omega_0} \int_V \int_{\Gamma} \exp\{-\beta[H(\Gamma) + PV]\} d\Gamma dV \end{aligned} \quad (5.22)$$

在离散能量情况下，等压等温配分函数可以写成求和形式：

$$Z_{NPT} = \sum_{\Gamma} \sum_V \exp\{-\beta[H(\Gamma) + PV]\} = \sum_V \exp(-\beta PV) Z_{NVT} \quad (5.23)$$

在热力学平衡情况下，配分函数是计算各种热力学状态函数的基础。例如，亥姆霍兹自由能 F 与正则配分函数的对数成比例关系，亦即：

$$F = -k_B T \ln Z_{NVT} = -k_B T \ln \sum_r \exp[-\beta H(\mathbf{r})] \quad (5.24)$$

吉布斯自由能与等压等温配分函数的对数成比例关系，即：

$$G = -k_B T \ln Z_{NPT} = -k_B T \ln \sum_r \sum_v \exp\{-\rho[H(\mathbf{r}) + PV]\} \quad (5.25)$$

从上述这两个主要的状态函数出发，我们可进一步推导出一些有用的热力学关系。例如，内能 U 可以写成正则配分函数的导数（准确讲应为偏导数——译注），即：

$$U = -\frac{\partial \ln Z_{NVT}}{\partial \beta} \quad (5.26)$$

另外，熵 S 和压强 P 可表示成自由能的导数：

$$\begin{cases} S = -\left(\frac{\partial \ln F}{\partial T}\right)_V \\ P = -\left(\frac{\partial \ln F}{\partial V}\right)_T \end{cases} \quad (5.27)$$

这里 V 是体积。

在微正则系综 (N, V, E) 平均与正则系综 (N, V, T) 平均之间的关系中，存在一个重要定理，通常被称为“热力学极限”。这个定理指出，在这两种系综中，若不考虑相转变，则当粒子数 N 和体积 V 均变为无穷大时，两者的系综平均相等。然而，计算机模拟只能处理有限大小的系统，无限系统与有限系统之间，其系综平均之差随 N 值的增大将以 $\left(\frac{1}{N}\right)$ 的形式减小（这里 N 为所考察的粒子数）。

第六章 蒙特卡罗 (Monte Carlo) 积分与模拟

6.1 引言和原理

通常被称为蒙特卡罗 (Monte Carlo, 简称为 MC) 方法的各种模拟技术概括起来有两种, 即直接方法和统计方法。前者用于模拟那些可以分解为各个独立过程的随机性事件; 后者用于数值求解多维定积分。蒙特卡罗模拟通常是采用无相关随机数进行大量的计算机实验 (Hammersley and Handscomb, 1964; Shreider, 1966; Binder, 1984; Kalos and Whitlock, 1986; Koonin, 1986; Binder and Heermann, 1988; Allen and Tildesley, 1989; Binder, 1991; Yeomans, 1992; Pang, 1997)。

一般地, 建立蒙特卡罗模型可以分为三个具体的操作步骤 (图 6.1), 第一步, 将所研究的物理问题演变为类似的概率或统计模型^①; 第二步, 通过数值随机抽样实验对概率模型进行求解, 其中包括大量的算术运算和逻辑操作; 第三步, 用统计方法对得到的结果进行分析处理。

鉴于大量运用随机抽样, 蒙特卡罗方法的发展是与计算机技术的进步密切相关的。这种方法的随机性特点使之需要许许多多的无相关随机数。蒙特卡罗方法的正确性是基于概率论的中心极限定理。

^① 对用于描述系统空间和时间演化的概率过程, 由一系列状态之间的转变 (这应该称为确定性过程) 方程不能对其明确表述, 需要由随机或准随机过程来描述。在这种情况下, 对系统状态的预测只能以某种概率进行。这里应注意, “随机过程”一词不能按字面意思理解为潜在的物理机制是真的随机的。它仅仅意味着, 用伪随机过程来处理某种确定性过程, 与严格地求解系统中所有粒子的运动方程相比, 前者效率要高得多。

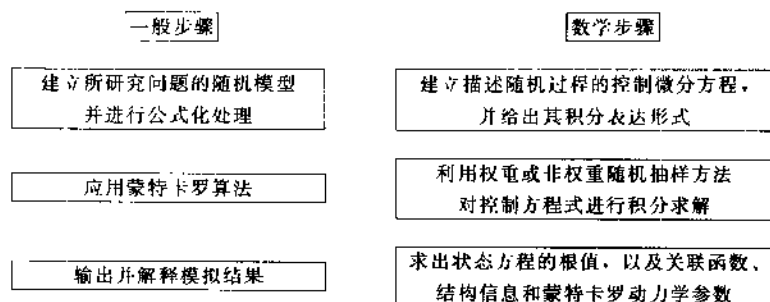


图 6.1 蒙特卡罗模型化的基本步骤

根据从随机数分布中如何选择用于数值积分实验的随机数，我们可以区分简单抽样（simple or naive sampling）蒙特卡罗方法和重要抽样（importance sampling）蒙特卡罗方法。前一个方法（即简单抽样）使用均匀分布随机数，而后者（重要抽样）则采用与所研究问题和谐一致的分布。由此，重要抽样意味着在被积函数具有大值的区域要使用大的权重因数，而在被积函数取小值的区域则采用小的权重因数。

例如，为了利用随机抽样有效地求解高斯（Gauss）型衰减对称函数的积分，采用在其对称中心附近的大数权重对被积函数值抽样，而不是在函数取微小值的区域。图 6.2 清楚地表明，用随机抽样进行非权重积分时，其获得接近于真正积分值所需要的试验次数远大于权重方案。

在计算材料学领域，简单抽样技术作为一种非权重随机积分方法，常被用于逾渗模型；重要抽样作为 Metropolis 蒙特卡罗算法（Metropolis 等人，1953）的根本原理，它以 q 态波茨模型的形式也被广泛应用于微结构模拟（Srolovitz，1986；Rollett 等人，1989；Holm 等人，1996）。

按照所选用的抽样技术，蒙特卡罗模拟大致可分为空间晶格（Spatial Lattice）模型、自旋模型和在能量算符中含有各种相关参量的所谓能量算符方法（见图 6.3）。当然，其他的分类方法也是允许的（Potts，1952；Metropolis 等人，1953；Hammersley and

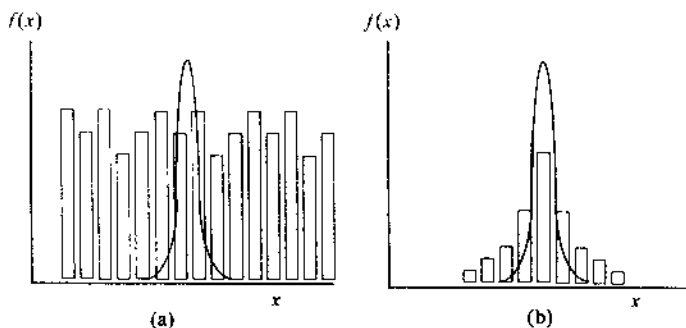


图 6.2 非权重 (a) 和权重 (b) 随机抽样方法示意图

[对数值积分而言, 权重抽样方案比非权重方法更有效, 图中圆柱表示选择 x 值的权重频数 (不是被积函数值), 选定 x 后被积函数值可以计算出来]

Handscorn, 1964; Shreider, 1966; Wu, 1982; Binder, 1984; Kalos and Whitlock, 1986; Koonin, 1986; Allen and Tildesley, 1989; Binder and Stauffer, 1987; Suzuki, 1987; Binder, 1991; Binder, 1991; Heermann and Burkitt, 1991; Yeomans, 1992).

抽 样 方 法 简单(非权重)抽样, 重要(权重)抽样
品 格 类 型 立方, 六角, 沃罗努伊(voronoi), 贝特/凯莱(Bethe/Cayley), 笼目(Kagomé)等
自 旋 模 型 伊辛模型, q 态波茨模型, 晶格气模型, 海森堡模型
能 量 算 符 交换能, 弹性能, 化学势, 磁场等

图 6.3 蒙特卡罗模拟方法分类特征

本章将重点阐述简单抽样和重要抽样算法, 同时介绍一些基本晶格类型 [立方、贝特 (Bethe)、笼目 (Kagomé) 格] 和自旋模型 (或定域互作用模型) 及其哈密顿量 (伊辛、波茨、晶格气、海森堡); 最后, 就 MC 法在材料科学领域的典型应用及其例子进行

讨论。

6.2 几点历史注释

第一个对今天称之为蒙特卡罗方法作出实质性贡献的是开尔文勋爵 (Lord Kelvin, 1901), 他用这种方法讨论了玻耳兹曼方程。蒙特卡罗方法作为一种模拟工具, 其系统发展始于 1944 年。乌拉姆 (S. Ulam) 和冯·诺伊曼 (J. von Neumann) 在其参加曼哈顿计划^①研究工作时引入了蒙特卡罗方法, 他们用其模拟了中子在可裂变材料中的无相关空间扩散 (即无规行走问题)。同时, 迈耶 (J. E. Mayer) 独立地提出了一种类似的数值方法, 通过非权重随机抽样过程用其计算积分问题。这些研究者最为突出的新贡献就是认识到, 确定性问题可以通过恰当的概率模型很容易的解决, 其中既可采用无规行走型多粒子模拟, 也可采用相应的积分公式化模型进行随机抽样。

通过对非均匀随机数分布进行随机抽样以求解态函数积分的主要思想, 是在 20 世纪 50 年代由 N. Metropolis、A. W. Rosenbluth、M. N. Rosenbluth、A. T. Teller 和 E. Teller 引入的。另外, B. Alder、J. Kirkwood、S. Frankel 和 V. Lewinson 也独立地提出了相类似的方法 (参见 Metropolis 等人在其论文中的评述)。

也许正因为这些方法是基于运用随机数而不是确定性算法这样一个事实, 才把这些方法叫做蒙特卡罗方法, 以表示方法的随机性特征。此外, 另一种说法是讲, 乌拉姆的叔叔每年都要到蒙特卡罗赌博, 所以他才取了“蒙特卡罗”这个名字。

6.3 随机数

蒙特卡罗方法既可用于模拟处理随机多体问题, 也可以采用大量系列无相关随机数构成马尔科夫链并通过随机抽样求解函数的积

^① 该计划由奥本海默 (J. Robert Oppenheimer) 主持, 始于 1943 年, 主要从事第一颗原子弹的研究和制造, 地点在美国新墨西哥州洛斯阿拉莫斯国家实验室。

分。显然，蒙特卡罗预测的可靠性依赖于所采用随机数的“随机性”。

在数字计算机上可以产生随机数。亦即通过对所产生的超过计算机存储器储存单元字长的整数，采取舍去该整数之前数位或对该整数取中间数位的办法加以实现。事实上，按照迈特罗波利恩 (Metropolis) 和冯·诺伊曼最初的想法，所有伪随机数 (pseudo-random number) 产生器都在数字计算机 (digital computer) 上采用固定字长。根据莱默尔 (Lehmer, 1951) 的建议，伪随机数序列可以通过模计算方法 (modulo operation) 来产生，其操作是去掉一个较大整数的前数位 (leading bits) 并储存超过其字长的部分。这种产生随机数的方法被称为同余法。在数学上可用递归算法将其表示为：

$$(aR + c) \text{ modulo } n \rightarrow R \quad (6.1)$$

式中， R 表示随机数； n 为较大整数； a 是一个非正则模式的乘数； c 是一个除 1 之外与 n 没有公因数的数 (亦即 c 与 n 互素——译注)。

这种算法中的起始数被称为“种子”数 R_0 ，其值可以任意选取。如果程序运行不止一次，则每一次都应选定不同的随机数“源” (即“种子”数——译注)；从设定种子数到最后获得随机数 R 所花费的时间，对所执行的程序有很大依赖性，一般将其设定为当前计算机时间。如果要想用同一个随机数序列重复运行模拟程序，则每一次都必须以完全相同的种子数重新开始。在下一步就是 R 乘以 a 。数值 a 的选择应符合三个规则：第一，如果 n 是 2 的指数 (即 2^n ——译注)，亦即对于二进制计算机， a 必须满足 $a \bmod 8 = 5$ ；第二， a 应该在 $0.01n$ 和 $0.99n$ 之间选取；第三， a 不能是简单的、正则的模式。接下来，就是在 R 与 a 乘积上加一个数 c ， c 与 n 没有公因数。例如，我们可以取 $c=1$ 或 $c=a$ 。数 n 应等于计算机字长的阶数，例如 2^{30} 。

随机数产生器通常由数学程序库提供，以上述方法为基础的算法所给出的随机数，一般是在区间 $[0, 1]$ 上均匀分布的。对于这

样的一个随机数序列，如果 $[0, 1]$ 上的任一子区间所包含随机数的数目正好等于其上应分布的数目，这时我们就称这个数列均匀分布于 $[0, 1]$ 。这就是说，落入 $[0, 1]$ 上任一子区间的元素的数目，只依赖于这个子区间的大小，而与子区间所处的位置无关。

由数字计算机产生的随机数并不是真正随机的，因为产生这些数的方式是完全确定的。这些由代数算法简单地模拟出的随机数，可以具有较大的周期性，正因为如此，由计算机算法产生的随机数通常被称为人伪随机数。用 32 位字长计算机产生的大多数伪随机序列的周期相当于 n 的数量级，亦即 2^{30} 。这对许多应用应该是足够的了，因为蒙特卡罗模拟的误差以 $n^{-\frac{1}{2}}$ 的速度减小，这里的 n 是随机试验的次数。另一个有关的量，就是由伪随机算法产生的 n 维空间的坐标，这些坐标常被映射到相对少数的超平面上。而且，经常观察到那些成对的序列数字，其产生频率要大于所期望的真正的随机序列。若把不同的随机数产生器组合起来，则可使结果得到改进。

关于伪随机数的产生、使用及其可移植性等方面更为详细的评述，请参阅下列作者的著作：Lehmer (1951)，Hammersley and Handscomb (1964)，Kinderman and Monahan (1977)，Schrage (1979)，Binder and Stauffer (1987)，Binder (1991)，Leva (1992)，Press and Teukolsky (1992)，Chen and Yang (1994)，and Knuth (1997)。

6.4 无规行走模拟

蒙特卡罗方法最早在计算方面的运用并不是对多维积分的数值近似求解，而是对随机扩散型过程的模拟。这一扩散过程可以分解为一系列连续的、无相关的过程（见图 6.4）。这种拓扑数值实验的第一个例子，就是在中子扩散领域进行的无规行走问题的模拟，这一工作由乌拉姆和冯·诺伊曼完成。利用蒙特卡罗方法，他们通过随机地改变每次碰撞事件之后中子的飞行方向，对热中子穿过可裂变材料周围的辐射屏蔽物时的空间网（状）扩散进行了模拟。如果理想地认为，上述变化方向的操作是互不相关的独立事件，这就

是所谓的“无规行走”问题。

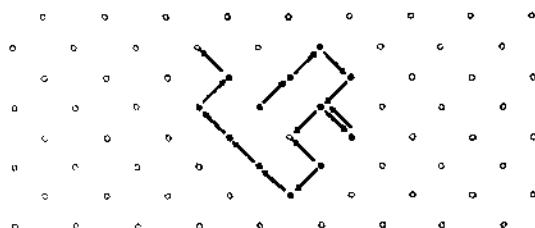


图 6.4 二维无规行走问题

纯粹的无规行走模拟是以“扩散行进完全基于一系列纯粹的随机事件”这一假设为基础的。这就是说，任何内场和外场都不可以使扩散朝向任何特定方向。例如，内禀空位的无相关扩散可以用无规行走来描述。此外，高级空间蒙特卡罗模拟还可以用于描述这样的一些扩散过程和逾渗问题，其中的序列事件是相关联的，且其方向改变与某种能垒或化学浓度陡变相联系。

6.5 随机抽样积分

投点 (hit or miss) 法是用于近似求解定积分的最古老和最简单的蒙特卡罗方法。在一定范围内，即使不用数字计算机，这种方法也是行得通的。由随机选择自变数可求出一系列被积函数值，代替直接计算这些函数值以及对大量函数值求平均（见 6.6 节），投点法则是通过随机地产生任意维的坐标，并判断这些坐标对应的点是落在给定被积函数曲线之上或之下。对很多次的投点试验，则投中次数除以总试投次数得到的值近似等于所求积分的相应值。

作为简单抽样蒙特卡罗投点法的典型例子，下面我们讨论关于圆面积积分估计值的预测推算过程（图 6.5）。首先，把一个半径 $|r|=1$ 的圆嵌入其坐标取值为 $-1 < x < 1$ 和 $-1 < y < 1$ 的正方形中，这时圆与正方形两个区域完全重叠在一起，也就是它们的中心坐标同为 $(0, 0)$ ；第二步，通过一对对随机数的选取，就确定了试验投点的次数，每一对随机数就代表在上述区域（相当于正方形

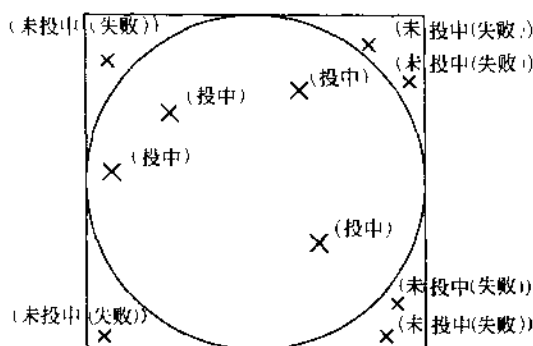


图 6.5 求解圆积分的投点试验法

面积——译注)中每点的坐标。为了把试投点限定在正方形所规定的区域, x 和 y 两个坐标应该在均匀分布区域 $(-1, 1)$ 内选取。第三步就是检查判断所有随机选择的点是在圆内还是在圆外。然后, 计算投中次数 n_{hit} 并除以总试投次数 n_{all} , 就可得到所求积分的一个估计值。

$$\frac{\text{圆面积}}{\text{正方形面积}} = \frac{n_{\text{hit}}}{n_{\text{all}}} \quad (6.2)$$

事实上, 我们可利用数值实验的对称性以减小积分运算时间。例如, 在上述例子中, 仅只在总区域 $1/4$ 的均匀区间 $(0, 1)$ 内就足以满足选择随机 x 和 y 试验值的需要。这样, 所求积分值就等于:

$$\frac{\text{圆面积}}{\text{正方形面积}} = \frac{n'_{\text{hit}}}{n'_{\text{all}}} \quad (6.3)$$

这里 n'_{hit} 和 n'_{all} 分别表示在约简区域上的投中次数和所有试投次数。显然, 这种数值近似解法的精度取决于总试验次数。若只有两次试验投点, 则其可能的相应估计值分别为 0% 、 50% 或 100% ; 可见, 这与真值 $\pi/4 \approx 78.5\%$ 相差很大。

当对较为复杂的函数求积分时, 这种简单抽样投点试验法显然是无效的 (见图 6.6)。例如, 利用这方法近似求 δ 型函数 [图 6.6 (a)] 和玻耳兹曼函数 [图 6.6 (b)] 的积分就是不适合的。因为

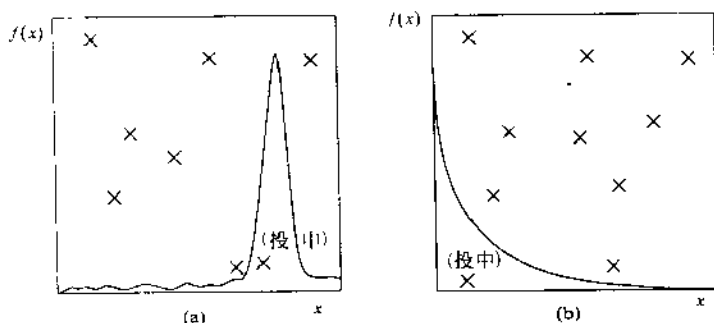


图 6.6 投点试验法求解 δ 型函数的积分 (a) 和玻耳兹曼型函数的积分 (b)
(在这两个例子中, 简单抽样投点积分方法明显地不合适)

在这种情况下, 我们在选取随机坐标时, 是遍及整个区域 (主要是积分区域之外) 而不是从我们感兴趣的相对小的区域 (积分区域以内) 进行坐标选取。如此一来, 只有很少的试投点落在那些对积分有实质性贡献的区域。

因而, 为了提高随机抽样的有效性, 我们在选取随机数时, 应该认真考虑随机数的选取区域, 虽然没有必须要求这个区域与被积函数曲线完全相等, 但必须是与被积函数曲线相似的区域, 这就是重要抽样积分方法的基本思想, 对此将在 6.7 节中具体讨论。

6.6 简单抽样-非权重蒙特卡罗积分

如果有足够多满足使用要求的伪随机数, 我们就可以有效地运用蒙特卡罗方法给出更高维定积分 (亦称多重积分——译注) 的近似值 (Hammersley and Handscomb 1964; Allen and Tildesley 1989)。简单抽样蒙特卡罗方法包括了所有那些由均匀分布中选取随机数的积分方法 (Gardiner 1985; Binder and Stauffer 1987)。

首先, 作为简单的例子, 我们来考虑如下一维定积分问题:

$$J = \int_a^b h(x) dx \quad (6.4)$$

这个积分的数值解可以由下述方法求出: 把区间 $[a, b]$ 平均分解成 n 个子区间, 且有 $x_0 = a$ 和 $x_n = b$, 之后对各个相应的离散

函数值求和就可给出这个积分的近似值。这时，该积分真值 J 的平均值 \tilde{J} 就是：

$$J \approx \tilde{J} = (b-a) \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n h(x_i) \quad (6.5)$$

正如后面将要表明的那样（见 6.11 节），这种积分数值近似解的统计误差以 $1/\sqrt{n}$ 的比例减小。这就是说，近似值与所求积分真值之间的偏差随 n 趋于无穷大而变为零。由此看出，积分 $\int_a^b h(x) dx$ 的值可以由 n 个函数值 $h(x_1)$ 、 $h(x_2) \cdots h(x_n)$ 的平均值近似给出，这里的 n 是一个很大的数。上述方法就相当于把 n 个坐标 $x_1, x_2 \cdots x_n$ 均匀分布于区间 $[a, b]$ 且认为每个点是等权重的，然后在 n 个离散子集中通过抽样被积函数值而给出积分的近似值，这样一种积分方法又被称为“确定性抽样”。

另一方面，代替在区间 $[a, b]$ 上等间隔的选取子区间，我们可以在均匀分布于区间 $[a, b]$ 上的 m 个随机选取的坐标 $x_1, x_2 \cdots x_m$ 中进行抽样，然后求平均，从而得到一个与上述所求等效的积分近似值（图 6.7）。这种方法要求，在所研究的区间上应给出大量的分别由 m 个无相关随机数组成的链（即马尔科夫链）。我

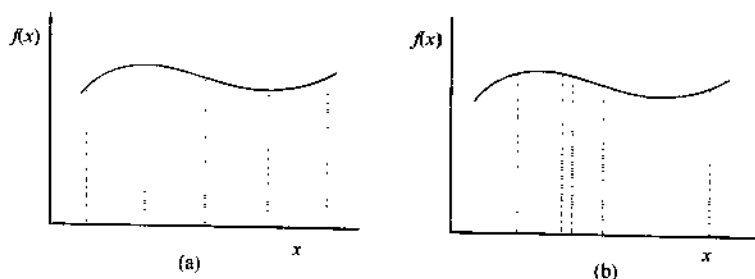


图 6.7 非权重数值积分方法示意图

- (a) 等间隔子区间的积分法（确定性抽样）；
(b) 随机间隔子区间的积分法（随机抽样）

们可以把被积函数在这些点的相应取值看作一个统计样本集：

$$J \approx \tilde{J}_{MC} = (b-a) \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m h(x_j) \quad (6.6)$$

式中, J 表示所求积分的真值; J_{MC} 表示由统计抽样求出的积分近似值。

为了使这种方法有较高的效率, 应当取 $m \ll n$ 。这种被称为随机抽样法的正确性基于概率论的中心极限定理。由随机抽样法得到的积分数值近似解的统计误差以 $1/\sqrt{m}$ 的比例衰减。这种认为自变数在所研究区间均匀分布, 并随机选择被积函数值的蒙特卡罗方法就叫做简单抽样法或非权重随机抽样法。用于求解低维积分近似值的所谓随机数值抽样法, 其与经典确定性方法相比, 前者的实用性要差。例如, 若运算步数为 m , 则梯形定则 (trapezoid rule; 是指决定一曲线下面积的近似定则——译注) 产生的误差为 $1/m^2$, 显然它比由蒙特卡罗近似法给出的误差 $1/\sqrt{m}$ 要好得多。然而, 随机抽样法的真正优势表现在对较高维积分的近似求解, 诸如在多体力学和统计力学中所遇到的问题 (参见第五章)。蒙特卡罗方法对较高维体系的积分误差仍是 $1/\sqrt{m}$, 而这时梯形定则给出的误差变为 $1/m^{2/D}$, 这里 D 为维数。

上述关于随机抽样求解积分的概念, 很容易推广到被积函数为 k 维的情况:

$$\int_{a_1}^{b_1-1} \int_{a_2}^{b_2-1} \cdots \int_{a_k}^{b_k-1} h(x_1, x_2, \dots, x_k) dx_1 dx_2 \cdots dx_k \\ \approx \frac{1}{s} \sum_{i=1}^s h(x_{1i}, x_{2i}, \dots, x_{ki}) \quad (6.7)$$

式中, $(x_{1i}, x_{2i}, \dots, x_{ki}) = x_i$ 表示从由 s 个无相关抽样矢量构成的子集中抽取的第 i 个矢量, 其每一个矢量都是由 k 个随机选取且等权重的矢量分量组成。每一矢量都代表在由所求积分表述的多维物体上的抽样点。

如果积分在每一维上的长度不是“1”, 而是其范围分别为 $[a_1, b_1], [a_2, b_2], \dots, [a_k, b_k]$, 这里 a 和 b_i 可取任意值; 这样, $h(x_{1i}, x_{2i}, \dots, x_{ki})$ 关于 s 个随机分布矢量 (其每个矢量分量分别在 $[a_1, b_1], [a_2, b_2], \dots, [a_k, b_k]$ 区间上) 的平均值并不简单地近似等于积分的真值, 而是等于积分真值除以其满足的多维区域, 亦即:

$$\frac{1}{s} \sum_{i=1}^s h(x_{1i}, x_{2i}, \dots, x_{ki}) \approx \frac{1}{(b_1 - a_1)(b_2 - a_2) \dots (b_k - a_k)} \int_{a_1}^{b_1} \int_{a_2}^{b_2} \dots \int_{a_k}^{b_k} h(x_1, x_2, \dots, x_k) dx_1 dx_2 \dots dx_k \quad (6.8)$$

原子尺度多体问题的模拟是高维蒙特卡罗积分方法的典型应用领域。然而，必须借助统计力学方法才能从大量的微观数据中获得与宏观性质有关的数据。例如，在离散能量情况下，特性量 q 的正则系综平均 $\langle q \rangle_{\text{NVT}}$ 可写为：

$$\langle q \rangle_{\text{NVT}} = \sum_{\Gamma} \rho_{\text{NVT}}(\Gamma) q(\Gamma) \quad (6.9)$$

式中， $\Gamma = r_1 \dots r_N$ ， $p_1 \dots p_N$ 表示相空间组态或相空间中的点，算符 $\rho_{\text{NVT}}(\Gamma)$ 是正则概率或相空间分布函数（见第五章）。若用正则概率密度 $w_{\text{NVT}}(\Gamma)$ 表示，则上式可改写为：

$$\langle q \rangle_{\text{NVT}} = \frac{\sum_{\Gamma} w(\Gamma) q(\Gamma)}{\sum_{\Gamma} w(\Gamma)} \quad (6.10)$$

对于蒙特卡罗积分法，采用多种 S 个离散抽样矢量 Γ_i ，我们可以把上式表示为：

$$\langle q \rangle_{\text{NVT}} \approx \langle q \rangle_{\text{MC}} = \frac{\sum_{i=1}^S w(\Gamma_i) q(\Gamma_i)}{\sum_{i=1}^S w(\Gamma_i)} = \frac{\sum_{i=1}^S \exp[-\beta H(\Gamma_i)] q(\Gamma_i)}{\sum_{i=1}^S \exp[-\beta H(\Gamma_i)]} \quad (6.11)$$

式中， $\beta = 1/k_B T$ ； H 为系统哈密顿量； $\langle q \rangle_{\text{MC}}$ 为蒙特卡罗法关于 $\langle q \rangle_{\text{NVT}}$ 真值的近似值。

如图 6.8 所示，如果被积函数在相空间不是光滑函数，则随机抽样方法是不适用的。在这个例子中，离散化概率密度函数 $w_{\text{NVT}}(\Gamma_i)$ 作为被积函数，可以看出它有一些峰；在被积函数曲线以下的区域，其中有一部分区域是在随机抽样（图中有斜线标记的长形条）时所没有检测到的。总的来讲，这个例子表明，如果系统权重因子 $w_{\text{ens}}(\Gamma_i) / \sum_i w_{\text{ens}}(\Gamma_i)$ 在坐标 Γ_i 附近的取值明显偏离其平均值，则在这种情况下简单抽样法是不适用的。这在统计力学中只是一种

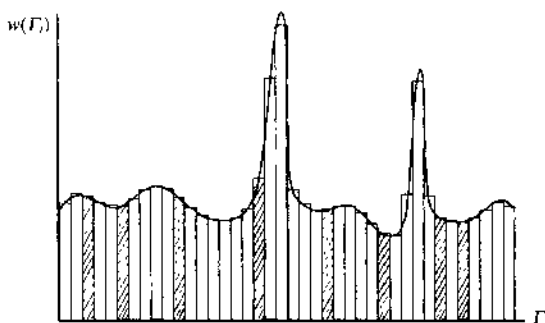


图 6.8 非权重 (亦即简单抽样) 法求解
离散化系综概率密度函数 $w_{\text{ens}}(F_i)$ 的积分
(由图中有标记被积函数值计算得到的平均值,
是关于积分真值的一个较差的近似值)

特殊情况, 因为正则玻耳兹曼密度函数 $w_{\text{ens}}(\mathbf{F}) = \exp[-\beta H(\mathbf{F})]$ 在组态空间的大部分区域是非常小的。通过引入权重随机抽样方法以克服这一缺点就构成了下一节的主要内容。

6.7 重要抽样-权重蒙特卡罗积分

描述多体系统状态的大多数平均量都可以用积分形式表示 (见第五章)。为了选择合适的积分方法, 我们必须考虑这些平均量的某些性质。首先, 平均量应是多维积分, 因为它们与 N 个粒子的独立坐标和动量矢量 (对于原子气就有 $6N$ 个变量) 有依赖关系。其次, 被积函数值可以变更 n 个数量级, 即明显不同于配分函数中的玻耳兹曼因子。这就是说某些组态对积分有较大的贡献, 而另一些组态的重要性则可以忽略。第三, 所选用的方法通常要能进行陡变曲线 (比如 δ 型) 函数的积分, 例如在微正则系综中所见到的相空间密度函数。

针对上述情况, 就常见数值积分方法来讲, 既不够快, 也不是很精确。即使是上面讨论过的简单抽样蒙特卡罗积分方法, 也只能应用于计算有限数目的所谓均匀分布的被积函数值, 对于上述情

况它也是不充分的，因为它无法校正和处理变化极快的相空间密度函数。另一方面，我们还要记住抽样积分法在计算光滑函数积分时是非常有效的。例如，如果被积函数是一个常量，那么我们只需要由简单抽样积分法给出一个点就可得到所求积分的精确值。类似地考虑可以应用于那些被积函数是光滑的和近于常量的情况，使得我们只需少数几个被积函数抽样值就可得到好的近似值。

把任意陡的被积函数变换成非常平滑的函数且调整积分区间的想法是重要抽样法的基本思想。换句话，由简单抽样法扩展为重要抽样法，其一个最主要的改进应当是使用了权重被积函数。这就是说，所使用的伪随机数是从非均匀分布中选取的。这种操作方法允许我们把精力集中于在空间区域对函数值的计算与评价，使其对积分给出恰当的贡献（Metropolis 等人 1953）。

引入权重函数 $g(x)$ ，则对积分 J 的估算可以写成：

$$J = \int_a^b h(x) dx = \int_a^b \left[\frac{h(x)}{w(x)} \right] w(x) dx \quad (6.12)$$

现在，如果把变量 x 换成 $y(x)$ ：

$$y(x) = \int_0^x g(x') dx' \quad (6.13)$$

则积分变为：

$$J = \int_{y(x=a)}^{y(x=b)} \frac{h[y(x)]}{g[y(x)]} dy \quad (6.14)$$

关于这个积分的蒙特卡罗近似求解前面已讨论过，即随机抽样在区间 $[y(x=a), y(x=b)]$ 上均匀分布的 n 个点，然后对相应于 $h(x)/g(x)$ 的离散值取平均，即：

$$\bar{J} \approx [y(x=b) - y(x=a)] \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{h[y(x)_i]}{g[y(x)_i]} \quad (6.15)$$

权重函数引入到蒙特卡罗方法中的一些细节，可以通过下面一个简单例子看得更清楚。函数 $h(x)$ 在 a 和 b 之间的积分 J 可以表示为：

$$J = \int_a^b h(x) dx \quad (6.16)$$

假定 $h(x) = \exp(-x/2)$, 式 (6.16) 则变为:

$$J = \int_a^b \exp\left(-\frac{x}{2}\right) dx \quad (6.17)$$

首先, 确定第二个函数 $g(x)$, 且其在所考虑的区间上具有与原函数类似的变化形态, 即 $h(x) \approx g(x)$ 。在这个例子中, 指数函数 $\exp(-x/2)$ 可以用级数展开式 $1 - x/2 + x^2/2 - x^3/6 + \dots \approx 1 - x/2$ 来近似。考虑到区间 $[a=0, b=1]$, 并运用替代函数 $g(x) = 1 - x/2$, 则原来的积分可表达为:

$$J = \int_a^b \frac{h(x)}{g(x)} g(x) dx = \int_{y(x=a)}^{y(x=b)} \frac{h(y)}{w(y)} dy = \int_{y(x=a)}^{y(x=b)} \frac{\exp(-\frac{x}{2})}{1 - \frac{x}{2}} dy \quad (6.18)$$

利用

$$y(x) = \int_0^x g(x') dx' = \int_0^x \left(1 - \frac{x'}{2}\right) dx' = x - \frac{x^2}{4} \quad (6.19)$$

和

$$x = 2(1 + \sqrt{1-y}) \quad (6.20)$$

这样, 原始积分则可改写成:

$$J = \int_{x=0}^{x=1} \exp\left(-\frac{x}{2}\right) dx = \int_{y=0}^{y=\frac{3}{4}} \frac{\exp[-(1 + \sqrt{1-y})]}{\sqrt{1-y}} dy \quad (6.21)$$

这个例子表明, 变量代换修改了积分区间, 同时也改变了被积函数的表达形式。因此, 对同一积分我们可以通过下列步骤来完成, 即: 由对 y 选择平均分布的随机数代替对原变量 x 的随机值的选取, 用求权重函数 $h(x)/g(x)$ 的积分代替对原始函数 $h(x)$ 的积分。如果 y 的取值是一个恰当的分布, 则对于接近于 1 的函数 $h(x)/g(x)$ 的积分将会相对简单一些。

在下一节, 以权重函数代替状态函数为基础, Metropolis 蒙特卡罗方法将用于处理化学组分恒定的正则系综和化学组分变化的巨正则系综。在这些经典情况下, 通常假定其权重函数具有玻耳兹曼

标准型的表达形式。这就体现了非量子粒子的概率分布指数地依赖于其能量的基本原则。而且，还要讨论 Metropolis 算法的各种应用。近年来，人们提出了各种各样的高级 Metropolis 型方法。在所有这些方法中，以包含原子势的蒙特卡罗算法（Bacher 等人，1992）和所谓逆蒙特卡罗方法（Livet, 1987；Desplat 等人，1996）的发展势头最为强劲。

6.8 迈特罗波利思（Metropolis）蒙特卡罗方法

6.8.1 算法原理

Metropolis 蒙特卡罗算法是一种权重方法（或称重要随机抽样方法）。在热平衡情况下，对子用极限概率分布 $\rho_{\text{ens}}(\Gamma)$ 表征的特定统计系综（见第五章），利用这种方法可生成系统状态。在化学组分恒定的系统（正则、微正则和等温等压系综）中，其概率分布是系统哈密顿量的函数；而在化学组分变化的系统（巨正则系综）中，概率分布则是其化学势的函数。

对于由 N 个经典粒子组成的系统，其热力学态可以用位置矢量 $(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ 的三个分量和动量矢量 $(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ 的三个分量描述。这 $6N$ 个分量可以看作矢量 Γ 在 $6N$ 维相空间中的分量。

对于任意的两个系统状态 Γ_i 和 Γ_j ，可以用转移概率 π_{ij} 联系起来，这里 π_{ij} 表示系统从状态 i 运动到状态 j 的概率。系统第 i 个、第 j 个状态的概率密度函数分别由 $\rho_{\text{ens}}(\Gamma_i)$ 和 $\rho_{\text{ens}}(\Gamma_j)$ 给出。对于 Metropolis 蒙特卡罗解法，转移矩阵 π 的矩阵元可写为：

$$\pi_{ij} = \begin{cases} \alpha_{ij}, & [\rho_{\text{ens}}(\Gamma_j) \geq \rho_{\text{ens}}(\Gamma_i)], i \neq j \\ \alpha_{ij} \frac{\rho_{\text{ens}}(\Gamma_j)}{\rho_{\text{ens}}(\Gamma_i)}, & [\rho_{\text{ens}}(\Gamma_j) < \rho_{\text{ens}}(\Gamma_i)], i \neq j \\ 1 - \sum_{i \neq j} \pi_{ij}, & (\rho_{\text{ens}})(\Gamma_j) = \rho_{\text{ens}}(\Gamma_i), i = j \end{cases} \quad (6.22)$$

式中， α 表示 Markov 链的对称随机矩阵。由在 $\rho_{\text{ens}}(\Gamma_j) < \rho_{\text{ens}}(\Gamma_i)$ 情况下计算 π 矩阵元的定则可知，Metropolis 算法只需要知道比例系数 $\rho_{\text{ens}}(\Gamma_j)/\rho_{\text{ens}}(\Gamma_i)$ ，而没必要知道系统配分函数 Z_{NVT}

(请见第五章)。利用矩阵 α 的对称性有:

$$\sum_j \pi_{ij} = 1 \quad (6.23)$$

和

$$\rho_{\text{ens}}(\mathbf{F}_i) \pi_{ij} = \rho_{\text{ens}}(\mathbf{F}_j) \pi_{ji} \quad (6.24)$$

方程式 (6.23) 是每一个状态 \mathbf{F}_i 必定存在于相空间某一区域的自然结论。方程式 (6.24) 表明了微观可逆性原理。这一点用来证明马尔科夫链的极限分布等于概率密度分布函数 $\rho_{\text{ens}}(\mathbf{F})$ 。

Metropolis 算法可由随机地 (或系统地) 选择并更新试探状态 \mathbf{F}_j 来执行计算任务, 并按照下式抽样随机矩阵:

$$\alpha = \frac{1}{N} \quad (6.25)$$

式中, N 是粒子可能的位置数, 并根据概率密度 $\rho_{\text{ens}}(\mathbf{F}_j)$ 和 $\rho_{\text{ens}}(\mathbf{F}_i)$ 的比率 $\rho_{\text{ens}}(\mathbf{F}_j) / \rho_{\text{ens}}(\mathbf{F}_i)$ 计算组态能量值的变化。下面两节将进一步说明, 对于恒定或变化化学组分的系综应如何确定用于 Metropolis 解法的转移矩阵。

6.8.2 正则和微正则系综的迈氏 (Metropolis) 方法

在 Metropolis 蒙特卡罗方法中, 若对于系综的 N 个原子, 都安排一个初始位置, 继而就可以计算这种组态的哈密顿量。显然, 由这一起始组态, 其系综组态变化依赖于所给定的宏观特性值; 例如在正则和微正则系统中, 其基本主要组分数是给定的。

在蒙特卡罗模型中, 通过任意地或系统地改变粒子位置可以给出新的组态。例如, 把原子的位置由 i 变到 j 就代表了系统状态的变化, 并记为 $i \rightarrow j$, 在相空间它表示系统由 \mathbf{F}_i 点运动到 \mathbf{F}_j 点。根据所考虑的粒子之间的具体相互作用, 这一位移将使系统能量由 $H(\mathbf{F}_i)$ 变为 $H(\mathbf{F}_j)$ 。然而, 原子的这一任意位移并不影响系统的组成。

显然, 这一变化是以某种概率发生的。在正则和微正则系综中, 可以计算与新组态相关的系综哈密顿量变化^①

① 对于合金系统, 没必要计算新组态的全新内能, 只须给出混合能 (mixing energy) 的新值。

$\Delta H(\Gamma_{i \rightarrow j})$, 即:

$$\Delta H(\Gamma_{i \rightarrow j}) = H(\Gamma_j) - H(\Gamma_i) \quad (6.26)$$

式中, $H(\Gamma_j)$ 为试探态的哈密顿量; $H(\Gamma_i)$ 为起始态的哈密顿量。然后, 根据下面介绍的定则, 可以计算出这种新的原子排列情况。

如果新的能量值比变化前的能量值小, 则该位移使得系统处于较低能量状态。这时, 变更即被接受且其位移原子保留在新的位置上。

然而, 如果新的能量值大于前一个能量值, 则该变更仅以一定概率 $\rho_{\text{ens}}(\Gamma_j) / \rho_{\text{ens}}(\Gamma_i)$ 被接受, 在正则系统中这个概率由玻耳兹曼因子给出 (见第五章), 即:

$$\frac{\rho_{\text{ens}}(\Gamma_j)}{\rho_{\text{ens}}(\Gamma_i)} = \exp[-\beta \Delta H(\Gamma_{i \rightarrow j})] \quad (6.27)$$

式中, $\beta = 1/k_B T$ 。当 $\Delta H(\Gamma_{i \rightarrow j})$ 取正值时, 接受组态变化的概率可表示为:

$$p_{i \rightarrow j} \propto \exp[-\beta \Delta H(\Gamma_{i \rightarrow j})] \quad (6.28)$$

根据 Metropolis 等人 (1953 年) 的理论, 若假定在 0 和 1 之间有一个随机数 ξ , 则新的组态可按照下列定则确定:

$$\xi \begin{cases} \leq \exp[-\beta \Delta H(\Gamma_{i \rightarrow j})]: \text{接受变更} \\ > \exp[-\beta \Delta H(\Gamma_{i \rightarrow j})]: \text{不接受变更} \end{cases} \quad (6.29)$$

如果新的组态被驳回, 亦即没有被接受, 则把原位置记为新位置并记数一次, 然后采用其他随机选定的原子重复上述过程。

6.8.3 巨正则系综的迈氏 (Metropolis) 方法

巨正则系综, 其基本组分的浓度是有限定的。这样, 就可任意选择一个原子并通过改变一次原子种类而得到一个新的组态 j 。显然, 这一过程将影响到系统的化学组成。

同样, 组态的变更将以一定的概率被接受。在巨正则系综, 因其组成变化而引起的能量变化 $\Delta U(\Gamma_{i \rightarrow j})$, 也可由计算得到。对新的组态可按照下列标准进行判断: 如果得到的新的能量小于原来的能量, 则组态的这一变更被接受; 然而, 如果新能量大于原来的能

量, 则这一变更将以某一概率被接受。

在巨正则系综, 当能量变化 $\Delta U(\Gamma_{i \rightarrow j})$ 为正值时, 其组成改变被接受的概率可由下式给出:

$$p_{i \rightarrow j} \propto \exp[-\beta \Delta U(\Gamma_{i \rightarrow j})] \quad (6.30)$$

式中, ΔU 表示混合能及混合物化学势改变量之和。同理, 根据方程式 (6.29) 确定新的组态是否被接受。如果新组态不被接受, 则把原组态记作新的组态, 而后再任意地或系统地选择其他原子重复上述过程。

6.9 自旋蒙特卡罗模型

6.9.1 引言

在固体物理学和材料科学等领域, 当处理离散空间晶格和局域相互作用等问题时, 必须引进考虑其他自由度的模型和方法。在这些方法中, 能量变化通常是由于粒子自旋的翻转引起的, 而不是由于粒子的位移或粒子交换。这对于通过在晶格格点配置特性粒子而预测多体系统综合特性来说, 具有重要意义 (图 6.9)。

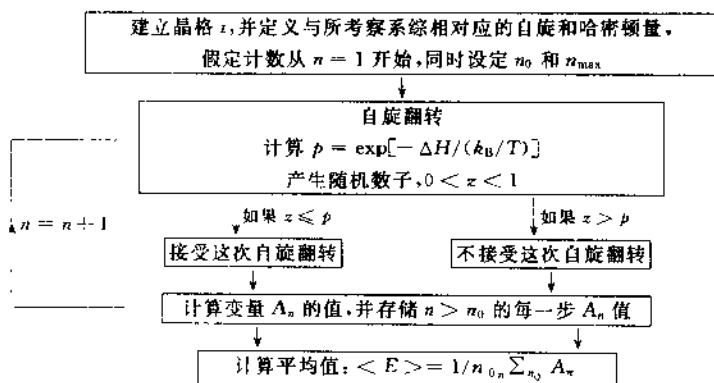


图 6.9 用于简单自旋模型的蒙特卡罗模拟基本步骤示意图
(在这些方法中, 能量变化不是由于粒子位移或粒子交换而是由于粒子自旋的翻转引起的: 系统经过 n_0 步达到平衡, 总的步数为 n_{\max})

在这些模型中, 最简单的就是 1/2 自旋伊辛 (Ising) 模型,

它可作为磁性材料或二元合金系的一个粗糙的近似方法。 q 态波茨 (Potts) 模型是原始伊辛模型的推广或考虑多自旋之后的改进形式。在原始伊辛模型中, 自旋带有一定的随意性, 不是一个很明确的物理量。在介观尺度的计算材料学领域, 基于波茨自旋模型的模拟方法具有特别重要的实用价值 (见第十二章)。另外, 较为重要的模型还有晶格气体和海森堡近似方法。在计算材料学中, 与上述模型相联系的方法还有: 分子场近似方法 (Molecular Field Approximation-MFA)、集团变分法 (Cluster Variation Method-CVM) 以及 Bragg-Williams-Gorsky (BWG) 模型。

通过存在于任意晶格点上的粒子自旋的随机翻转, 以及采用 Metropolis 蒙特卡罗抽样方法对引起的能量变化加权平均, 我们可计算得到这些自旋晶格模型的热力学性质及其演化。

6.9.2 1/2 自旋伊辛模型

在 1/2 自旋伊辛模型中, 由在规则晶格格点上的原子或分子之间的对相互作用能求和, 就可计算出系统内能 (Huang 1963; Binder 1984; Koonin 1986; Binder 1991; Yeomans 1992)。如果用磁学的语言表述, 则伊辛模型是由存在相互作用且与外部磁场也有相互作用的自旋自由度的离散集构成。

起初的伊辛自旋模型被限制于考虑最近邻相互作用。然而, 可以很容易地把这一概念扩展到含有包括次近邻相互作用在内的其他相互作用的情况 (参见图 11.2)。若在伊辛模型中考虑到长程相互作用, 则有时被称为扩展伊辛模型 (extended Ising Models)。

经验表明, 原始的伊辛模型是研究固体中分子磁矩 (elementary magnetic moments) 铁磁性有序化的较为恰当的方法。假定在格座 (亦即晶格格点) i 的自旋变量 S_i 有两个不同的状态, 亦即“自旋向上” $S_i = +1$ 或“自旋向下” $S_i = -1$ 。这较好的描述了 1/2 自旋的情况, 尽管自旋被赋予了经典自由度以及没有给出量子角动量的对易规则。将伊辛模型扩展成为一个真正的量子方法, 是在海森堡模型中实现的 (见 6.9.3 节)。因为每个格座 (Lattice site) 的自旋可假设只有两个状态, 所以伊辛模型适宜于研究具有

周期结构的二元合金的原子组态。由此可见，自旋就表示了各个格座的占有情况 (Trohidou and Blackman, 1990; Ferrenberg and Landau, 1991; Hasenbusch and Pinn, 1994; Anderssoon 等人 1994; Wingert and Stauffer 1995; Gu 等人 1996; Scholten and Kaufman 1997; Schur and Blote 1997)。

对铁磁有序化的经典伊辛系统, 由最近邻相互作用能推导的哈密顿量可表示为:

$$H_{\text{Ising}} = -J \sum_{\langle i, j \rangle} S_i S_j - B \sum_i S_i, \quad S_i = \pm 1 \quad (6.31)$$

式中, J 为有效相互作用能; B 代表某个强度^①热力学场变量, 例如磁场; $\langle i, j \rangle$ 表示对所有最近邻进行一对一对的求和; S_i 为自旋变量, 其指向为格座 i 处局域磁矩的方向。

对于含有组分 A、B、C 的三元合金型伊辛系统, 其哈密顿量 H_{ABC} 可写为:

$$\begin{aligned} H_{ABC} = & \sum_n \frac{1}{2} \{ N_{AB}^k (2V_{AB}^k - V_{AA}^k - V_{BB}^k) \\ & + N_{AC}^k (2V_{AC}^k - V_{AA}^k - V_{CC}^k) + N_{BC}^k (2V_{BC}^k - V_{BB}^k - V_{CC}^k) \} \\ & + N_A \left(\sum_k V_{AA}^k \frac{z_k^A}{2} \right) + N_B \left(\sum_k V_{BB}^k \frac{z_k^B}{2} \right) + N_C \left(\sum_k V_{CC}^k \frac{z_k^C}{2} \right) \end{aligned} \quad (6.32)$$

式中, N_{AB}^k 表示 k 球内 AB 对的数目 (例如 NN 或 NNN); V_{ij} 表示组分 i 和 j 的原子之间的相互作用能。对于每一种原子, 比如说 A, 其总原子数的表达式为:

$$N_A = \frac{1}{z^k} (2N_{AA}^k + N_{AB}^k + N_{AC}^k) \quad (6.33)$$

式中, z^k 是 k 球内同类原子的数目。由方程式 (6.32), 我们就可以计算出三元合金的混合能。

6.9.3 海森堡 (Heisenberg) 自旋模型

伊辛模型只能应用于自旋矢量与磁场引起的量子化方向平行或

^① 与体积无关。

反平行的情况。这就表明，伊辛模型的哈密顿量只有用于描述在自旋空间具有大的各向异性的磁体才是有效的。

然而，在实际系统中，自旋偏离量子化轴的涨落总是在一定程度上必然存在。对此，海森堡（Heisenberg）提出了一个适合的哈密顿量，即：

$$H_{\text{Heis}} = -J_{\parallel} \sum_{\langle i,j \rangle} S_i^z S_j^z - J_{\perp} \sum_{\langle i,j \rangle} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) - B \sum_i S_i^z, S_i = \pm 1 \quad (6.34)$$

式中， x_1 、 x_2 及 x_3 是自旋空间的笛卡尔轴（Cartesian axes，亦即直角坐标系——译注）； J_{\parallel} 表示各向异性作用能； B 代表外场。若 $J_{\perp} = 0$ ，则又返回到经典伊辛模型，也就是方程式（6.31）。海森堡模型和伊辛模型最本质的区别就在于，前者的自旋算符是不对易的，因而，海森堡模型不是一个经典自旋模型，而是一个量子力学自旋模型。

6.9.4 晶格气自旋模型

原始晶格气（Lattice gas）自旋方法作为一种模型，它是指规则晶格格座既可以是空的，也可以是被原子或分子占据的。

假设用变量 $t_i = 1$ 和 0 分别表示格座被占有和不被占有（即空的）的情况。这时，其哈密顿量可表示为：

$$H_{\text{gas}} = -J_{\text{int}} \sum_{\langle i,j \rangle} t_i t_j - \mu_{\text{int}} \sum_i t_i, \quad t_i = 0, 1 \quad (6.35)$$

式中， J_{int} 表示最近邻相互作用能，它只包含近邻格座被占有的情况； μ_{int} 是化学势，它决定着每个格座上的原子数。由于晶格气哈密顿量是一个常规的双态（two-state）算符，所以晶格气自旋模型可以转换成通常的伊辛模型。

6.9.5 q 态波茨（ q -State Potts）自旋模型

在介观尺度关于相变问题的预测研究方面， q 态波茨模型具有特别的意义和作用。对此，将在本书第Ⅲ部分关于微观-介观尺度模拟方法的内容中进行详细讨论（第十二章）。

波茨模型的基本思想是：代替在伊辛模型中使用的二重自旋变量，

而采用广义自旋变量 S_i ，用其表示 q 个可能状态中的一个态；同时只计及不同近邻情况下的相互作用。对此，哈密顿量可由下式给出：

$$H_{\text{Potts}} = -J_{\text{int}} \sum_{i,j} (\delta_{S_i S_j} - 1), \quad S_i = 1, 2, \dots, q \quad (6.36)$$

由式 (6.36) 可以看出，对于 δ 型哈密顿量，当近邻格座上是相同自旋的粒子时其交换相互作用能为零；而当近邻为不同自旋的粒子时则有非零的交换相互作用能。

6.9.6 同伊辛自旋模型有关的 MFA、CVM 和 BWG 模型

对于合金热力学基本性质（例如相图）的数值预测，人们越来越重视微观方法的运用。在这些微观方法中，上述讨论的伊辛和波茨自旋模型具有特别的实用性。在这两个模型用于具体问题的处理过程中，我们通常采用蒙特卡罗方法进行求解。

除这些经典方法之外，近年来人们又提出了与这些方法有关系的许多模型，这就是 Bragg-Williams-Gorsky (KWG) 模型、分子场近似 (Molecular Field Approximation, MFA) 和集团变分方法 (Cluster Variation Method, CVM)。与伊辛和波茨模型不同，这些方法通常采用线性迭代方法或牛顿-拉夫森 (Newton-Raphson) 算法进行具体问题的求解。

MFA 和 CVM^① 两种方法都是基于第一最近邻或第二最近邻、次最近邻的伊辛型或波茨型配置 (Brout 1965; Smart 1966; Bennett 1986; Inden 1974; Kikuchi 1974; Ceder 等人 1989; Schön and Inden 1996)。一般来讲，对 MFA 和 CVM 模型的求解，不是采用重要抽样法，而是采用所谓的自然迭代法 (nature iteration method-NIM) (Inden 1974; Kikuchi 1974)。

对于伊辛铁磁体，满足方程式 (6.31)。由泛函求极小值可以得到自由能的表达式：

$$F = U - TS_c = \sum_{S_i = \pm 1} H_{\text{Ising}}(< S_i >) P(< S_i >) + k_B T \sum_{S_i = \pm 1} P(< S_i >) \ln P(< S_i >) \quad (6.37)$$

① BWG 模型是 CVM 模型体系中的一种单点近似方法 (Ackermann 等人, 1989)。

式中, U 为内能; S_c 表示组态熵; $P(<S_i>)$ 是相应组态 $<S_i>$ 存在的概率。由方程式 (6.37) 关于 P 求极小值可推出正则分布为:

$$P_r(<S_i>) \propto \exp\left[\frac{-H_{\text{ising}}(<S_i>)}{k_B T}\right] \quad (6.38)$$

现在, 我们可以给出 MFA 方法的定义为: “所谓 MFA 方法, 就是将全部晶格自旋态的概率 $P(<S_i>)$ 分解为单格座概率 P_i 的乘积”。在伊辛型铁磁系统中, 每个格座只有两个状态, 这就是 $P_i(+)= (1+M)/2$ 和 $P_i(-)= (1-M)/2$ 。 $P_i(+)$ 表示在格座 i 其自旋向上的概率, 而 $P_i(-)$ 表示自旋向下对应的概率。磁化强度由 $M=P(+)-P(-)$ 给出。由式 (6.31), 对伊辛哈密顿量遍及 $P_i(+)$ 和 $P_i(-)$ 所有可能取值 (即 $J_{ij}S_iS_jP_iP_j$) 求和, 其结果 $J_{ij}M^2$ 使亥姆霍兹自由能的表达式 [即式 (6.37)] 简化为磁化强度的二次函数。对这一自由能函数求极小, 可推出系统处在居里温度 (Curie temperature) T_c 点时的二级相变表达式。

上述在把组态概率 $P(<S_i>)$ 分解成为单个格座概率 $P_i(+)$ 和 $P_i(-)$ 时, 我们没有考虑不同格座概率之间可能存在的关联问题。集团变分法 (CVM) 采用 “集团 (cluster)” 概率代替单格座概率来近似处理组态概率 $P(<S_i>)$, 进一步改进了无相互关联的 MFA 模型 (Khachaturyan 1983; Binder and Stanffer 1987)。

作为集团型关联概率 $P_{nc}(k, i)$, 描述了在格座 i 对应自旋态 k 存在的概率, 其脚标 n 和 c 表示在几何位形 c 的集团中具有 n 个自旋。简单地讲, 集团几何形状 c 包括与其相关的诸如最近邻、三角形、四面体等。在伊辛铁磁体情况下, 其自旋态变量 k 为 $k_{\text{ising}} = 1, \dots, 2^n$; 对于 q 态波茨模型, 其自旋态变量为 $k_{\text{Potts}} = 1, \dots, Q^n$ 。值得指出的是, 当 CVM 是基于波茨模型时, 这种集团变分法类似于概率性元胞自动机方法。以关联概率 $P_{nc}(k, i)$ 为基础, 我们可以推出类似于方程式 (6.37) 的亥姆霍兹自由能表达式, 它通常被用于模拟计算相变现象 (Inden 1974; Khachaturyan 1983; Ackermann 等人 1986; Ackermann 等人 1989; Binder 1991c) 和磁比热 (mag-

netic specific heat capacity)(Schön and Inden 1996)。

6.10 晶格类型

图 6.10 给出了在蒙特卡罗方法、元胞自动机（第十一章）和逾渗模拟（书末附录）中经常用到的一些典型空间晶格。尤其在模拟中考虑近邻的局域相互作用时，所采用的晶格类型将对预测结果产生显著影响。

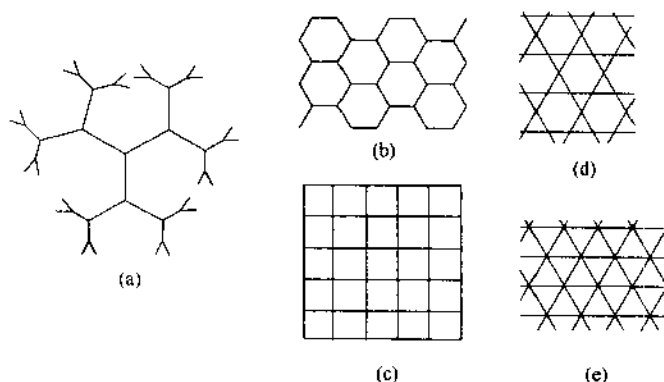


图 6.10 在蒙特卡罗、元胞自动机和逾渗模拟中使用的规则空间晶格 (a) 贝特/凯莱晶格 (坐标数 $k=3$) (晶格没有闭合回路; 除在周边上之外的所有格座有相同数目的近邻); (b) 蜂窝型 (honeycomb) 晶格 ($k=3$); (c) 方形晶格 ($k=4$); (d) 笼目晶格 (Kagomé lattice) ($k=4$); (e) 三角晶格 ($k=6$)

6.11 蒙特卡罗方法的误差

存在于蒙特卡罗近似方法中的主要误差来源于随机数产生器和统计处理方法。由数字计算机提供的随机数，不但不是真正的互不相关，同时还表现出周期性。因此，在进行大量的使用之前，对所用序列数的周期性进行检验是很有必要的。

对数值蒙特卡罗实验的统计不确定度，可以根据关于大数的中心极限定理来讨论。假设在区间 $[0, 1]$ 上的原始积分 I 表示为：

$$J = \int_0^1 h(x) dx \quad (6.39)$$

其随机求积分的近似公式为：

$$\tilde{J} \approx \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n h(x_i) \quad (6.40)$$

由统计学知识可以得到：

$$\sigma_{\tilde{J}}^2 \approx \frac{1}{n} \sigma_h^2 = \frac{1}{n} \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n h(x_i)^2 - \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n h(x_i) \right)^2 \right] \quad (6.41)$$

式中， σ_h^2 表示 h 的方差，它是 h 与其在积分区域平均值之间偏差的一种量度。上述式 (6.41) 揭示了蒙特卡罗近似法中的两个重要的统计问题：第一，误差随着 n 的增大以 $n^{-1/2}$ 的速度减小；第二，近似方法的精度随着 σ_h^2 的减小而提高。这就是说，当积分函数尽可能的光滑时，我们可以获得最佳的积分近似值。

对于低维积分的近似计算，蒙特卡罗积分法的有效性比经典的确定性方法的有效性要差。例如，梯形求积分法对于 n 步计算所给出的误差为 $1/n^2$ ，这一结果好于由蒙特卡罗近似法给出的误差 $n^{-1/2}$ 。然而，蒙特卡罗积分法的主要优势表现在对较高维积分的求解（见第五章）。同时，在较高维体系蒙特卡罗法的积分误差仍然是 $n^{-1/2}$ 的规模，而梯形方法产生的误差变成了 $1/n^{2/D}$ (D 为维数)。

6.12 蒙特卡罗方法在材料科学中的应用

本节给出一系列经典的或新近出版的参考资料，这些参考资料反映了蒙特卡罗方法在材料科学相关领域中的应用。当然，这里列出的文献不可能是全部。但是，它可以作为目录索引，以便对近年来在该领域所做独创性工作中的一些范例有更为详细的了解。下面所列出的例子主要涉及到表面和界面、扩散、相变、聚合物、外延生长及结构、异相界面、晶体生长、断裂及材料热力学性质。详细引文出处将在书末参考文献中给出。

应用领域

参考文献

经典的例子

- Potts (1952)
Metropolis, Rosenbluth, Rosenbluth, Teller,
and Teller (1953)
Hammersley and Handscomb (1964)
Shreider (1966)
Wu (1982)
Kalos and Whitlock (1986)
Koonin (1986)
Binder and Stauffer (1987)
Binder (1991a)
allen and Tildesley (1989)
heermann and Burkitt (1991)
Yeomans (1992)

表面结构和扩散

- de Miguel, Ferron, and Cebollada (1988)
Jiang and Ebner (1989a)
Cheng and Yeung (1991)
Smilauer, Wilby, and Vvedensky (1993)

聚合物

- Zhang, Detch, and Metiu (1993)
Bruns, Motoc, and O' Driscoll (1981)
Baumgärtner (1984a)
Milik and Orszagh (1989)
Reiter, Zifferer, and Olaj (1990)
Cifra, Karasz, and MacKnight (1992)
Toral and Chakrabarti (1993)
Kamide, Iijima, and Shirataki (1994)
Haas, Hilfer, and Binder (1995)
Smith, Russell, and Kaiser (1996)
Peng, Sommer, and Blumen (1996)
Wang, Wang, and Wu (1997)

处延生长及结构

- Kew, Wilby, and Vvedensky (1993)
Plotz, Hingerl, and Sitter (1994)
Tagwerker, Plotz, and Sitter (1995)

异相界面

- Schmid and Binder (1992)
Frontera, Vives, and Planes (1995)

应用领域

参考文献

波茨模型

伊辛模型

晶体生长

形态和结构

晶粒间界 (即晶界)

- Li and Ming (1997)
 请见第十二章中的参考文献
 Trohidou and Blackman (1990)
 Ferrenberg and Landau (1991)
 Wansleben and Landau (1991)
 Zhang and Yang (1993)
 Wang and Young (1993)
 Heuer (1993)
 Andersson, Mattsson, and Svedlindh (1994)
 Hasenbusch and Pinn (1994)
 Wingert and Stauffer (1995)
 Gu, Chakraborty, and Lebowitz (1996)
 Scholten and Kaufman (1997)
 Schur and Blöte (1997)
 Saito and Ueta (1989)
 Jiang and Ebner (1989b)
 Cheng, Tang, and Tang (1989)
 Liu, Jin, and Ming (1989)
 Li, Jun, and Ming (1991)
 Zhu and Smith (1992a)
 Zhu and Smith (1992b)
 Cheng and Collier (1992)
 Cheng (1993)
 Kotrla and Levi (1994)
 Li, Peng, and Ming (1995)
 Morháčová (1995)
 Papajová, Nemeth, and Vesely (1995)
 Grandjean, Massies, and Leroux (1996)
 Smith (1997)
 Seki, Seidman, Oh, and Foiles (1991a)
 Seki, Seidman, Oh, and Foiles (1991b)
 Alba and Whaley (1992)
 Udler and Seidman (1993)
 Radhakrishnan and Zacharia (1995)

应用领域

参考文献

断裂

- Tabet and Ledra (1996)
Saito (1997)
Cox (1989)
Shimamura, Kuriyama, and Kashiwagi (1990)
Ochiai, Peters, and Schulte (1991)
Fernandez, chao, and Atno (1992)
Pieracci (1997)

扩散

- Limoge and Bocquet (1988)
Rupsky, Iordanova, and Apostolov (1993)
Salomons and de Fontaine (1990)
Gladyszewski and Gladyszewski (1991)
Übing and Gomer (1991a)
Übing and Gomer (1991b)
Übing and Gomer (1991c)
Kutner and Bogusz (1992)
Frontera, Vives, and Planes (1993)
Mattsson, Engberg, and Wahnstrom (1993)
Sommer, Schulz, and Trautenberg (1993)
Qing and Murch (1993)
Guo, Zhong, and Peng (1994)
Cao (1994)
GongalezMiranda, Labarta, and Puma (1994)
Pekalski and Ausloos (1994)
Cao (1994)
Gongalez-Miranda, Labarta, and Puma (1994)
Pekalski and Ausloos (1994)
Ausloos and Pekalski (1995)
Chen, Gomez, and Freeman (1996)
Wang, Richman, and Chou (1996)
Kosztin, Faber, and Schulten (1996)
Bichara and Inden (1991)
Tetot, Finel, and Ducastelle (1991)
Dunweg and Landau (1993)
Fug, Anderson, and Lingard (1993)

相图

应用领域

参考文献

相变

- Farooq and Khwaja (1993)
 Khanna, Welberry, and Withers (1993)
 Silverman, Zunger, and Adler (1995a)
 Silverman, Zunger, and Adler (1995b)
 Castan and Lindgard (1989)
 Reynolds, Kaletta, and Ertl (1989)
 Roland and Grant (1989)
 Quade, Hupper, and Scholl (1994a)
 Saul, Treglia, and Legrand (1994a)
 Zamkova and Zinenko (1994)
 Guenin, Clapp, and Rifkin (1996)
 Schön and Inden (1996)

BWG 模型, 分子场近似 方法 (MFA), 集团变 分法 (CVM)

- Brout (1965)
 Smart (1966)
 Inden (1974)
 Kikuchi (1974)
 Bennett (1986)
 Ceder, De Graef, and Delaey (1989)
 Schön and Inden (1996)

6.13 应用举例

6.13.1 表面偏析的模拟

蒙特卡罗方法已广泛应用于模拟预测界面和表面的化学偏析 (在化学中也习惯称为化学分聚、化学分凝——译注) 效应。图 6.11 给出了铂金 (Pt-1% Au) 合金在 (002) 晶面上的 Au 原子分布, 它描述了因在晶列指数为 [100] 的方向有偏转 5° 的扭转晶界而产生界面时的情况 (Seki 等人 1991)。在进行蒙特卡罗模拟时采用了嵌入原子势 (embedded atom potential)。图中金原子密度的单位是 $\text{Au atoms}/(10^{-10} \text{ m})^2$ 。模拟考虑了在界面处的原始晶界缺陷存在的周期性, 表面 Au 原子分布所显示的凸凹起伏的构造形态就是由于这些缺陷造成的。

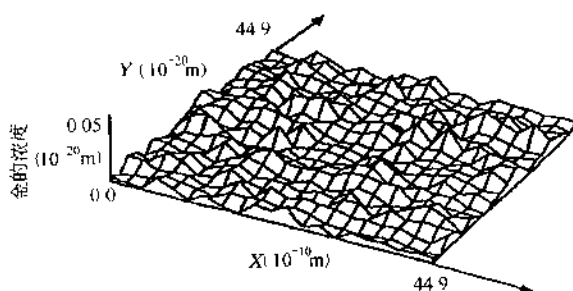


图 6.11 Pt-1%Au 合金在 $[100]$ 晶向形成
偏转 5° 的扭转晶界时模拟给出的 (002)
面上的金原子分布 (Seki 等, 1991 年)

6.13.2 聚合物中相变的模拟

蒙特卡罗方法在对聚合物中的相变问题进行模拟处理方面, 已有很多应用的例子 (Bruns 等人, 1981; Baumgärtner, 1984a, 1984b)。这里的主要问题涉及到链相互作用动力学及结构形态学。图 6.12 给出了几种典型情况, 这些例子表明, 聚合物中高分子链之间的相互作用在微结构形成过程中起着重要作用。这些材料中的聚合过程及其构造形态可以通过描述高分子链取向的无重叠的蒙特

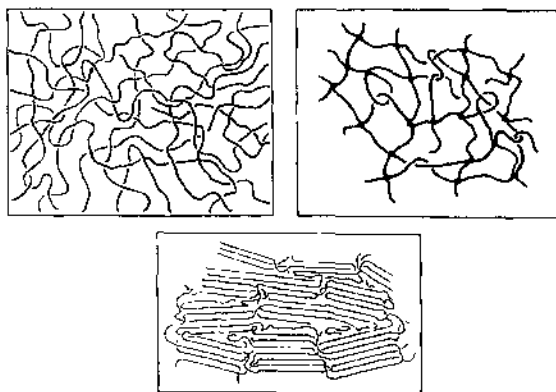


图 6.12 在聚合物微结构形成中起重要作用的
链相互作用的几种典型情况示意图

卡罗无规行走算法进行模拟。作为例子，图 6.13 给出了聚合物由各向同性向丝状相的相转变。

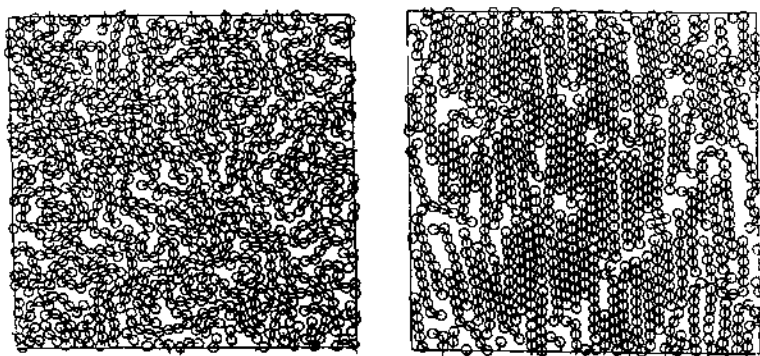


图 6.13 聚合物由各向同性向丝状相的相转变 (Baumörtner)

6.13.3 薄膜沉积生长过程的模拟

动力学蒙特卡罗方法已被用于模拟薄膜沉积生长过程中的丝缕结构的形成 (Smith 1997)。对于不同结构取向的表面原子，采用不同的结合能系数模拟了其结构和微结构，如图 6.14 和图 6.15 所示。

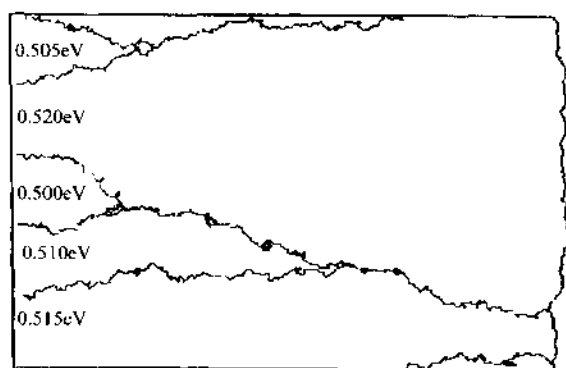


图 6.14 薄膜微结构模拟结果

[温度为 600K，薄膜在五晶粒衬底上生长，沉积速率为每 100s 生长一个单层，这些晶粒的局域表面结合能在图中以电子伏 (eV) 单位给出 (Smith, 1997)]

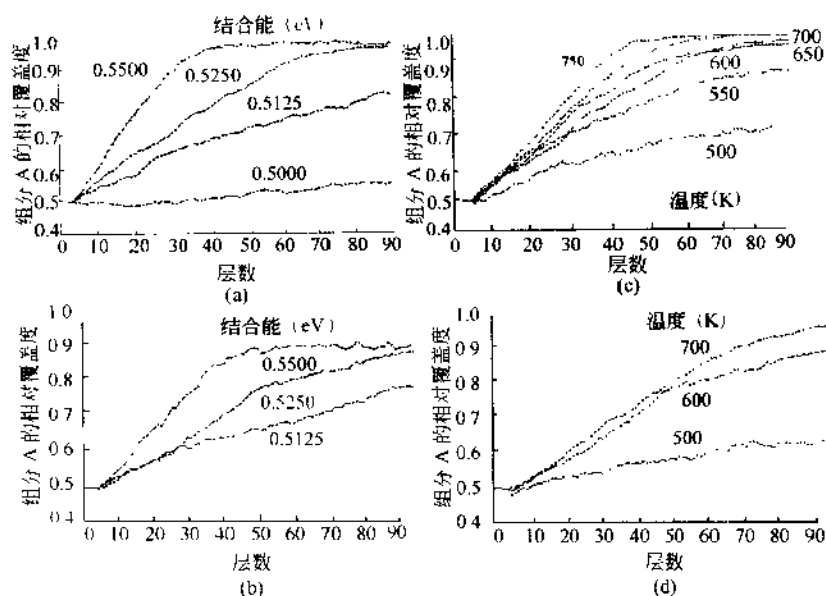


图 6.15 薄膜生长作为温度及表面结合能的函数所给出的织构形成动力学模拟结果

(以组分 A 的相对覆盖率表示)

(a) 600K, 每 100s 生长 1 个单层; (b) 600K, 10s 1 个单层;

(c) 0.525/0.5eV, 100s 1 个单层; (d) 0.525/0.5eV, 10s 1 个层 (Smith, 1997 年)

第七章 分子动力学

7.1 引言

在原子层次上,对子多体问题的求解,除了各种蒙特卡罗算法 (Metropolis 等人, 1953 年), 第二类重要的模拟方法就是分子动力学方法 (Alder and wainwright, 1959; Rahman, 1964; Verlet, 1967; Parinello and Rahman, 1981; Heover, 1986; Lutsko 等人, 1988a; Sankey and Nikewski, 1989; Allen and Tildesley, 1989)。

Metropolis 蒙特卡罗方法作为一种统计学的概率性方法, 可以深入到相空间研究 Markov 链的随机行为; 而分子动力学则是一种确定性方法, 它是跟踪每个粒子的个体运动。经典的路径不相关蒙特卡罗算法被局限于平衡热力学量的计算, 它不能预测纳米尺度的材料动力学特性^①。相反地, 根据分子动力学得到的系综平均预测, 其有效性将因为统计学和系统的各态历经假说而受到限制。

通过求解所有粒子的运动方程, 分子动力学方法可用于模拟原子论的路径相关的基本过程。这种多体问题的严格处理, 需要建立并求解所有原子的薛定谔方程, 其方程包括荷电部分 (原子核、电子) 之间的相互作用及其动能 (见第四章)。正像在大多数分子动力学方程中所看到的那样, 通过对原子之间相互作用的准经典处理所得到的相应的经典运动方程, 可以证明其在一定条件下与薛定谔方程的解是一致的。根据绝热玻恩-奥本海默近似把波函数分解两部分: 一部分描述电子动力学, 另一部分描述原子核动力学。类似地, 我们可以把薛定谔方程分解成与时间有关的和与时间无关的两

① 通过跟踪蒙特卡罗步, 并将该步数除以格座数, 可以把动力学量引入到蒙特卡罗模拟中, 与此对应的方法被称为动力学蒙特卡罗模型。

部分，并且用经典动量项代替量子力学中的动能表达式。

这就是说，若采用在其基态瞬时平衡电子来模拟原子组态，仅需要一个合理地含有原子间相互作用的力，这个力可由经验势函数的导数给出。若取时间步长 $10^{-14} \sim 10^{-15} \text{ s}$ ，对离散形式的运动方程求积分，可以得到系综随时间的演化。这一方法包括对每一个原子的现时及稍后的位置和速度的计算。分子动力学模拟的典型标定参数为：原子间距从零点几纳米到数纳米，原子振动周期约为 $10^{-13} \sim 10^{-12} \text{ ps}$ ，所能包括的粒子数目为 $10^4 \sim 10^9$ 个 (Allen and Tildesley, 1989; Catlow 等人, 1990; Allen and Tildesley, 1992; Kirchner 等人, 1996; Voter, 1996)。值得指出的是，大多数蒙特卡罗模拟实际进行的时间都在 1ns 以下。所能处理的原子或分子的最大数目取决于我们所考虑原子间作用力的复杂性。

构成势函数的基础是原子之间的相互作用，一般可由两个或多个原子之间的相对位置来定量确定出相互作用势 (Verlet 1967)，其中可以包括一系列参数诸如电荷、离子极化率、局域原子密度等 (Finis and Sinclair, 1984; Vitek and Srolovitz, 1989; Finis and Rühle, 1993; Haberlandt 等人, 1995; Sutton and Balluffi, 1995; Sutton, 1996)。在每一个基本计算步，其作用力可由目标原子在截断半径以内与其周围其他原子之间的相互作用势的导数求出。

对于简单对势 (Morse, Lennard-Jones, Buckingham)，仅只考虑两个原子之间的直接作用，并在其半径相当于四个原子大小的某一球体内求和；在现代多体势中，近邻原子密度的影响还将以附加的吸引力表示。根据所采用的作用势和粒子数，通过分子动力学优化得到的计算机编码可以在个人计算机、微型计算机以及主机上使用，并已能处理的粒子数达到 $10^8 \sim 10^9$ 个。

本章内容的安排大致是：首先，简要概述在分子动力学中使用的典型势函数；第二，着眼于在原子体系中的应用，讨论运动方程；第三，就是介绍有限差分方法在求解运动方程积分方面的应用；第四，讨论边界条件的使用问题；最后，讨论一些典型应用，并给出一些实际例子。

7.2 原子间作用势模型

7.2.1 概念

原子之间的结合力决定着材料的结构及其内禀力学和电磁特性。在固体物理和键合化学领域，普遍认为有四种不同的原子间结合键，亦即金属键、离子键、共价键和范德瓦耳斯（van der Waals）键^①。除了一些特殊情况诸如石墨中近邻 {0002} 面的聚合，范德瓦耳斯力是非常弱的，并且在材料模拟研究中常常可以忽略不计。范氏力对内聚力的贡献，一般要比其他类型的键小一个量级以上。其余三种键可以分成两类：第一类是电子退定域为巡游电子态而形成大的分子轨道（金属键和共价键）；另一类键是指电子从一个离子转移到另一个离子（离子键）。

金属键、共价键及离子键三种主要键型是对实际系统的唯象简化，因为在实际系统普遍存在着混合结合键。例如，对于大多数过渡金属来说，方向性共价键与金属键形成互补，自休姆-罗瑟里（Hume-Rothery）和科特雷尔（Cottrell）的开创性工作以来，以原子间作用力为基础，定量预测结合键以及实际材料的结构一直是材料科学家们追求的目标（Cottrell, 1988; Pettifor and Cottrell, 1992; Pettifor, 1993）。自量子力学出现以后，越来越清楚地表明，任何定量成键理论都应该包括那些与原子结合在一起的价电子的非经典特性。因而，对预测计算原子之间的结合键而言，我们必须求解多体（约 10^{24} 个粒子）问题的薛定谔方程（见第四章）。显然，由于包括了巨大数目的原子，要实现这一方法是非常困难的。也正因为如此，人们提出了各种不同的原子间作用势近似模型，这些模型或多或少都带唯象的痕迹 [参见式 (4.1) ~ 式 (4.8)]。

存在子完全量子力学的处理与采用经验势及运动方程的经典方法之间的相似性，巩固了某些假说的基础。这些假说包括：把完整

^① 有时原子间内聚力要通过氢原子来传递，这就是另一种结合键——氢键的来历；氢键在有机化学中非常重要（DNA 螺旋，水），但与物理冶金学方面的联系很少。

薛定谔方程的解分为时间相关的和时间无关的两部分，波恩-奥本海默近似以及用经典动量代替量子力学动量。通过这些近似，我们可以将采用的势从一个原子环境变换到另一个原子环境。从电子的观点看，这一问题的正确性并不那么简单明了 (Sutton and Balluffi, 1995)，尤其是对含有诸如溶质杂质原子、位错和界面等晶格缺陷的实际材料模拟时，由于局域原子组态的变化，电子配置将会出现较大的涨落。

然而，为了理解在经典原子系统中出现的包括结构缺陷（诸如位错芯和内界面）在内的一些基本物理概念，一般应接受这样一种观点，这就是势的详尽细节也许是无关紧要的。例如，采用对势并通过分子动力学模拟方法，可以解释体心立方金属的螺旋位错芯与其迁移率之间的基本关系 (Vitek, 1968; Vitek, 1976)。尽管这些相对简单的势函数仅能提供关于实际材料结合键的近似信息，但当用其阐明了体心立方金属塑性以后也就充分体现了这一模拟的重要价值 (Sesták and Seeger, 1978; Christain, 1983)。

有了势的概念，只要提供充足可靠的计算机设备，研究者就可以实现 $10^6 \sim 10^8$ 个原子的纳米尺度分子动力学模拟。当然，上述讨论仍不能给出完全意义上的材料介观尺度模拟，因为在介观尺度要包含 10^{23} 个原子。但是，它是揭示原子作用机理和本征结构特性最为可行的方法。这一结论可以通过在较大尺度上建立和求解连续体介观模型而被具体化。

现在，已有一大批原子间作用势被用于晶格缺陷的模拟。这些势包括：通用的径向对称经验对相互作用 (Lennard-Jones, 1924; Morse, 1929; Torrens, 1972; Tersoff 等人, 1989)；非径向对称键，它在有关的过渡金属晶格缺陷的模拟中很有用；更为基本的近似方法诸如半经验紧束缚近似，能给出与真实原子轨道相同的角动量 (Sutton and Balluffi, 1995; Voter, 1996)；以及局域密度泛函理论 (Hoherberg and Kohn, 1964; Kohn and Sham, 1965)。应当强调指出，建立合理的公式化势模型不仅是分子动力学方法的需要，而且在迈氏蒙特卡罗和集团变分等模拟方法中其重要性也在日

益增加。本章将对这些概念从其相关的微结构模拟角度进行评述,并讨论这些势函数的特性及其应用前景。另外,对于各种势函数及其理论背景、局限性等方面更为详细全面的评述,读者可参阅下列作者的著作:Torrens (1972), Hoover (1986), Finis 等人 (1988), Vitek and Srolovitz (1989), Sutton and Balluffi (1995), Voter (1996)。

7.2.2 经验性对势模型和弱键势模型

从 20 世纪 50 年代到 80 年代,大多数分子动力学模拟都是采用经验性径向对称势描述原子之间的相互作用 (Erginsoy 等人, 1964; Rahman 1964)。在这些早期的经典势函数中,原子与其近邻之间的相互作用能和作用力是按一对一对的贡献求和给出的,其中没有包含另外的内聚力项的贡献。在上述经验势函数表达式出现的各参数可通过将该经验势与材料内禀参数 (例如弹性常数、晶体结构、结合能、堆垛层错能和晶格参数) 及大块体材料性质 (bulk properties) 的拟合获得。基本的势函数通常为多少带有任意性的指数形式或较高次多项式形式。

这些经典势大多数是用子基本结构方面的模拟,例如单一晶格缺陷及其动力学。因为这些势具有简单的数学结构,所以在需要考虑大量的原子时它们特别地受欢迎。通过对满壳层单原子气体 (例如 Ar 或 He) 全面地表征可进一步弄清楚包含于经典对势中的经验项的物理含义 (泡利排斥, 偶极-偶极吸引)。

对势有两种类型:第一类称为经典对势,它描述了系统的总能量,但没有包括深一层的内聚力项;第二类叫做各向同性弱键势,它描述了由于结构变化引起的系统能量的改变,其中包含有深一层的内聚力项。

在不考虑由目标原子与其他较远的原子之间相互使用引起的任何深层内聚力项的情况下,经典对势可完全确定系统的总能量 (Vitek, 1996)。假定把原子看作质点,若只考虑原子与其最近邻原子之间的“有心”相互作用 (Lennard-Jones 1924; Morse 1929; Tomens 1972), 则任何原子对之间的相互作用只依赖于其间距。

这就意味着，上述作用势最重要的特点，就是径向对称性，亦即其大小与目标原子周围其他原子的方位角没有关系。势函数所需要的参数可以通过拟合材料性质求得，这在实验上是容易做到的。因此，经典对势可以写成：

$$E_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \Psi_{ij}(r_{ij}) \quad (7.1)$$

式中， $r_{ij} = |r_{ij}|$ ，表示 i 和 j 两个原子之间的距离； Ψ_{ij} 是对势。不包括任何内聚力的最简单的经典对势就是硬球（hard sphere）模型，即：

$$\Psi_{ij}(r_{ij}) = \begin{cases} \infty & (r_{ij} \leq r_0) \\ 0 & (r_{ij} > r_0) \end{cases} \quad (7.2)$$

式中， r_0 是内截止半径，这里相当于硬球半径。既包含排斥作用又包含吸引作用的较光滑的势就是所谓的勒纳德-琼斯（Lennard-Jones）势，它是针对惰性气体的研究而发展起来的。这种势包含两部分：即经验性吸引作用项，它描述了在长距离起支配作用的范德瓦耳斯键；以及经验性排斥作用项，它描述了原子核的库仑相互作用和在短距离起支配作用的由电子不相容规则引起的泡利排斥作用。用公式表示就是：

$$\Psi_{ij}(r_{ij}) = \frac{C_{\text{LJ1}}}{r_{ij}^n} - \frac{C_{\text{LJ2}}}{r_{ij}^m} \quad (7.3)$$

这种势在使用时，大多数取为所谓的 12-6 形式（Vitek, 1996），即 $n=12$ ， $m=6$ 。其中的常数 $C_{\text{LJ1}}=4\epsilon \sigma^n$ 和 $C_{\text{LJ2}}=4\epsilon \sigma^m$ ，这里 ϵ 和 σ 均是可调参数（Broughton 等人，1993）。莫尔斯（Morse）给出了类似地表述：

$$\Psi_{ij}(r_{ij}) = C_{\text{M1}} \{ \exp[-2\alpha(r_{ij} - r_0)] - 2\exp[-\alpha(r_{ij} - r_0)] \} \quad (7.4)$$

式中， C_{M1} 、 α 和 r_0 均是可调参数。对于模拟离子系统、富勒烯（ C_{60} ）体系以及范德瓦耳斯键占优势（例如分子晶体）的情况，经典对势是很适合的（Morse, 1929; Lennard-Jones, 1924; Torenens, 1972; Vitek and Srolovitz, 1989）。关于对势，在 Vitek

(1996) 的评述性论文中有较为详细地讨论。

本节讨论的第二类对势就是在平均原子密度恒定的情况下, 描述组态改变所引起的能量变化, 而不是系统的总能量。

采用比较通用的方程式, 可将总能量 E_{tot} 表示为:

$$E_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \Psi_{ij}(r_{ij}) + U(\Omega) \quad (7.5)$$

式中, $U(\Omega)$ 表示内聚作用对总能量的贡献; Ω 为材料的平均密度 (Torrens 1972, Vitek 1996)。这一观点与用赝势对简单 s-p 键金属 (例如 Li, Na, K, Mg, Al) 离子芯情况的描述相吻合。于是, 假定总能量由两部分组成: 其一, 是与结构无关而与其密度直接相关的部分 $U(\Omega)$; 其二, 是由相互作用对势 $\Psi_{ij}(r_{ij})$ 表示的与结构直接相关的部分 (Voter, 1996 年)。应当注意, 赝势方法并不等同于各种不同的多体势, 诸如嵌入原子势等, 嵌入原子法考虑的是局域密度而不是材料的平均密度 (Daw and Baskes 1984)。

尽管经典对势的引入使得我们在处理 10^8 个粒子的原子论问题时有了较快的运算速度, 但是经典对势存在着一些严重的缺点。例如, 如果每个原子的结合能准确给出, 则空位形成能不能准确知道; 反之亦然 (Finnis and Rühle, 1993)。此外, 经典对势的主要缺点还表现在, 其用于金属柯西偏差 (Cauchy discrepancy) 的模拟预测时给出了不恰当的结果。为了描述立方系金属的线性各向异性弹性性质, 我们需要知道三个常数, 亦即 $C_{1111}(C_{11})$ 、 $C_{1122}(C_{12})$ 和 $C_{2323}(C_{44})$ 。这些弹性常数是势关于空间坐标的 2 阶导数 (Hönerkamp and Römer 1993)。利用相应的解析表达式可以证明, $C_{1122} - C_{2323}$ 的值等于 $2dU/d\Omega + \Omega d^2U/d\Omega^2$ (Finnis and Rühle 1993)。从而, 对于对势的第一类型, 即方程式 (7.1), 我们可以得到柯西关系 (Cauchy relation) $C_{1122} = C_{2323}$ 。然而, 对于第二类对势, 即方程式 (7.5), 其柯西关系通常是不易得到的。同时, 对于范德瓦耳斯固体和离子晶体常可以满足柯西关系, 而对于立方系金属则通常是不满足的。通过简单的估算可清楚地看到这一点。例如, 对绝大多数金属, 其泊松比 (Poisson's ratio) 为 $\nu \approx 1/3$, 以

及齐纳系数 (Zener ratio) $A \approx 1$ (各向同性极限, 仅在钨中被观察到)。对立方系金属, 前一个常数由 $\nu = C_{1122} / (C_{1111} + C_{1122})$ 给出, 后一个则由 $A = 2C_{2423} / (C_{1111} - C_{1122})$ 给出。利用上述方程, 在取各向同性极限时可推得 $C_{1122} - C_{2323} = C_{2323} / 2 \neq 0$ 。对于六角 (hexagonal) 和三角 (trigonal) 系金属, 其柯西关系为 $C_{1133} = C_{2323}$ 和 $3C_{1122} = C_{1111}$, 类似的偏差在立方系材料中也是存在的。存在于金属晶体弹性常数之间的柯西偏差, 当且仅当所用模型附加有晶格常数小于其平衡值的边界条件, 才能得到与实验值相符合的结果 (Sutton, 1996 年)。第二类对势所描述的经典经验性原子间作用力, 在其中引入了赝势, 并且含有较大的与平均密度相关的贡献。然而, 对模拟晶格缺陷来说, 这种均匀密度假说通常是不正确的。

最后应该强调, 这些经典对势都是径向对称的。所以, 它们不能反映键的方向特性。然而, 键的方向性对于模拟过渡金属晶格缺陷动力学是必不可少的。研究表明, 近费米能级 d 电子的存在将破坏这种简单模型的径向对称性 (Finnis 等人, 1988; Pettifor, 1993; finnis and Rühle, 1993)。对于金属, 其中提供内聚力的最外层 s 和 p 电子, 由于弱离子赝势将在布里渊区 (Brillouin zone) 边界形成小带隙的自由电子能带, 从而比过渡金属更容易达到各向同性极限 (Sutton and Balluffi, 1995)。

7.2.3 各向同性多体对泛函势

各种各向同性多体或简单的对泛函势是一类改进完善的经验或半经验势。这些模型中的大多数都具有这样一个原则, 这就是原子内聚能主要地由该原子所在格座处的局域电子密度决定 (Friedel, 1952)。局域电子密度来自于目标原子格座的近邻原子的贡献。存在于这些大多数方法中的减聚能 (decohesion energy) 可由主要地反映静电排斥作用的对势贡献来解释。各向同性多体势既可用于研究那些更严格的方法所难以处理的复杂系统, 也可用于不太依赖于能量关系细节的那些普通性质的研究 (Racker and Depristo, 1991; Daw 等人, 1993; Foils, 1996)。

这类近似势模型的主要形式有：二次矩（Cyrot-Lackmann, 1967），有效介质理论（Norskov and Lang, 1980），嵌入原子模型（Daw and Baskers, 1983），凝胶模型（the glue, Ercolessi 等人, 1986）以及 Finnis-Sinclair 模型（Finnis and Sinclair, 1984）。这一类模型有时也被统称为对泛函方法（Foiles, 1996）。

根据上述介绍的物理思想，对于系统在绝对零度时的总能量 E_{tot} 来说，在这些模型中具有如下的泛函形式（Finnis and Rühle, 1993; Sutton and Balluffi, 1995; Foiles, 1996）：

$$E_{\text{tot}} = \sum_i^N F(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1 \neq j}^N \sum_{j=1 \neq i}^N V(r_{ij}) \quad (7.6)$$

式中， $F(\rho_i)$ 表示相互吸引作用，它是目标原子（the considered atom）处局域电子密度的函数，有时被称为嵌入函数或凝胶函数； $V(r_{ij})$ 描述了按对给出的各向同性原子间势函数，其主要的是排斥作用，并仅仅依赖于原子间隔 r_{ij} ； $V(r_{ij})$ 一般是通过拟合实验数据得到（Finnis 等人, 1988; Vitek and Srolovitz, 1989）。在二次矩和 Finnis-Sinclair 势中，嵌入函数 F 是一个平方根。这一平方根特性是由电子态密度的紧束缚简化模型推出来的。在嵌入原子方法及其相似的近似方法中，嵌入函数可由嵌入原子能量导出，其嵌入原子被埋入局域电子密度为 ρ_i 的均匀自由电子气中（Daw and Baskes 1984）。不论哪种情况，嵌入函数都是 ρ_i 的负值凹型函数。

$$\rho_i = \sum_{j=1 \neq i}^N \phi(r_{ij}) \quad (7.7)$$

上式可解释为近邻原子的球对称（电子）电荷密度 ϕ 决定了在第 i 个原子核处的电荷。关于嵌入原子方法和 Finnis-Sinclair 近似在金属粒子内聚力（metallic Cohesion）的紧束缚理论中的等价性，已由 Ackland, Finnis 和 Vitek（1988）进行了讨论。

正如不同作者（Finnis and Rühle, 1993; Sutton and Balluffi, 1995）所指出的，各向同性多体势具有很相似的应用特性，并且几乎就像经典对势那样可以直接进行计算（与对势相比，其计算时间

增加 2 倍)。就早期的径向对称多体势而言, 其主要局限性在于没有考虑键的方向性。因此, 对过渡金属键中的共价键贡献 (d 轨道) 无法予以恰当地描述。同样地, 对 Si 中的半满 sp 能带, 将形成具有角度特征的共价键。所以, 对于负柯西压 (Negative Cauchy pressure) 和非密排晶格结构的稳定性都不能给出正确的预测 (Foiles, 1996)。

然而, 各向同性多体势的主要优点表现在, 其中包含了与原子配位数相关的键合强度的近似变化。对原子之间形成的键来说, 随着原子配位数的变大, 其各个键的强度将减弱而键长在增加 (Foiles, 1996)。为了满足处理含有键合各同异性问题的需要, 若不考虑紧束缚近似 (该方法考虑键的方向性) 在这方面的尝试, 其角相关 (angle-dependent) 多体势的使用频率在逐渐增加 (Baskes, 1992; Moriarty, 1994; Voter, 1996)。

7.2.4 壳模型

作为原子间作用势的一个类型, 壳模型势主要用于有关材料在原子层次上的模拟。这时, 在所模拟的材料中主要是离子键或共价键。例如, 壳模型势可用于纯离子型固体、氧化物、硅酸盐和纯共价型材料的分子动力学模拟。

壳模型可以认为是从对泛函模型派生出来的, 不过前者着眼于更多离子键的情况。其总能量 E_{tot} 可以表示为单体 $[E_i(r)]$ 、两体 $[V(r_{ij})]$ 以及更高次 $[U(r_{ij}, r_{jk}, r_{ki})]$ 相互作用之和:

$$E_{\text{tot}} = \sum_i^N E_i(r) + \sum_{i < j}^N V(r_{ij}) + \sum_{i < j < k}^N U(r_{ij}, r_{jk}, r_{ki}) \quad (7.8)$$

式中, r 表示点阵 (晶格) 间隔; r_{ij} 为原子 i 和 j 之间距 (Stoneham 等人, 1996)。

方程式 (7.8) 中第一项可理解为重排能量, 它表示要把自由空间离子转换为晶体离子所需要的能量。作为离子与其最近邻间距 r 的函数, 其重排能可表示为:

$$E_{\text{rearr}}(r) = E_0 + \exp\left(-\frac{r}{R_{\text{rearr}}}\right) \quad (7.9)$$

式中, R_{corr} 可由玻恩-迈耶势经验地确定; 对相互作用项通常以玻恩-迈耶形式给出。

7.2.5 键级势模型 (Bond Order Potentials)

键级模型的主要思想就是对通用势函数求导数。这里的通用势函数是能够对具有不同化学键和不同结构材料中的原子间相互作用进行表述的一般函数 (Abell 1985; Tersoff 1986; Brenner 1990, 1993, 1996)。从化学势理论 and 定域轨道基集出发, Abell (1985) 给出了每个原子结合能 E_i 的解析表达式, 在平移周期结构中, E_i 作为原子与其最近邻距离 r 的函数可由下式给出:

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^Z [qV_{\text{rep}}(r) + bV_{\text{at}}(r)] \quad (7.10)$$

式中, Z 是最近邻数; q 是每个原子的价电子数; b 表示键级 (bond order); $V_{\text{rep}}(r)$ 作为一个函数描述了近邻原子间双中心排斥力, $V_{\text{at}}(r)$ 是对应于描述吸引力的函数 (Brenner, 1996)。

键级 b 与其键长无关。我们可以根据近邻原子决定的分子系数的平方计算键级。键级大小是化学键强度的量度, 它与配位数 Z 的平方根成反比:

$$b \propto \frac{1}{\sqrt{Z}} \quad (7.11)$$

根据 Abell (1985) 的理论, 排斥和吸引项最好的近似就是用指数函数表示, 从而方程式 (7.10) 可以写为:

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^Z \left[C_{b01} \exp(-\sigma r) - \frac{1}{\sqrt{Z}} C_{b02} \exp(-\lambda r) \right] \quad (7.12)$$

式中, C_{b01} 、 C_{b02} 、 σ 和 λ 均为由实验确定的系数。

7.2.6 紧束缚 (TB) 势模型

紧束缚 (tight-binding) 势作为近似方法, 介于更基本的局域密度泛函理论 (见 7.2.7 节) 和更经验的各向同性多体对泛函势 (见 7.2.3 节) 之间。紧束缚方法是能够把量子力学原理并入作用势计算的最简单可行的方法 (Sutton and Balluffi 1995; Kohan and Ceder 1996)。与自由电子模型不同, 紧束缚方法是基于采用无重

叠或弱重叠的原子基函数。所以，用原子轨道的线性组合 (Linear combination of atomic orbitals, LCAO) 作为基函数或采用平面波基集是紧束缚解法的基本思想。在 LCAO 方法中，用类原子轨道 (atomic-like orbitals) 作为基函数可以给出与真实原子轨道相同的能量，但它具有径向依赖性 (Sutton and Balluffi, 1995)。正如下面所表明的，原子函数的组合能够描述非定域态，因而可模拟能带结构。

与前几节中讨论的经验和半经验势不同，在紧束缚势中，同时还考虑了键的方向性 (尤其是 p、d 原子轨道的影响)、成键态和反键态以及原子位移引起的能量变化。

利用原子轨道的线性组合，系统 $\Psi^{(n)}$ 的第 n 个本征态波函数可表示为：

$$\Psi^{(n)} = \sum_i^N C_i^{(n)} \phi_i \quad (7.13)$$

式中， N 为原子基函数的数目； ϕ_i 为第 i 个基函数。例如，对于由两个原子 1 和 2 组成的分子，令 ϕ_1 表示原子 1 对应于哈密顿量 H_1 的价电子波函数，则有：

$$H_1 \phi_1 = E \phi_1 \quad (7.14)$$

同理，设 ϕ_2 为原子 2 相应于哈密顿量 H_2 的价电子波函数，亦即：

$$H_2 \phi_2 = E \phi_2 \quad (7.15)$$

且有

$$H = \left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(r) \right] \quad (7.16)$$

式中， $\hbar = h/2\pi$ ； ∇ 为劈形算符 (nabla operator)； m 为电子有效质量； $v(r)$ 是能量为 E 的电子所感受到的静电势。

方程式 (7.13) 中的级数展开系数 $C_i^{(n)}$ ，可由组合波函数 $\Psi^{(n)}$ 代入薛定谔方程而求得，即：

$$H \sum_i^N C_i^{(n)} \phi_i = E^{(n)} \sum_i^N C_i^{(n)} \phi_i \quad (7.17)$$

式中, H 为系统的总哈密顿量; $E^{(n)}$ 表示第 n 个本征态的能量期望值。若假定这 N 个基函数满足正交归一化条件:

$$\int_{\text{vol}} \hat{\phi}_i \hat{\phi}_i dV = 1 \quad (7.18)$$

则可得到 N 个久期方程, 即:

$$\sum_j H_{ij} C_j^{(n)} = E^{(n)} C_i^{(n)} \quad (7.19)$$

式中, H_{ij} 是哈密顿矩阵元, 用体积积分可将其定义为:

$$H_{ij} = \int_{\text{vol}} \hat{\phi}_i H \hat{\phi}_j dV \quad (7.20)$$

上述 N 个久期方程描述的是本征值问题, 这可以根据矩阵对角化求解。由计算得到的本征值或本征矢量, 同时又是线性组合系数。由于本征矢量在整个固体都不能为零, 所以通过线性地组合原子轨道就可以描述非定域态, 并由此模拟能带结构。

根据泡利原理, 每个本征态可以容许两个自旋相反的电子占据。因此, 如果系统含有 $2z$ 个电子, 则在 $T=0K$ 时仅有 z 个最小本征值的态是被占有的, 而其余的状态都是空的未被占据的。这样, 能带的能量就等于:

$$E_{\text{band}} = 2 \sum_{n=1}^z E^{(n)} \quad (7.21)$$

综合考虑式 (7.21) 和式 (7.19) 可得到:

$$E_{\text{band}} = \sum_{ij} 2 \sum_{n=1}^z C_i^{(n)} \tilde{C}_j^{(n)} H_{ji} = \sum_{ij} \rho_{ij} H_{ji} \quad (7.22)$$

式中, ρ_{ij} 是密度矩阵元。

$$\rho_{ij} = 2 \sum_{n=1}^z C_i^{(n)} \tilde{C}_j^{(n)} \quad (7.23)$$

这些矩阵元的物理意义是, 它们表示了电荷密度函数的系数。这里的电荷密度可由原子电荷密度与键电荷密度之和给出。其非对角矩阵元被称为键级, 由此我们可计算成键态和反键态上的电子数。

$$\rho_{ij} + \rho_{ji} = n_{\text{bond}} - n_{\text{antibond}} = 2 \sum_{n=1}^z (C_j^{(n)} \tilde{C}_i^{(n)} + C_i^{(n)} \tilde{C}_j^{(n)}) \quad (7.24)$$

根据 Hellmann-Feynman 定理:

$$\frac{\delta E_{\text{band}}}{\delta r_k} = \sum_n (\rho_n \frac{\partial H_n}{\partial r_k} + \rho_n \frac{\partial H_n}{\partial x_k}) \quad (7.25)$$

由此我们可计算出作用于每个原子上的合力。上式中 δx_k 表示原子 k 在 x 方向上的无穷小位移 (Esterling 1986; Sankey and Niklewski 1989)。关于紧束缚方法更详细的论述读者可参考 Sutton 和 Balluffi (1995) 的著作。

7.2.7 局域电子密度泛函理论

严格地讲,局域电子密度泛函理论不属于有关用于模拟原子相互作用及其动力学的势的论述的章节所涉及的内容。局域电子密度泛函理论与经典分子动力学方法的主要区别在于,前者要研究的是电子的动力学问题而后者则是原子的动力学。当然,这两者是密切相关的 [见式 (4.6)]。但是,采用绝热玻恩-奥本海默近似之后,已人为地把完整的薛定谔方程分成了两部分,即描述电子动力学的部分和描述原子核动力学的部分。

就经典分子动力学而言,只考虑原子核的运动而认为所有电子都处于其基态,而后近似求解这种简化的薛定谔方程;然而,电子动力学模拟则认为原子核位置固定不变而近似求解只有电子运动的薛定谔方程。

Hohenberg-Kohn 定理 (1964) 和 Kohn-Sham 方程 (1965) 是局域电子密度泛函理论的出发点。概括地讲,这就是电子多体系统基态总能量是电子 (电荷) 密度的惟一泛函。这种着眼于电子密度而非多体波函数的基本思想,可以让我们建立起一个实际可使用的等效薛定谔方程。这种等效波动方程除了每个电子感受一个附加吸引势之外,类似于 Hartree-Fock 近似。从原理上说,基于 Hohenberg-Kohn (1964) 定理和 Kohn-Sham (1965) 方程的这种近似方法,给出了一个没有物理缘由的假定,这就是把电子之间的库仑作用当作独立粒子进行处理。通过由一个等效的单粒势代替电子之间的库仑作用使这一想法具体化。上述电子密度泛函方法考虑了电子之间的所有关联,使得任何一个给定的电子都围绕着一个空

穴或禁区 (exclusion zone) 以禁止其他电子进入。由于我们并不知道这一禁区的严格形状, 为此常用一个近似空穴来代替严格意义上的空穴, 其中假定电子时刻处于目标电子 (Considered electron) 所感受到的等密度均匀电子气的环境中 (Hohenberg and Kohn, 1964; Kohn and Sham, 1965; Miyazaki 等人, 1991)。对禁区的这种近似处理是局域电子密度泛函方法的基础 (Lundquist and March, 1983; Callaway and March, 1984; Moriarty, 1988; Jones and Gunnarsson, 1989; Parr and Yang 1989; Pettifor and Cottrell, 1992)。根据上述讨论, 其等效薛定谔方程可写为:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_H(\mathbf{r}) + v_{\text{hole}}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = E_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (7.26)$$

式中, \mathbf{r} 表示电子的位置矢量 (这时的势函数不一定是径向对称的); $v_H(\mathbf{r})$ 是表示离子和电子库仑相互作用的 Hartree-Fock 势; $v_{\text{hole}}(\mathbf{r})$ 是来自禁区的附加吸引作用势。

其总能量可以表示成:

$$U = \sum_i E_i - \frac{1}{2} \iint \frac{e^2 \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' - \int \rho(\mathbf{r}) \{ v_{\text{hole}}[\rho(\mathbf{r})] \} - \epsilon_{\text{hole}}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} + U_{\text{ion-ion}} \quad (7.27)$$

式中, $\epsilon_{\text{hole}}[\rho(\mathbf{r})]$ 是密度为 $\rho(\mathbf{r})$ 的均匀电子气中每个电子的交换关联能; e 是基本电荷。关于局域电子密度泛函方法的各种应用可参阅下列研究者的著作: Miyazaki, Ishii and Terakura (1991), Sommers, Doniach and Fu (1991), Tanatar (1992), Khein and Singh (1995), Daffy, Chong and Dupuis (1995), Guan, Casida and Salahub (1995), Cordero and Alonso (1997), Trautwein, Antony and Grodzicki (1997), 以及 Valderrama, Luedema and Hinze (1997)。

7.3 原子系统的运动方程

7.3.1 基本原理

对于具有明确的模拟势函数描述其相互作用的 N 个原子或分

子组成的系统，本节将专门讨论该系统经典运动方程的建立问题 (Alder and Wainwright 1959; Verlet 1967)。

根据由哈密顿最小作用原理得到的拉格朗日方程，可给出完整约束^①保守系^②运动方程的最基本的形式 (Hoover, 1986; Allen and Tildesley, 1989)。由动能和势能确定拉格朗日-欧拉 (Lagrange-Euler) 函数 L ，它是广义坐标 \mathbf{x} 及其时间导数 $\dot{\mathbf{x}}$ 的函数。广义坐标可以表示成空间坐标的组合函数。

若用 E_{kin} 和 E_{pot} 分别表示动能和势能，则 Lagrange-Euler 函数可表示为：

$$L = E_{\text{kin}} - E_{\text{pot}} \quad (7.28)$$

这时，势能是 \mathbf{x} 的函数，动能是 $\dot{\mathbf{x}}$ 的函数。

利用哈密顿最小作用原理，我们可以推出运动方程的拉格朗日形式。最小作用原理指出，对于保守系统，质量元在两个确定的时间-空间点之间的运动使得 Lagrange-Euler 函对时间的积分取极小值：

$$\int L dt \rightarrow \text{极小} \Leftrightarrow \delta \int L dt = 0 \quad (7.29)$$

因为 L 是广义坐标 \mathbf{x} 及其时间导数 $\dot{\mathbf{x}}$ 的显函数，因而上式变分具有下面的形式：

$$\delta \int L dt = 0 = \int \left[\left(\frac{\partial L}{\partial \mathbf{x}} \right) \delta \mathbf{x} + \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{x}}} \right) \left(\frac{d \delta \mathbf{x}}{dt} \right) \right] dt \quad (7.30)$$

考虑到积分 $\delta \mathbf{x}$ 在两端点为零，则由导数 $\left(\frac{d \delta \mathbf{x}}{dt} \right)$ 对时间分部积分可推出式 (7.30) 右边变为 $\int \left[\left(\frac{\partial L}{\partial \mathbf{x}} - \left(\frac{d}{dt} \right) \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{x}}} \right) \right) \right] \delta \mathbf{x} dt$ ，由 $\delta \mathbf{x}$ 的任意性可知，式中 $\delta \mathbf{x}$ 的系数在积分区间的任一时刻都必须为零。由此导出运动方程的拉格朗日形式为：

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} \right) - \left(\frac{\partial L}{\partial x_i} \right) = 0 \quad (7.31)$$

① 在力学体系中，完整约束是指几何约束而非动力学约束。

② 保守系是指具有恒定能量的系统。

上述运动方程的拉格朗日形式也可变形为等价的哈密顿形式。哈密顿力学也适用于描述完整约束保守系质量元的时间反演运动。而且，在哈密顿形式中，可用共轭动量 p 代替运动方程中的速度 \dot{x} 。通过下列式子由拉格朗日形式就可建立运动方程的哈密顿形式：

$$p = \frac{\partial L(x, \dot{x})}{\partial \dot{x}} \text{ 和 } H(x, p) = (\dot{x}p) - L \quad (7.32)$$

采用简单的各向同性对势（见 7.2.2 节），总势能 E_{pot} 可表示如下：

$$E_{\text{pot}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \Psi(|x_i - x_j|) \quad (7.33)$$

式中， Ψ 表示原子间作用势，仅与近邻原子间距 $(x_i - x_j)$ 的大小有关。上式中的下标 i ($i=1, 2, \dots, N$) 表示第 i 个原子^①，而不是矢量 x 的第 i 个分量。动能可由下式给出：

$$E_{\text{kin}} = \sum_{i=1}^N m_i \dot{x}_i^T \dot{x}_i \quad (7.34)$$

式中， m_i 是第 i 个原子的质量； \dot{x}_i^T 表示 \dot{x}_i 的转置矩阵。

根据拉格朗日形式的运动方程运用于最简单的情况，我们就可以导出粒子在笛卡尔坐标 (r_i) 系中的牛顿运动方程，即：

$$m_i \ddot{r}_i = - \frac{1}{2} \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{d\Psi(|r_i - r_j|)}{dr_i} \quad (7.35)$$

此外，一个重要方面就是把原子尺度上的模拟结果与实验观测结果进行比较。为此，在分子动力学模拟中，对于所考虑的环境约束应引入拉格朗日函数。例如，恒定压强、恒定温度或固定键长不变的情况。Andersen (1980 年) 研究了恒压系统，Parinello 和 Rahman (1981 年) 描述了在恒压下箱子形状可以变化的问题；Nosé (1984b) 给出了恒温系统的处理；对于键长恒定的系统，Ryckaert, Ciccotti 和 Berendsen (1997 年) 等人进行许多研究。下

① 注意矢量符号 x_j 与符号 x_j 之间的区别，前者是第 j 个原子的位置矢量，而后者则只表示位置矢量 x 的第 j 个分量。

面，将分别介绍恒压和恒温下的处理方法。

7.3.2 恒压系统（恒定压强）

按照 Andersen (1980 年) 的想法，可以通过引入系统的瞬时体积 Ω 研究处理环境条件为恒定压强的系统。在元胞形状不变的流体静压情况下，其等效的欧拉-拉格朗日 (Euler-Lagrange) 函数可写为：

$$L = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} \dot{D}^2 \cdot \dot{\mathbf{q}}_i - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \Psi(|D\mathbf{q}_{ij}|) + \frac{M_w}{2} \dot{\Omega}^2 - \Omega \cdot P_0 \quad (7.36)$$

式中， M_w 是元胞壁的有效质量，它与模拟箱体积的膨胀和收缩相联系； P_0 为外部压强。上式 (7.36) 中后两项是因处理恒压情况而引入的。原子坐标 \mathbf{q}_i 要根据模拟元胞的尺寸 $D=\Omega^{1/3}$ 重新标度，这是因为任意两个原子之间的距离随着 D 的变化而变化，从而独立子体积的坐标变量可以由 $\mathbf{q}_i = \mathbf{r}_i/D$ 确定。

作为恒定压强研究方法的一个重要推广，Parinello 和 Rahman (1981 年) 建立了关于模拟元胞形状可变的研究处理方法。按照他们的思想，对于流体静压情况，其欧拉-拉格朗日函数可以写为：

$$L = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \dot{\mathbf{q}}_i^T \mathbf{G} \dot{\mathbf{q}}_i - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \Psi(|\mathbf{q}_{ij}|) + \frac{1}{2} M_w T_i (\dot{\boldsymbol{\eta}}^T \dot{\boldsymbol{\eta}}) - \Omega P_0 \quad (7.37)$$

式中， $\boldsymbol{\eta}$ 是由模拟元胞矢量构造的矩阵； M_w 为元胞壁的有效质量； T_i 表示矩阵乘积 $(\dot{\boldsymbol{\eta}}^T \dot{\boldsymbol{\eta}})$ 的矩阵迹； P_0 为外部压强。元胞矩阵根据下式计算：

$$\boldsymbol{\eta} = [\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}] \quad (7.38)$$

从而，矩阵 $(\dot{\boldsymbol{\eta}}^T \dot{\boldsymbol{\eta}})$ 等于

$$(\dot{\boldsymbol{\eta}}^T \dot{\boldsymbol{\eta}}) = \begin{pmatrix} \dot{\mathbf{a}} \cdot \dot{\mathbf{a}} & \dot{\mathbf{a}} \cdot \dot{\mathbf{b}} & \dot{\mathbf{a}} \cdot \dot{\mathbf{c}} \\ \dot{\mathbf{b}} \cdot \dot{\mathbf{a}} & \dot{\mathbf{b}} \cdot \dot{\mathbf{b}} & \dot{\mathbf{b}} \cdot \dot{\mathbf{c}} \\ \dot{\mathbf{c}} \cdot \dot{\mathbf{a}} & \dot{\mathbf{c}} \cdot \dot{\mathbf{b}} & \dot{\mathbf{c}} \cdot \dot{\mathbf{c}} \end{pmatrix} \quad (7.39)$$

第 i 个原子在实物空间的位置可由元胞矢量 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} 表示，即：

$$\mathbf{q}_i = \boldsymbol{\eta} \mathbf{r}_i \quad (7.40)$$

在势函数出现的原子间距可由下式给出：

$$\mathbf{q}_y = \boldsymbol{\eta}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \quad (7.41)$$

矩阵 \mathbf{G} 可以由下式表达：

$$\mathbf{G} = \boldsymbol{\eta}^T \boldsymbol{\eta} \quad (7.42)$$

式中， T 是转置矩阵符号。模拟元胞体积 Ω 由下式确定：

$$\Omega = \det \boldsymbol{\eta} \quad (7.43)$$

Ω 的取向由下式给出。

$$\sum = \Omega(\boldsymbol{\eta}^T)^{-1} \quad (7.44)$$

7.3.3 恒温系统

在进行恒压分子动力学模拟时，通常把恒温环境作为附加约束条件。为了确保总动能和正则系统温度之间的关系式在模拟过程中一直成立，在恒温方法中，一般要对原子速度重新标度 (rescaling)。可以证明，这种重标度方法等价于在每个时间步中力约束变成一级约束。该力相当于人为的摩擦力，其大小与原子速度成正比。按照 Nosé (1984b) 的理论，相应的拉格朗日函数可写为：

$$L = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} \dot{s}^2 \dot{\mathbf{q}}_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \Psi(|\mathbf{q}_{ij}|) + \frac{m_s}{2} \dot{s}^2 - F k_B T \ln |s| \quad (7.45)$$

式中， s 、 \dot{s} 和 m_s 分别为虚拟变量对应的坐标、速度和有效质量，其中虚拟变量是为刻度动能和时间步而引入的，以便正则系统的约束条件一直被满足； F 为系统的总自由度数。

综合恒压、恒温两种方法，推导出其等效拉格朗日函数为：

$$L = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} \dot{s}^2 D^2 \dot{\mathbf{q}}_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \Psi(|D\mathbf{q}_{ij}|) + \frac{m_s}{2} \dot{s}^2 - F k_B T \ln |s| + \frac{M_w}{2} \dot{\Omega}^2 - \Omega P_0 \quad (7.46)$$

7.4 运动方程的积分

对于给定势函数情况下的 N 个运动方程，可以利用有限差分算法进行求解。在前面第三章中我们已讨论过有限差分方法的基本

原理，其中 Gear 预测-校正和时间反演（time-reversible）Verlet 算法是在分子动力学模拟中经常使用的两种方法。第一种算法已在第三章中给出，下面简要讨论一下后一种算法（Verlet, 1967 年）。

利用 Verlet 算法，可以在笛卡尔坐标系（在一般的拉格朗日方程中，应注意笛卡尔坐标 \mathbf{r} 与广义坐标 \mathbf{x} 之间的区别）中计算第 i 个原子在时间 t 的现时位置 \mathbf{r}_i 和现时速度 $\dot{\mathbf{r}}_i$ 。由泰勒（Taylor）展开式得到 t 时刻附近的位移公式为：

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t + \delta t) = & \mathbf{r}_i(t) + \dot{\mathbf{r}}_i(t)\delta t + \frac{1}{2}\ddot{\mathbf{r}}_i(t)(\delta t)^2 \\ & + \frac{1}{3!}\dddot{\mathbf{r}}_i(t)(\delta t)^3 + \frac{1}{4!}\mathbf{r}_i^{(4)}(t)(\delta t)^4 + \cdots \end{aligned} \quad (7.47)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t - \delta t) = & \mathbf{r}_i(t) - \dot{\mathbf{r}}_i(t)\delta t + \frac{1}{2}\ddot{\mathbf{r}}_i(t)(\delta t)^2 \\ & - \frac{1}{3!}\dddot{\mathbf{r}}_i(t)(\delta t)^3 + \frac{1}{4!}\mathbf{r}_i^{(4)}(t)(\delta t)^4 - \cdots \end{aligned} \quad (7.48)$$

把式（7.47）和式（7.48）相加，可得到第 i 个原子的位置作为其加速度函数的表达式：

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t + \delta t) = & 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t) + \ddot{\mathbf{r}}_i(t)(\delta t)^2 + \frac{1}{4!}\mathbf{r}_i^{(4)}(t)(\delta t)^4 + \cdots \\ \approx & 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \ddot{\mathbf{r}}_i(t)(\Delta t)^2 \end{aligned} \quad (7.49)$$

根据保守力 \mathbf{F}_i 、原子质量 m_i 以及 $T \neq 0$ 时的热力学摩擦系数 $\xi(t)$ 可计算出所要求的第 i 个原子的加速度。力可由各个作用势的导数求出。由式（7.47）减去式（7.48）我们推导出原子速度的表达式为：

$$\dot{\mathbf{r}}_i(t) \approx \frac{\mathbf{r}_i(t - \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (7.50)$$

由此看出，如果原子的前两个位置是已知的，则根据上述方程就可利用 Verlet 算法进行相关的计算。然而，在典型的分子动力学模拟中，只有初始位置和初始速度是给定的。所以，在利用递归的 Verlet 算法开始计算之前，首先要找到原子第二个位置的计算方法。一般地，为了解决这一问题，实际办法是，在前两个模拟时

间步中把力看作常量且应用普通运动学方程，亦即：

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) \approx \mathbf{r}_i + \Delta t \dot{\mathbf{r}}_i(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \ddot{\mathbf{r}}_i(t) \quad (7.51)$$

7.5 边界条件

对于分子动力学模拟来说，要建立恰当边界条件必须考虑两个主要方面的问题（Wolf and Yip, 1992）。第一，为减少计算工作量（如计算时间、编码方便、所需随机数据的存取量），模拟箱的尺寸应尽可能的小。同时，模拟元胞还应该足够大，以排除任何可能的动力学扰动再次进入模拟单元，从而避免对所研究的晶格缺陷人为地造成干扰。此外，模拟箱必须足够大以满足统计学处理的可靠性要求。对此，要认真仔细地检验以便在上述两种需求之间找到一种恰当的折中方案；第二，从物理角度考虑体积膨胀、应变相容性以及模拟元胞与其环境的应力平衡三者之间的实际耦合问题。

在材料的体性质（bulk properties）或简单晶格缺陷不具有内禀周期性和不考虑长程相互作用的情况下，一般采用简单的周期边界条件进行研究处理。周期边界条件限制了表面效应对模拟结果的影响。

为了在对禁闭于体积 Ω 的 N 个粒子进行模拟时使用周期性边界条件，我们可以假定这个体积仅是样品的一小部分。这个体积 Ω 被称为“原胞（Primary Cell）”，它是体材料的一个缩影。同时，假设块体样品是由许多的原胞的精确复制品围绕着原胞堆砌而成。这些复制元胞被称为“镜像元胞（image cells）”（如图 7.1 示）。由平移矢量 \mathbf{t} 可以鉴别出在元胞（即原胞和镜像元胞的统称）组成的排列中的每一个元胞。若设元胞的线度为 L ，则由平移矢量可以把除原胞之外的所有镜像粒子的位置和速度作为原胞内粒子的位置和速度的函数加以描述。

$$\begin{cases} \mathbf{r}_i^{(mj)} = \mathbf{r}_i^{\text{pr}} + L\mathbf{t} \\ \dot{\mathbf{r}}_i^{(mj)} = \dot{\mathbf{r}}_i^{\text{pr}} \end{cases} \quad (7.52)$$

式中， L 表示元胞的线度； \mathbf{t} 是第 j 个元胞的平移矢量； $\mathbf{r}_i^{(mj)}$

表示在第 j 个镜像元胞中的第 i 个镜像粒子的位置矢量； r_i^m 表示原胞中第 i 个粒子的位置矢量； \dot{r}_i^{mj} 表示镜像元胞 j 中第 i 个镜像粒子的速度矢量； \dot{r}_i^m 是原胞中第 i 个粒子的速度矢量。

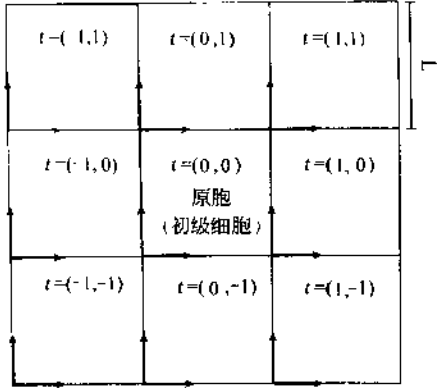


图 7.1 在周期边界条件下二维体系的元胞排列和平移矢量

在对晶界 (grain boundary) 畸和位错畸的模拟中，在物理上自然地存在周期性，例如含有高密度吻合座格点 (coincidence site lattice points) 的大角晶界或由位错规则排列形成的小角晶界。尤其在这些情况中，不论采用势的“质量”如何，由于人为周期性的叠置使得模拟毫无意义。

在对材料中声波及晶格缺陷动力学进行模拟时，通常使用的边界条件有玻恩-范卡曼 (van Kármán) 边界条件、反周期默比乌斯 (Möbius) 边界条件和广义的螺旋周期性边界条件 (Sutton, 1996)。为了探讨起自裂纹尖端的位错发射问题，Kohlhoff、Gumbsch 和 Fischmeister 在其研究中引入了把有限元法与分子动力学模拟结合在一起的集成方法；类似地，为了处理固体的形变问题，由 Tadmor、Phillips 和 Ortiz (1996) 提出了一个把原子论和连续体组合在一起的所谓混合模型。

虽然分子动力学是确定性的，但它也含有随机性因素，亦即初始组态 (starting configuration) 的设定。对于每次分子动力学模

拟，这种系统初态都是应该给定的，所以在相关数据筛选之前，系统已经度过其弛豫时间。通过选择合适的初始组态可使弛豫振荡周期缩短。为实现这一目的，可采用满足麦克斯韦（Maxwell）分布的初始速度场且规定原子之间的最小间距。

在晶格缺陷分子动力学模拟中采用的各种可能的边界条件，已从不同角度进行了研究讨论。例如：一级相变问题（Binder, 1991c），位错芯的情况（Vitek, 1976），级联结构和辐照损伤（Bacon, 1996），晶界问题（Wolf and Yip, 1992; Finnis and Rühle, 1993; Sutton and Balluffi, 1995; Sutton, 1996），以及裂纹尖端情况（Gumbsch, 1996a）。

7.6 分子动力学方法在材料科学中的应用

已有很多研究者采用分子动力学在原子尺度上进行了材料性质及结构的模拟。在材料科学领域，相变及晶格缺陷结构的研究一直是普遍关注的热点。在这方面，人们关注的焦点集中在同相和异相界面、位错、裂纹、界面偏析、失配（misfit）位错、次级晶界位错以及聚合物中的结构畸变等问题。而且，原子尺度上的材料合成和设计已经取得实质性进展。也正是在这一点上，应力被分别地引入到金属、聚合物和陶瓷材料的具体研究当中。下面列出了近年来发表的相关文献。当然，这里列出的不可能是文献的全部，然而它可以作为一个文献索引帮助我们更好地理解在这一领域已做出的原创性工作的一些例子。所引文献详细出处将在本书末附录中给出。

应用领域	参考文献
经典例子和基本原理	Alder and Wainwright (1959)
	Rahman (1964)
	Verlet (1967)
	Verlet (1968)
	Parinello and Rahman (1981)
	Hoover (1986)
	Lutsko, Wolf, and Yip (1988a)
	Sankey and Niklewski (1989)

应用领域

参考文献

外界环境条件

- Allen and Tildesley (1989)
 Catlow, Parker, and Allen (1990)
 Heermann and Burkitt (1991)
 Allen and Tildesley (1992)
 Daw, Foiles, and Baskes (1993)
 Kirchner, Kubin, and Pontikis (1996)
 Voter (1996)
 Ryckaert, Ciccotti, and Berendsen (1977)
 Andersen (1980)
 Parinello and Rahman (1981)
 Nosé (1984b)
 Nosé (1984a)

尖配位错的结构

- Wolf, Foiles, and Fischmeister (1991)
 Vitek, Gutekunst, and Rühle (1995)

界面结构及其迁移率

- Lutsko, Wolf, and Yip (1988a)
 Chen, Srolovitz, and Voter (1989)
 Foiles (1989)
 Paxton and Sutton (1989)
 Phillpot, Lutsko, and Wolf (1989b)
 Phillpot, Lutsko, and Wolf (1989a)
 de Hosson and Vitek (1990)
 Jhan and Bristowe (1990)
 Campbell, Gumbsch, and King (1992)
 Weinberg, Shamsuzzoha, and Deymier (1992)
 Wolf and Yip (1992)
 Hofmann and Finnis (1994)
 Majid, Counterman, and Balluffi (1994)
 Vitek, Wang, and Bassani (1994)
 Liu and Plimpton (1995a)
 Liu and Plimpton (1995b)
 Schmidt, Ernst, and Vitek (1995)
 Sutton and Balluffi (1995)
 Dawson, Bristowe, and White (1996)
 Yan, Ernst, and Chen (1996)
 Vitek (1974)
 Pestman, de Hosson, and Vitek (1989)

晶格位错的结构和能量

应用领域

参考文献

- Huang, Meyer, and Pontikis (1990)
 Duesbery and Richardson (1991)
 Huang, Meyer, and Pontikis (1991)
 Pestman, de Hosson, and Vitek (1991)
 Vitek and Igarashi (1991)
 Bigger, McInnes, and Sutton (1992)
 Khantha, Vitek, and Pope (1992)
 Vitek (1992)
 Joos, Ren, and Duesbery (1994)
 Bulatov, Yip, and Argon (1995)
 Hamilton, Daw, and Foiles (1995)
 Hamilton and Foiles (1995)
 Zhang, Wang, and Tang (1995)
 Chen and Ding (1996)
 von Boehm and Nieminen (1996)
 Justo, Bulatov, and Yip (1996)
 Xu and Moriarty (1997)
 Kelires and Tersoff (1989)
 Srolovitz, Wang and Najafabadi (1993)
 Wang, Najafabadi and Srolovitz (1993)
 Menyhard, Yan and Vitek (1994)
 Rittner, Foiles and Seidman (1994)
 Jokl, Vitek, and McMahon (1989)
 Hoagland, Daw, and Foiles (1990)
 Kohlhoff, Gumbsch, and Fischmeister (1991)
 Zhang and Wang (1996)
 Gumbsch, Zhou, and Holian (1997)
 Salik (1985)
 Müller (1985)
 Gilmer, Grabow, and Bakker (1990)
 Loisel, Lapujoulade, and Pontikis (1991)
 Harrison, Colton, and Brenner (1993)
 Sinnott, Colton, and Brenner (1994)
 Finnis, Kaschner, and Scheffler (1995)
 Goringe and Sutton (1996)
 Pinches and Tildesley (1996)
- 偏析效应
- 微裂纹结构
- 薄膜和表面

应用领域

参考文献

异相界面

- Smith and Srolovitz (1996)
Goringe, Clark, and Sutton (1997)
Lutsko, Wolf, and Yip (1988b)
Gumbsch, Daw, and Foiles (1991)
Holzman, Adams, and Foiles (1991)
Duffy, Harding, and Stoneham (1992)
Hong, Smith, and Srolovitz (1992)
Duffy, Harding, and Stoneham (1993)
Stoneham, Ramos, and Sutton (1993)
Duffy, Harding, and Stoneham (1994)
Floro, Thompson, and Bristowe (1994)
Hong, Smith, and Srolovitz (1994)
Majid, Counterman, and Bristowe (1994)
Duffy, Harding, and Stoneham (1995)
Finnis, Kruse, and Schönberger (1995)
Duffy, Harding, and Stoneham (1996)
Finnis (1996)

材料设计

- Kruse, Finnis, and Gillan (1996)
Chen, Voter, and Albers (1990)
Pettifor (1990)
Pettifor (1992)

原子论和有限元

- Hammonds, McDonald, and Tildesley (1993)
Robertson, Brenner, and White (1995)
Godwin, Horsfield, and Sutton (1996)
Kohlhoff, Gumbsch, and Fischmeister (1991)
Gumbsch (1996b)
Gumbsch (1996a)
Tadmor, Phillips, and Ortiz (1996)
Tadmor, Ortiz, and Phillips (1996)

7.7 分子动力学模拟举例

7.7.1 高分子链动力学模拟

人们利用分子动力学和蒙特卡罗方法,对单体(monomer)和聚合物在原子尺度上的动力学问题已经进行了广泛研究。特别是关于单链反应及运动的模拟受到了人们的广泛关注。利用所谓偏倚蒙

特卡罗方法 (force bias Monte Carlo method), 在对高分子链动力学和聚合反应的理解和研究方面已取得了重要进展, 在本节我们将介绍简单分子动力学模拟的几个例子。

采用改进型 Lennard-Jones 势和有限可扩展非线性弹性吸引势 (简称 FENE 势——Finite Extendable Nonlinear Elastic Attractive Potential) 可进行单体之间相互作用的模拟。作为例子, 图 7.2 表述了一个高分子链的若干个连续位置的情况。

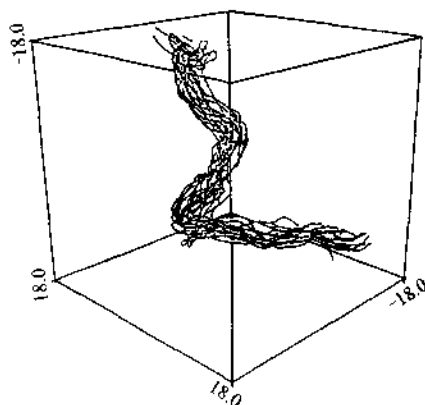


图 7.2 分子动力学模拟给出的高分子链的若干连续位置

7.7.2 脆性断裂模拟

Gumbsch(1996b)提出了用有限元-原子论方法 (finite element-atomistic method) 模拟脆性材料中的裂纹尖端。存在于处理裂纹尖端结构及其动力学特性中的主要困难来自以下两个方面: 第一就是弹性应力场的奇异性 (singularity), 也就是在裂纹尖端附近 (r, θ) 弹性应力场的各应力分量与距离 r 的平方根倒数成正比, 当 $r=0$ 时, 各应力分量均趋向于无穷大, 这实际上是不可能的; 第二个方面就是, 裂纹尖端的形态结构可能是原子尺度上弛豫现象的一种反映。图 7.3 表示了有限元-原子论方法用于模拟 NiAl 中裂纹尖端的基本方案, 其外围区域用有限元方法进行模拟, 而在裂纹尖端则利用单原子弛豫给予描述 (如图 7.4 所示), 原子之间的相互作用以嵌入原子

势(embeded atom potential)表示。上述两个不同区域的耦合配置由过渡层给出。类似地模拟还有由 Tadmore、Phillips 和 Ortiz (1996)完成的有限元和原子论耦合模拟方法。

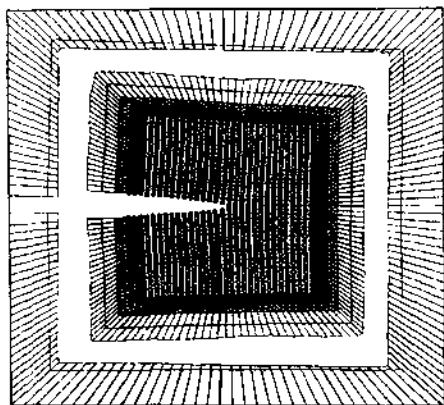


图 7.3 用有限元-原子论方法模拟 NiAl 裂纹尖端的基本方案 (Gumbsch, 1996b)

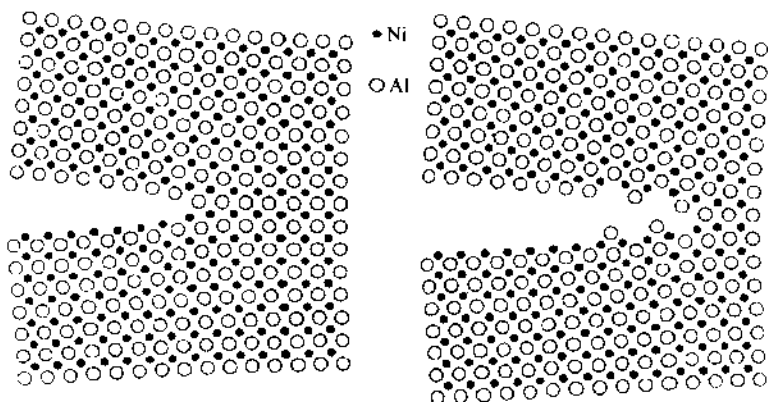


图 7.4 NiAl 中移动裂纹尖端的原子结构 (Gumbsch, 1996b)

7.7.3 晶片硅键界面的模拟

由 Scheerschmidt、Conrad 和 Gösele (1996) 完成了对硅晶片

界面硅键合状态的分子动力学模拟。由于硅在应用及微观力学方面的重要性，对硅晶片键合状态的研究越来越受到关注。

利用改进的 Stilling-Weber 势进行了分子动力学模拟的研究，描述了立方取向硅表面的结合键。如图 7.5 所示，这是从两个取向错配 (misoriented) 的单晶出发，在计算模拟退火实验的过程中，针对扭转晶界逐渐给出的结果。

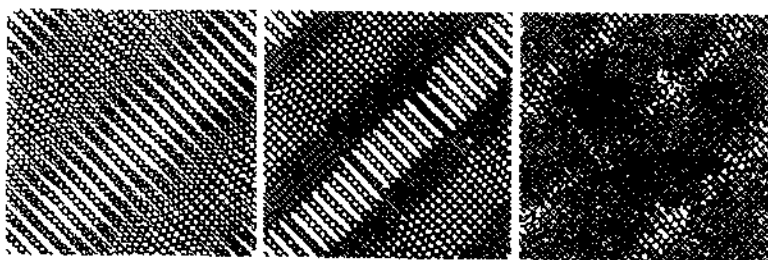


图 7.5 从两个取向错配 (misoriented) 单晶出发
[在模拟分子动力学退火实验过程中所给出的扭转
晶界渐变的情况 (Scheersmidt 等人, 1996)]

7.7.4 薄膜沉积过程中空隙形成的模拟

Smith 和 Srolovitz (1996) 对薄膜沉积过程中的空位形成进行了二维非平衡分子动力学模拟。在其模拟中，采用了单晶衬底和 Lennard-Jones 势；关于运动方程的积分，是在步进方式中使用五次预测-校正方法完成的。

如图 7.6 所示，给出了保持沉积动能不变，对于不同衬底温度的薄膜生长情况进行微结构模拟所得到的一些典型结果。可以看出，在这些薄膜中的主要微结构特征就是单空位和小空隙。其空隙倾向于沿着膜生长方向排列且在该方向上稍被拉长。空隙是由表面粗糙度和阴影效应 (shadowing effects) 共同作用的结果。研究发现，空隙体积和表面平面粗糙度均是衬底温度和沉积动能的递减函数。

7.7.5 位错与晶界相互作用的模拟

Zhang 和 Wang (1996) 对裂纹尖的位错排列与晶界的相互作

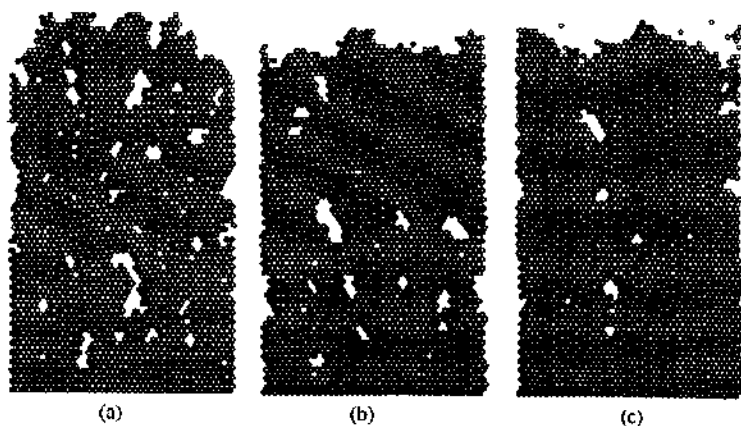


图 7.6 沉积动能保持恒定, 在不同衬底
温度下生长薄膜的微结构模拟结果

(a) $T=0.0\epsilon/k_B$; (b) $T=0.0625\epsilon/k_B$; (c) $T=0.125\epsilon/k_B$

[其中 $\epsilon=0.74\text{eV}$ (Smith and Srolovitz, 1996)]

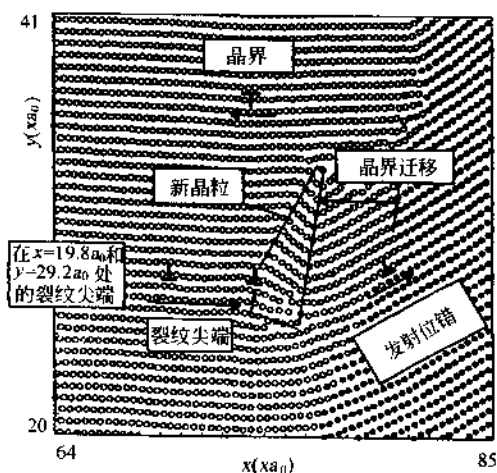


图 7.7 具有晶界段、位错以及新生成晶粒的
模拟微结构 (Zhang and Wang, 1996)

用进行了二维分子动力学模拟。这里的位错排列是在第二种加载条件下由移动裂纹尖端发射的，并假定位错是与非对称倾斜晶界产生相互作用。

晶界显示了平面及线性的匹配区域和不匹配区域。研究表明，由于相互作用的原因，所有被观察到的晶界均发射位错并徙动。

上述模拟是利用 Finnis-Sinclair 型二次矩势完成的。图 7.7 作为一个例子，给出了具有晶界段、位错以及新生成晶粒的模拟微结构示意图。

第 三 部 分

微观至介观尺度的 模拟方法

第八章 导 论

在微观至介观尺度上,通过对微结构演化以及微结构与其性质之间关系本质起源的定量研究和预测,尽可能地建立起计算材料学中最具概括性的、几乎是全部的特性准则。在微观-介观层次上的结构演化是一个典型的热力学非平衡过程,因而它主要由动力学控制着。换句话说,热力学规定着微结构演化的基本方向,而动力学则用于从多种可能的微结构变化路径中选择恰当的一个。结构演化的这种非平衡特性导致了各种各样的晶格缺陷结构及其相互作用机制。

在介观尺度上对微结构演化进行最佳化处理是基本而重要的环节,因为正是这些各个不同的非平衡因素才带来了材料的各种有用性质。如果对微结构机制有一个全面的理解,我们就可根据特定应用确定出相应的特性,之后由所要求的性质决定所要采用的材料。

为了预测宏观性质,在实物空间和时间尺度上研究微结构问题需要考虑材料的相对大的部分(见表 8.1)。然而,由于所包括的原子数目巨大($\approx 10^{23}$ 个/ cm^3),因而微结构的介观尺度模拟既不可以由严格求解薛定谔方程,也不可以由唯象原子论方法(如经验势相联系的分子动力学)来完成。这就意味着,必须建立能覆盖较宽尺度范围的恰当的介观尺度模拟方法,以便给出远远超过原子尺度的预测。

在大多数情况下,这需要引入连续体模型,用平均本征结构关系式和唯象速率方程代替对所有原子运动方程的严格解或近似解。然而,由于存在各种不同的介观机理和各种可能的本征结构定律,所以建立介观尺度模型的方法不是惟一的。

本章将集中讨论在时间和空间上都是离散化的模拟,并且在连续体模型中明确包括单个晶格缺陷的性质;而对于在介观非空间离

表 8.1 微结构中的典型尺度

尺度/m	特性、现象或缺陷
$10^{-10} \sim 10^{-7}$	点缺陷, 原子团簇, 短程有序, 在玻璃态和界面中的结构单元, 位错芯, 裂纹尖端, 原子核
$10^{-9} \sim 10^{-5}$	失稳分解, 涂层, 薄膜, 表面腐蚀
$10^{-9} \sim 10^{-4}$	二嵌段共聚物, 三嵌段共聚物, 星形共聚物, 大质量的非热变化, 界面网格, 位错源, 堆积效应
$10^{-4} \sim 10^{-3}$	粒子, 沉积物, 枝晶, 共晶, 共析
$10^{-6} \sim 10^{-5}$	微裂纹, 裂纹, 粉末, 磁畴, 内应力
$10^{-8} \sim 10^{-4}$	堆垛层错, 微带, 微孪晶, 位错通道
$10^{-6} \sim 10^{-3}$	聚合物中的球晶, 存在于金属、陶瓷、玻璃及聚合物中的结构畴或晶粒团簇(crystal clusters)(对于多晶或非晶的情况)
$10^{-6} \sim 10^{-2}$	聚合物中的构象缺陷团簇
$10^{-6} \sim 10^{-1}$	位错, 位错壁, 旋错(disclinations), 磁壁, 亚晶粒, 大角晶界, 界面
$10^{-7} \sim 10^{-1}$	晶粒, 剪切带, 复合材料的第二相
$10^{-7} \sim 10^0$	扩散, 对流(convection), 热传递, 电流传输
$10^{-7} \sim 10^0$	微结构逾渗路径[断裂, 再结晶, 界面润湿, 扩散, 腐蚀, 电流, 布洛赫(Block)壁]
$10^{-6} \sim 10^1$	表面, 样品断面收缩(sample necking), 断面

散的材料模型化方面起主要作用的统计模型、唯象模型以及或多或少带有经验性的模型进行全面地评述不是本章的目的。上述思想隐含着两层意思: 第一, 各种经典唯象的介观模型化方法都是时间离散而空间不离散, 过去已对这些方法进行了广泛而全面地研究, 尤其在晶体塑性、再结晶现象及相变等领域有着重要应用(Kocks, 1966; Argon, 1975; Kocks 等人, 1975; Mughrabi, 1980; Mecking and Kocks 1981; Mughrabi, 1983; Estrin and Mecking, 1984; Pring and Argon, 1984; Estrin and Kubin, 1986; Gottstein and Argon, 1987; Kocks, 1987; Rösler and Arzt, 1988a; Rösler and Arzt, 1988b; Marthinsen 等人, 1989; Rösler and Arzt, 1990; Estrin and McCormick, 1991; Kubin, 1993b; Gil Sevilliano, 1993;

Reppich, 1993)。上述模型通常给出的是统计解而不是离散解,在求解时一般也不需要耗时的数值方法。这就是为什么经常把它们作为物理基础以获得唯象的本征结构方程,这些方程包含在高级大尺度有限元法、自治方法或泰勒型模拟方法之中(Argon, 1975; Gittus and Zarka, 1986; Andersen 等人, 1987; Kocks, 1987; Nemat-Nasser and Hori, 1993; Krausz and Krausz, 1996)。然而,上述本征结构方程仅提供了材料对外界约束条件变化的响应的平均效应,它们被限于作统计学预测,不能模拟微结构演化的任何细节。因此,关于它们的讨论已超出本书的范围。第二,物理上正确的微观-介观尺度的材料模型在空间和时间上均是离散的,并且包括了对单个晶格缺陷的动态和静态描述。这就使得它们比其他的统计模型更优异。我们知道,在统计模型中所包含的唯象假说越少,则其微观预测就越精确。

以包括每个晶格缺陷离散性质为基础的离散化材料关联模型,与分子动力学中的方法相似,这就是对其中的多体相互作用问题[●]作公式化处理,进而进行求解。上述方法中的控制方程(governing equations,有时亦称为主导方程或简称主方程)一般为偏微分方程,这些方程表述的是单个晶体缺陷的行为特性而不是这些晶格缺陷的平均性质。对这些表达式而言,尤其在它们耦合时,一般是非线性的,由此可把自组织(self-organization)引入到微结构尺度(Haken, 1978; Kubin, 1988)。

要从这些模型中推断出量化的预测结果,一般都需要进行数值计算。在介观和微观尺度,关于高度离散化微结构模拟的讨论正是本书的目的所在。

本章主要介绍在介观尺度材料模拟领域出现的六大类方法,即空间离散位错动力学(参见第九章)、相场动力学或广义 Ginzburg-Landau 模型(参见第十章)、确定性和概率性元胞自动机(参见第十一章)、多态动力学波茨模型(参见第十二章)、几何及组分模型

●“多体”是指“多个晶格缺陷”,例如位错段、界面段等。

(参见第十三章)，以及拓扑网格 (topological network) 或顶点 (Vertex) 模型 (参见第十四章) (见图 8.1)。

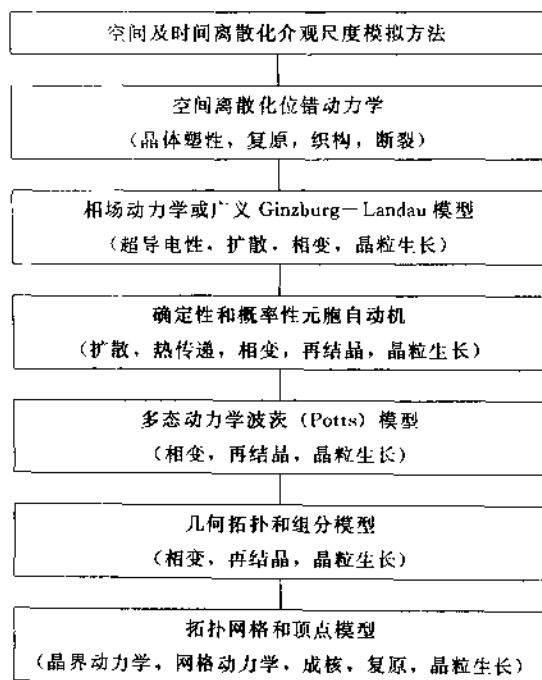


图 8.1 典型应用领域中的主要介观尺度模拟方法

这些模拟方法有一个共同特点，也就是它们不明显地包含原子尺度动力学，而是理想化地把材料作为连续体。这就意味着晶格缺陷有一个共同的均匀性基体，并通过这种介质把缺陷之间的相互作用耦合起来。因此，在相应的控制方程中通常不显含内禀空间或时间标度。把这些近似方法归为一类作为在微-介观层次上的模拟方法，这显然带有某种程度的随意性，而且方法的分类完全依赖于人们建立物理模型时所选择的物理基础。含有单个晶格缺陷的连续体介观尺度模型通常由一系列唯象的偏微分速率和本征结构方程组表述。采用有限差分法、有限元法或蒙特卡罗方法可以对这些微分方程进行求解。对于不同的求解方法，这些微分方程及其系数、变量

所拥有的特点和性质,通常成为各解法确定其合适的时空标度参数和恰当离散度的一种手段。作为态变量(例如原子浓度,位错密度,结构参数,位移或晶格取向),在这些模型中通常被并进空间格栅坐标;控制微分方程被用于局域或整体情况,这取决于相互作用的性质(短程或长程)。能够利用连续体近似方法对介观尺度进行预测,其意义是很大的,因为唯象态方程和结构演化定律已在介观尺度进行很好地研究,其实验数据的获得比在微观尺度更容易,而且数据信息比在宏观尺度更详细。

第九章主要讨论利用时空离散化位错动力学进行微-介观层次上的模拟。同时,还将介绍波茨模型、元胞自动机及各种拓扑方法分别对具有短程相互作用的界面现象进行模拟的情况;另外,离散位错模型被用于处理包含长程作用的线缺陷问题。

空间离散位错模拟把芯外位错理想化地作为线缺陷,并且被嵌入其他的均匀、各向同性或各向异性的线弹性介质,可应用于直线无限位错和位错段两种情况。这些方法是基于把时间和每个缺陷的现时位置作为自变量从面进行单个位错动力学的离散型模拟。在该领域,过去所做的工作可以分为两类模拟,即二维(2D)和三维(3D)。2D模拟计算既可以处理不遗留滑移面的规则位错(Foreman and Makin, 1966; Bacon 等人, 1973; Sacttergood and Bacon, 1975; Altintas, 1978; Rönnpagel 等人, 1993; Mohles and Rönnpagel, 1996; Mohles, 1996)也可以用来处理那些残留有滑移面且不易消去的非挠性无限直线位错(Neumann, 1971; Lépinoux and Kubin, 1987; Ghoniem and Amodeo, 1989; Gulluoglu 等人, Amodeo, 1990; Gulluoglu 等人, 1990; Gulluoglu and Hartley, 1992; Lubarda 等人, 1993; Raabe and Rosters, 1995; Wang and LeSar, 1995; Raabe 等人, 1996; Rosters and Raabe 1997; Zacharopoulos 等人, 1997)。

三维(3D)模拟方法是把每个位错分解为一系列直线段,这些分段的标定长度远小于完整位错线的长度,3D模拟与上述几何约束无关(Kubin 等人, 1992; Demir 等人, 1992; Devinder and

Condat 1992; Devincere and Kubin, 1994; Kubin, 1993a; Rhee 等人, 1994; Raabe 1995a; Raabe, 1996a; Raabe, 1996b; Devincere, 1996; Rönnpagel, 1996; Fivel 等人, 1996; Raabe, 1998a)。一般而言, 通常根据所采用的唯象粘性或粘弹性流动定律^①对位错动力学进行描述, 也可以通过每个位错或位错段的牛顿第二定律方程的分别求解给出位错动力学特性。另外, 由有限差分算法可以获得关于位错位置随时间的演化规律。

第九章将对建立和求解用以描述二维无限位错和相互连接的三维位错段的场方程所需用的基本原理进行评述。根据 Yotte (1960)、Li (1965)、Dewit (1967)、Hirth and Lothe (1982)、Dvincere (1995) 和 Rönnpagel (1996) 的理论, 我们可以获得各向同性极限情况下的位移及应力场; 对于一般的各向异性情况, 我们可根据 Kröner (1958), Brown (1967), Indenbom and Orlov (1968), Bacon (1979), Hirth and Lothe (1982) 和 Raabe (1996) 的理论推断出。在并矢表述体系中, 关于位错静力学特性的这种求解方法, 构成了时空离散塑性模拟的基本骨架。由此, 在二维和三维体系下, 使得对于任何具有高空间分辨率的系综, 完全可以处理位错之间的长程弹性皮奇-凯勒尔 (Peach-Kochler) 相互作用。

在第十章中将讨论 Ginzburg-Landau 和 Cahn-Hilliard 型动力学相场模型。这些模型是最具普遍适用性的一类唯象连续体场近似方法。在纳观 (nanoscopic) 和介观 (mesoscopic) 层次, 这些方法可用于对相干和非相干系统中的连续或准不连续相分离现象进行研究 (Cohn and Hilliard, 1958; Cahn, 1961; Cahn, 1962; Cahn and Hilliard, 1965; Khachaturyan, 1968; Landau and Lifshitz, 1980; Landau and Lifshitz, 1981)。原来, Ginzburg-Landau 方法主要针对含有非守恒场变量的电磁问题, 例如在舒布尼科夫

① “粘性流 (动)”是指位错处于一种过阻尼状态, 其速度与局域净线力 (local net line force) 成线性比例关系; 粘弹性动力学是关于应变率敏感流的唯象描述。

(Shubnikov) 相中的相分离现象, 亦即库珀 (cooper) 对的浓度分布; 而先进冶金学变分法则既可以用于求解相干和不相干系统中的守恒连续参量-原子浓度的分布, 也可以用于研究其非守恒准不连续结构参量或取向参数的分布[●] (Wang 等人, 1996)。相场模型可以被看作是昂萨格 (Onsager) 方程组的一个集合, 其方程组由一个合适的自由能泛函给出。自由能泛函依赖于上述这样一些参量, 诸如原子或玻色子浓度、长程有序等。为了把这种近似方法改写成在空间上离散的表达形式, 通常把这些状态参量 (数) 作为场变量。这些变量对空间坐标的依赖性使得描述非均匀组成和结构场成为可能, 同时也可以对场动力学及其引起的相分离现象进行模拟。

总的来说, 相场近似方法是基于以下两个假说: 第一, 所研究的材料是均匀的; 第二, 总自由能密度泛函中的化学部分可以用朗道 (Landau) 形式表示。

在那些仅考虑守恒浓度场的情况 (Cahn-Hilliard 的原始理论) 下, 相场方法限于讨论同构 (isostructural) 相变。材料中的各种相是指具有不同的浓度, 而不是指长程有序性或晶体结构上的差别。为了包括长程有序性、结构等参量, 应该在这一理论基础上通过引入其他的非守恒场变量以及引入与能量密度泛函相应的项而加以扩展 (Khachaturyan, 1983; Chen and Khachaturyan, 1991a; Wang 等人, 1991; Chen 等人, 1992; Wang 等人, 1993; Chen and Ray, 1995; Johnson 等人, 1994; D 1995; Chen and Wang, 1996; Löchte and Gottstein, 1996; Löchte 等人, 1998)。

第十一章是关于元胞自动机的讨论, 从原子层次的扩散模拟到宏观尺度的通信系统及其演化的描述都可应用元胞自动机。在计算材料学领域, 元胞自动机方法越来越多的用于介观尺度的相变

●“准不连续 (quasi-discontinuous)”一词是指, 在 Ginzburg-Landau 型方法使用的结构和化学场变量通常被看作是空间连续函数; 这就是说, 对于界面, 是用含有非零空间广延参量的差不多为光滑的梯度函数来描述, 而不是用相应的场变量的陡变 (sharp change) 函数。

模拟。

在第十一章，描述了利用局域变换规则分别对确定性和概率性元胞自动机的讨论，例如它们被用于再结晶的模拟。确定性元胞自动机模拟就是利用有限差分或有限元法离散地求解局域微分方程，而概率性元胞自动机模拟则是采用随机抽样技术。这类元胞自动机模拟方法的“特点”，就是根据几乎任意的变换规则在局域或整体上的应用，能够确定出作为近邻格座（局域）或全部格座（整体）函数的态变量在某一格座上的值（Wolfram, 1983）。由于元胞自动机方法的这一特点，使其成为一种模拟微结构演化的最有效方法，当然这种模拟是以短程和长程相互作用为基础的。必须强调，不能把元胞自动机方法同普通的有限差分或有限元方法相混淆。元胞自动机方法的定义更具有普适性。例如，元胞自动机不仅可以采用作为局域变换规则的微分方程和作为整体变换规则的泛函表达式，而且还可以对任意附加的确定性、概率性因素作出解释，甚至可以把模糊规则应用于态变量。元胞自动机方法在某种程度上类似于波茨蒙特卡罗方法。这两种方法在离散空间晶格中均适用，对于这些晶格中的格座，根据其近邻格座的状态一并通过某种变换规则，可以相互调换。然而，除了这种在空间离散化方面的相似性之外，元胞自动机方法与蒙特卡罗方法有着本质的区别，这就是前者执行的是让态变量值同时更新而不是顺序的更新，并且元胞自动机方法包括了大量可能的变换规则。

第十二章主要讲述动力学蒙特卡罗模拟。原始的波茨蒙特卡罗模型（第六章）被引入到以最近邻相互作用为基础的关于系综平均的模拟，但是在哈密顿量中只考虑了不同近邻之间的相互作用〔见式（6.36）〕。通过引入广义自旋和动力学规则可以把这种方法应用于介观尺度的微结构模拟（Potts, 1952; Wu, 1982; Fernandez, 1989; Hu and Hsiao, 1992; Bassler and Zia, 1994; Chen and Hu, 1994; Chen 等人, 1995; Janke and Villanova, 1995）。

为了预测催熟（ripening）现象，尤其是晶粒生长，应用于计算材料学中的波茨模型应该吸收准微观的冶金学观点，这就是在晶

体内部存在一些晶粒大小相等的晶格区域，这些等大小的晶粒具有特定的能量和取向。对于均匀晶体，态变量在这些区域具有相同的值，晶界就是指上述这些不同类型的区域之间的界面。由 δ 型哈密顿量的相互作用项可知，每一段界面都有一个有限大小的能量。界面的弯曲导致凸的边壁能增加，从而引起晶粒壁迁移（Anderson 等人，1984；Srolovitz 等人，1984；Srolovitz 等人，1986；Grest 等人，1988；Srolovitz 等人，1988；Müller-Krumbhaar，1989；Rollett 等人，1989；Doherty 等人，1990；Glazier 等人，1990；Tavernier and Szpunar，1991a；Tavernier and Szpunar，1991b；Rollett 等人，1992；Peczak，1995；Murch and Zhang 1995；Desplat 等人，1994；Holm 等人，1996；Mehnert and Klimanek，1998）。

第十三章涉及到材料结构的几何和组分模型。它们主要用于模拟再结晶和晶粒生长现象。一般是在空间晶格中给定一个起始点分布，之后建立 Wigner-Seitz 型构象，其中的起始点可以定义为成核格座（nucleation sites）。生长构造的几何模型不包括晶格缺陷的实际动力学。然而，对于简单的再结晶、结构生长及微结构，它们可以进行快速预测。在格座饱和（Site-Saturated）和空间随机成核的情况下，几何模型能够预测沃罗努瓦（Voronoi）结构（Frost and Thompson，1987a；Frost 等人，1990；Juul Jensen，1992；Juul Jensen，1997a）。

第十四章将讨论拓扑网格（topological network）和顶点模型（vertex models）。这些方法是模拟晶界动力学的主要手段，或者说，它们能够进行位错网格的结构演化以及亚晶粒和大角晶粒结构的预测。这些晶界可以近似地看作直线的或弯曲的线位错，它们将由于外加载荷、界面弯曲以及存在于界面的横向能量梯度等因素的作用而重新排列，使得作用于界面每一部分上的力都与其垂直。

合成晶界的运动通常取决于总净力和晶界迁移率。粘性流动规律是这种运动现象的本质。我们可以利用有限差分法通过求解线性速度方程，从而推出粘性流动定律。网格模型一般要考虑在三组分

点的线张力平衡以及保持线连接性 (Weaire and Kermode, 1983; Scavuzzo 等人, 1990; Humphreys, 1992a; Humphreys, 1992b; Draheim and Gottstein, 1996b; Svoboda, 1996a; Svoboda, 1996b; Adams 等人, 1997)。

第九章 离散位错静力学和动力学

9.1 引论

应用于由离散位错排列产生的三维内应力场的数值模拟方法是建立先进屈服应力理论的有效手段。考虑到塑性形变动力学参数和由晶格缺陷而非位错产生的内、外应力源的动力学参数,则包括内应力场在内并能描述应变率、应力状态及微结构之间关系的晶体塑性动力学定律可以表示为 (Kocks, 1970; Kocks 等人, 1975):

$$\dot{\gamma} = f(\sigma, \dot{\sigma}, T, S_1, S_2, \dots, S_n) \quad (9.1)$$

式中, $\dot{\gamma}$ 为应变率, 其对应于单应力分量 σ 决定的单滑移体系; $\dot{\sigma}$ 为应力变化率; T 为温度; 微观结构参量用 S_1, S_2, \dots, S_n 表示, 这些参量定义了材料的当前状态。在晶体塑性本征结构定律中, 其动力学部分是一个与路径无关状态力学标量方程, 或者说这部分方程的解由态变量值决定。概括起来讲, 位错运动可以表示为张量速率方程 (Kock 等人, 1975; Mecking and Kocks, 1981):

$$\dot{\epsilon}_{ij} = f(\sigma_{ij}, \dot{\sigma}_{ij}, T, S_1, S_2, \dots, S_n) \quad (9.2)$$

在这些运动学方法中, 时间是自变量, 而位错密度作为态变量。采用式 (9.2) 的大多数近似方法是通过泰勒状态方程达到包含微结构的目的。泰勒方程表述了应力与总位错密度平方根之间的关系。然而, 如果忽略位错排列性质, 这一方程对应力的预测是不准确的。如果考虑位错结构, 并利用三维位错静力学对位错应力进行数值模拟, 这将为检验、补充和完善关于晶体塑性动力学定律的解析方法提供一种有用的诊断手段。

除了在位错静力学方面的上述应用之外, 在塑性变形过程中对位错结构演化的计算也要用到内应力。这方面的课题就是位错动力学所研究的内容, 它是构建结构演化定律的重要组成部分。结构演化定律

依赖于微结构路径。在经典的唯象模型中，通常是由以下两方面对这一路径进行统计性描述：一是由位错密度平方根标度的加工硬化（work hardening）项，二是与总位错密度成正比的动力学复原项。

连同状态动力学方程及其耦合微分方程组一起就构成了结构变化方程的微分形式（Kocks, 1966; Kocks 等人, 1975; Argon, 1975; Mecking and Kocks, 1981; Estrin and Mecking, 1984; Estrin and Kubin, 1986; Kocks, 1987; Blum, 1993）。

$$\begin{aligned} dS_1 &= f_1(\sigma_y, \dot{\sigma}_y, \epsilon, T, S_1, S_2, \dots, S_n) dt \\ dS_2 &= f_2(\sigma_y, \dot{\sigma}_y, \epsilon, T, S_1, S_2, \dots, S_n) dt \\ &\dots \\ dS_n &= f_n(\sigma_y, \dot{\sigma}_y, \epsilon, T, S_1, S_2, \dots, S_n) dt \end{aligned} \quad (9.3)$$

利用这些运动学方法已经建立了一系列模型，在预测纯金属和工业用多晶金属的应力应变特性方面业已很成熟，它是基于统计平均并采用少量的由拟合实验获得的唯象参数而进行模拟预测；然而，离散位错模拟则着眼于与位错空间排列密切相关的塑性问题。也正是这个缘故，在进行晶体塑性的离散模拟时，要把时间和每个位错的当前位置均作为自变量考虑。

本节将对那些在二维和三维体系下对位错动力学进行时-空离散模拟时所需要的基本方法给予评述。

通常，在这些方法中的状态方程，相当于用位错（按照胡克定律产生）的局域位移表示的局域应力场和应变场。因此，这一节首先概括地介绍各向同性和各向异性线弹性理论。在此基础上，将推导出无限位错（二维）和位错段（三维）的场方程。

结构演化，亦即缺陷运动的动力学，一般被包含在唯象粘性定律、应变速率敏感（粘塑性）定律或位错各部分牛顿运动定律之中。利用粘性定律可进行位错运动模拟，其运动速度与合作用力成线性比例关系，这一关系反映了位错处于无惯性滑移过阻尼状态。由此可见，粘性流动定律被局限于对强作用力区域的位错进行模拟（Friedel, 1956; Rosenfield 等人, 1968; Simmons 等人, 1970;

Kocks 等人, 1975; Weertman and Weertman, 1980; Aifantis and Hirth, 1983; Nadgornyi, 1988; Suzuki, 1991)。

与上述方法不同, 采用牛顿动力学描述位错运动时, 将通过其有效质量包括位错惯性, 从而给出一个关于位错运动更为严格的处理方法 (Granto and Lücke, 1956; Granato 等人, 1964; Gillis and Kratochvil, 1970; Rönnpagel 等人, 1993; Raabe, 1998a)。

可以把该领域的研究、计算工作分为二维的和三维的。其中, 二维模拟可以处理两种情况: 一是被约束于其滑移面的挠性位错 (Foreman and Makin, 1966; Bacon 等人, 1973; Scattergood and Bacon, 1975; Arsenault, 1986; Rönnpagel, 1987; Rönnpagel 等人, 1993; Mohles and Rönnpagel, 1996; Mohles, 1996), 二是遗留有滑移面的无限位错 (Neumann, 1971; Lépinoux and Kubin, 1987; Ghoniem and Amodeo, 1989; Gulluoglu 等人, 1989; amodeo, 1990; Gulluoglu 等人, 1990; Gulluoglu and Hartney, 1992; Gulluoglu and Harley, 1993; Lubarda 等人, 1993; Raabe and Roters, 1995; van der Giessen and Needleman, 1995; Wang and Lesar, 1995; Roters and Raabe, 1996; Roters 等人, 1996; Raabe 等人, 1996; Zacharopoulos 等人, 1997)。上述第一种情况为研究滑移面提供了很好的途径; 第二种为研究与位错切向平行的侧面构象提供了有效手段。三维模拟是一种与上述几何约束没有关系的方法 (Demir 等人, 1992; Devinere and Condat, 1992; Kubin 等人, 1992; Kubin, 1993a; Devinere and Kubin, 1994; Rhee 等人, 1994; Raabe, 1995a; Raabe, 1995b; Devinere, 1996; Fivel 等人, 1996; Hirth, 1996; Raabe, 1996a; Raabe, 1996b; Rönnpagel, 1996; Raabe, 1998a)。

9.2 晶体塑性的线弹性理论

9.2.1 引言

位错场近似方法是以连续体线弹性理论为基础建立起来的, 本节将描述这一理论的理论构架。位错之间的相互作用是由材料的各

个组成部分传递的。在这种方法中，把材料看作是各向同性或各向异性的线弹性无界均匀连续体，并把位错作为位移和应力的基本载体嵌入其中。这种表述已经暗示了对位错进行数学上处理时所基于的出发点，亦即位错是指位错芯之外的位错且在线弹性体系中为线缺陷。在靠近位错芯的地方存在较大的应变，这时很自然地排除了用弹性理论处理的可能。为解决这一问题，需要引入一个内截止半径的概念，这个半径相当于伯格（Burgers）矢量大小的量级。

位错一般被看成稳定缺陷，也就是说，位错位移场与时间无关。这就意味着在所有推导中都可使用不含时间的格林（Green）函数。

在以前的研究中（Devincre and Condat 1992; Kubin, 1993b; Raabe, 1996a），各向同性弹性情况下的场方程通常用于三维模拟，而在本章中将介绍广义的各向异性场近似方法（Raabe, 1996b; Raabe, 1998a）。为此，下面几节将对各向同性和各向异性线弹性理论的基本思想作一简要说明。在此基础上，将在 9.3 节中建立关于无限位错（二维情况）和有限位错段（三维情况）的场方程。

下面，我们用 x_1 、 x_2 、 x_3 代替笛卡尔坐标系的 x 、 y 、 z 。这种表示在结合使用爱因斯坦（Einstein）求和约定时具有极大的优越性，它使得我们可用简洁的形式进行运算和结果表述。求和约定指出，在任何一项中，只要同一个下标出现两次，就表示对这一下标各个可能的值给出的所有项求和。例如，应变张量的迹可以写成 ϵ_n ，利用上述约定就相当于：

$$\epsilon_n \equiv \sum_{i=1}^3 \epsilon_{ii} = \epsilon_{11} + \epsilon_{22} + \epsilon_{33} \quad (9.4)$$

同样地，位移梯度张量的迹可表示为：

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_i} \equiv \sum_{i=1}^3 \frac{\partial u_i}{\partial x_i} + \frac{\partial u_2}{\partial x_2} + \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \quad (9.5)$$

另外，有时把结果表示成矢量形式（黑体符号，如 \mathbf{u} ）或分量形式（根据需要而定，如 3 个分量则可写为 u_1 、 u_2 、 u_3 ）也许更方便一些。对于过长的项，对空间坐标的偏微分将用约简形式 $v_{1,2}$ 代

替 $\partial v_1 / \partial x_2$ 。

9.2.2 弹性理论概要

(1) 位移场 (Displacement Field)

对于无应变固体，其任一无限小体积元^①的位置可以用三个笛卡尔坐标 x_1 、 x_2 、 x_3 描述；在有应变情况下，假设这一体积元的位置移到了由 $(x_1 + u_1, x_2 + u_2, x_3 + u_3)$ 给出的新位置，其中 u_1 、 u_2 、 u_3 分别表示平行于 x_1 、 x_2 、 x_3 三个轴向上的位移。

位移场相当于在材料中任何一点 (x_1, x_2, x_3) 上的对应的 u_1 、 u_2 、 u_3 的值。总的来说，位移是一个矢量场，它依赖于所有这三个空间变量。由未变形时的位置和变形状态时的位置，我们可以给出物体上每一点的 u_1 、 u_2 、 u_3 的值。例如，平移是位移最平常的例子，也就是说对于刚体运动， u_1 、 u_2 、 u_3 均为常数 (Love, 1982; Volterra, 1907; Sokolnikoff, 1956; Kröner, 1958b; Kröner, 1965; Eschenauer and Schnell, 1993)。

(2) 应变场

假设体积元比原子体积大得多，则体积元的每个隅角可由下列坐标给出，即 (x_1, x_2, x_3) 、 $(x_1 + \Delta x_1, x_2, x_3)$ 、 $(x_1, x_2 + \Delta x_2, x_3)$ 等等。在应变过程中，具有坐标 (x_1, x_2, x_3) 的隅角的位移等于 (u_1, u_2, u_3) 。由于位移是空间坐标的函数，则对每一个隅角，其位移是不同的。利用泰勒展开，其位移可表示为：

$$\begin{pmatrix} u_1 + \frac{\partial u_1}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial u_1}{\partial x_2} \Delta x_2 + \frac{\partial u_1}{\partial x_3} \Delta x_3 \\ u_2 + \frac{\partial u_2}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial u_2}{\partial x_2} \Delta x_2 + \frac{\partial u_2}{\partial x_3} \Delta x_3 \\ u_3 + \frac{\partial u_3}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial u_3}{\partial x_2} \Delta x_2 + \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \Delta x_3 \end{pmatrix} \quad (9.6)$$

采用约简下标表示，则式 (9.6) 可改写为：

$$(u_1 + u_{1,j} \delta x_j, u_2 + u_{2,j} \delta x_j, u_3 + u_{3,j} \delta x_j) \quad (9.7)$$

^① 因为对于小位移弹性模量，它正比于原子间作用力对空间的导数，所以任一晶格原子团簇都可作为无穷小体积元。

其中应用了求和约定；约简形式 $u_{1,2}$ 表示偏微分 $\partial u_1 / \partial x_2$ 。这些偏微分表示位移梯度张量的分量，即 $\partial u_i / \partial x_j = u_{i,j}$ 。线弹性理论只限于处理那些使导数 $\partial u_i / \partial x_j$ 比 1 小得多的情况。如果对于所考虑的体积元，其范围 Δx_1 、 Δx_2 、 Δx_3 是足够小量，由式 (9.6) 所描述的位移可写成如下形式：

$$\begin{pmatrix} u_1 + \frac{\partial u_1}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial u_1}{\partial x_2} \Delta x_2 + \frac{\partial u_1}{\partial x_3} \Delta x_3 \\ u_2 + \frac{\partial u_2}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial u_2}{\partial x_2} \Delta x_2 + \frac{\partial u_2}{\partial x_3} \Delta x_3 \\ u_3 + \frac{\partial u_3}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial u_3}{\partial x_2} \Delta x_2 + \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \Delta x_3 \end{pmatrix} \quad (9.8)$$

由约简下标表示式 (9.8)，则有：

$$(u_1 + u_{1,j} \Delta x_j, u_2 + u_{2,j} \Delta x_j, u_3 + u_{3,j} \Delta x_j) \quad (9.9)$$

对于坐标为 $(x_1, x_2 + \Delta x_2, x_3 + \Delta x_3)$ 的体积元隅角，式 (9.8) 可化简为：

$$\begin{aligned} & \left(u_1 + \frac{\partial u_1}{\partial x_2} \Delta x_2 + \frac{\partial u_1}{\partial x_3} \Delta x_3, u_2 + \frac{\partial u_2}{\partial x_2} \Delta x_2 \right. \\ & \left. + \frac{\partial u_2}{\partial x_3} \Delta x_3, u_3 + \frac{\partial u_3}{\partial x_2} \Delta x_2 + \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \Delta x_3 \right) \end{aligned} \quad (9.10)$$

同理，对于体积元的其他隅角我们可以得到类似的位移表达式。

如果除了偏导数 $\frac{\partial u_1}{\partial x_1}$ 、 $\frac{\partial u_2}{\partial x_2}$ 、 $\frac{\partial u_3}{\partial x_3}$ 之外，其他导数均为零，不难推断其体积元将成为直角的形状且将保持不变。在这种情况下，对于在材料中我们所考虑的那部分，仅只是沿平行于边的方向往正向或反向伸长。如果在 x_1 方向伸长了 $(\partial u_1 / \partial x_1) \Delta x_1$ ，那么，单位长度的伸长量就等于 $(\partial u_1 / \partial x_1) \cdot (\Delta x_1 / \Delta x_1) = (\partial u_1 / \partial x_1)$ ，这一表达式就称为在 x_1 方向上的应变，并记为 ϵ_{11} 。当其取正值时，被定义为张应变 (tensile strains)，若取负值则被称为压应变 (compressive strains)。这些平行于 x_1 、 x_2 、 x_3 的应变的总和被称为膨胀 (dilatation)，它表示了在特定应变场中单位体积的

体积变化，这时的应变场为 $\epsilon_u = \epsilon_{11} + \epsilon_{22} + \epsilon_{33} = \text{div} \mathbf{u}$ ，其中 div 表示算符 $\partial / \partial x_1 + \partial / \partial x_2 + \partial / \partial x_3$ 。在非零膨胀的情况下，应变分量描述了形状和大小两方面的变化。对于导数 $\partial u_1 / \partial u_1$ 、 $\partial u_2 / \partial u_2$ 、 $\partial u_3 / \partial u_3$ ，当其中只有一个为零时所表述的情况是不一样的，而对于其他取值则是一样的。在上述情况下，所考虑的初始矩形体积元不再保持不变，但可以旋转并给出菱形六面体形状。位移梯度张量的任一个分量，比如 $\partial u_2 / \partial x_1$ 表示在形变时由在 x_1 方向上的起始线段向 x_2 轴转动的角度。然而，小体积元中任一边界线的旋转并必然意味着材料被变形了。当旋转某一边界线时，可以完全通过旋转其他边界线而达到同样的效果。上述操作也许没有给物体留下任何形变，这种旋转因而被称为刚体转动。然而，如果不同边界线旋转不同的角度，则体积元将同时经受形变和刚体转动。如果从位移梯度中减少旋转分量，则可得到描述形状变化的张量元素。这些分量表示了剪切应变，例如 $1/2 (\partial u_1 / \partial x_2 + \partial u_2 / \partial x_1)$ 、 $1/2 (\partial u_1 / \partial x_2 + \partial u_3 / \partial x_1)$ 和 $1/2 (\partial u_2 / \partial x_3 + \partial u_3 / \partial x_2)$ ，他们表示了角度变化为由相互平行转成相互垂直时角度变化的 $1/2$ 。在工程应用方面，经常使用所谓技术应变 (technical strain) γ_y 一词，其定义为 $\gamma_y = 2\epsilon_{ij}$ 。然而，这个量不代表张量分量，在下面将不再使用。

从上述讨论可以清楚地看到，位移矢量场 \mathbf{u} 可以完全地表征形变状态。然而，由于 \mathbf{u} 这个量并没有自然地把形状变化从刚体转动或体积变化中分离出来，所以用这个量表示形变是不方便的。为了解决这一问题，作为在一般情况下包含有应变张量 ϵ_{ij} (即拉伸或压缩以及剪切分量) 和刚体转动 ω_{ij} 的位移梯度张量 $u_{i,j}$ ，经适当调整看起来会更合适一些。由简单的几何考虑可以看出，上述第一部分对应于位移梯度张量的对称部分，而后者则对应于它的反对称 (也称斜对称) 部分：

$$\begin{Bmatrix} u_{1,1} & u_{1,2} & u_{1,3} \\ u_{2,1} & u_{2,2} & u_{2,3} \\ u_{3,1} & u_{3,2} & u_{3,3} \end{Bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{Bmatrix} 2u_{1,1} & u_{1,2} + u_{2,1} & u_{1,3} + u_{3,1} \\ u_{2,1} + u_{1,2} & 2u_{2,2} & u_{2,3} + u_{3,2} \\ u_{3,1} + u_{1,3} & u_{3,2} + u_{2,3} & 2u_{3,3} \end{Bmatrix}$$

$$+ \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & u_{1,2} - u_{2,1} & u_{1,3} - u_{3,1} \\ u_{2,1} - u_{1,2} & 0 & u_{2,3} - u_{3,2} \\ u_{3,1} - u_{1,3} & u_{3,2} - u_{2,3} & 0 \end{pmatrix} \quad (9.11)$$

利用下标约简表示，则可改写更简洁的形式：

$$u_{i,j} = \varepsilon_{ij} + w_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (9.12)$$

由位移梯度张量的线性分解可知，等式 $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ 和 $w_{ij} = -w_{ji}$ 是成立的。

根据定义，位移梯度张量的反对称部分的迹元素均等于零，这样只剩下三个独立分量。它们表示围绕垂直于其位移的轴有一个小的正向旋转，也就是 $w_{23} = w_{32}$ 表示围绕 x_1 轴旋轴； $w_{13} = w_{31}$ 表示以 x_2 为旋转轴； $w_{12} = w_{21}$ 表示 x_3 为旋转轴。若采用全反对称莱维-齐维塔 (Levi-Civita) 算符 ϵ_{ijk} (如果满足循环的次序则其分量为 1，如果是反向次序则为 -1，如果有两个角标相同，则为 0)，则三个旋转分量可表示更为紧凑的形式：

$$w_{x_k} = \frac{1}{2} \left(\epsilon_{ijk} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) \quad (9.13)$$

若把这三个旋转分量概括为一个矢量，则有：

$$\mathbf{w} = \frac{1}{2} \operatorname{curl} \mathbf{u} = \frac{1}{2} \nabla \times \mathbf{u} \quad (9.14)$$

式中， ∇ 表示算符 $\left(\frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{\partial}{\partial x_2}, \frac{\partial}{\partial x_3} \right)$ ； \times 表示矢量乘积。

(3) 应力场

这里引入一个牵引矢量，将其作为推导应力张量的出发点。这个矢量的定义：

$$\mathbf{T} = \lim_{\Delta A \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta \mathbf{F}}{\Delta A} \right) = \frac{d\mathbf{F}}{dA} \quad (9.15)$$

式中， \mathbf{T} 表示牵引矢量 (traction vector)； A 表示面积； \mathbf{F} 表示外界施加的力矢量。用下标表示则这个牵引 (traction) 可写成：

$$T_i = \lim_{\Delta A \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta F_i}{\Delta A} \right) = \frac{dF_i}{dA} \quad (9.16)$$

由于牵引矢量依赖于所考虑面积的倾角，因而应该寻找一个更通用的形式，用于描述外力作用于材料时所产生的效应。如果具有三个正交分量的牵引矢量可以满足上述要求，并用 n_1 、 n_2 、 n_3 表示单位法向矢量，且分别对应于牵引矢量的三个正交分量，则有

$$T_j = \sigma_{ij} n_i \quad (9.17)$$

因而，根据式 (9.17) 的定义，应力 σ_{ij} 是一个张量场，且通过材料内任一点的 \mathbf{n} 与 \mathbf{T} 联系起来。式 (9.17) 被称为柯西 (Cauchy) 应力公式。

分量 σ_{ij} 在 $i=j$ 时将分别地给出其相应的力分量，该力是沿 x_i 轴正向通过面积元而产生作用，面积元的法向与 x_j 轴正向相一致，它们被称为法向应力 (normal stress)；当 $i \neq j$ 时， σ_{ij} 将给出对应的两个正交的力分量，并通过相同的面积元而产生作用，其方向分别沿着 x_i 、 x_j 轴的正向，这里 $i \neq j$ 。这时，它们被称为剪切应力 (shear stress)。考虑到静态条件下的动量平衡，则可得到 $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ 。从而变成求解本征值问题：

$$|\sigma_{ij} - \delta_{ij}\sigma| = \sigma^3 - I_1\sigma^2 + I_2\sigma - I_3 = 0 \quad (9.18)$$

式中， δ_{ij} 是克罗内克 (Kronecker) 符号； I_1 、 I_2 、 I_3 为应力状态的不变量，由求解下面的式 (9.19) 可以得到主应力 $\sigma = \sigma_1$ ， σ_2 ， σ_3 。其主轴就是由这一应力张量给出的本征矢量。这些不变量等于：

$$\left\{ \begin{aligned} I_1 &= \sigma_n = \sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33} = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 \\ I_2 &= \frac{1}{2} (\sigma_n \sigma_{jj} - \sigma_{ij} \sigma_{ji}) \\ &= \sigma_{11}\sigma_{22} - \sigma_{12}^2 + \sigma_{22}\sigma_{33} - \sigma_{23}^2 + \sigma_{11}\sigma_{33} - \sigma_{13}^2 \\ &= \sigma_1\sigma_2 + \sigma_1\sigma_3 + \sigma_2\sigma_3 = \begin{vmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{13} \\ \sigma_{13} & \sigma_{33} \end{vmatrix} \\ I_3 &= \det(\sigma_{ij}) = \sigma_{11}\sigma_{22}\sigma_{33} + 2\sigma_{12}\sigma_{13}\sigma_{23} - \sigma_{11}\sigma_{23}^2 - \sigma_{22}\sigma_{13}^2 - \sigma_{33}\sigma_{12}^2 \\ &= \sigma_1\sigma_2\sigma_3 = \begin{vmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{vmatrix} \end{aligned} \right. \quad (9.19)$$

由于位错保守运动实际上不受流体静应力的影响，所以把给定的静应力状态分解成偏应力和流体静应力两部分是合适的。后者的贡献由下式给出：

$$\sigma^h = \frac{1}{3}\sigma_n - \frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) = \frac{1}{3}I_1 \quad (9.20)$$

其偏应力张量可以写为：

$$\begin{aligned} \sigma_{ij}^d &= \sigma_{ij} - \delta_{ij}\sigma^h = \begin{bmatrix} \sigma_{11} - \sigma^h & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} - \sigma^h & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} - \sigma^h \end{bmatrix} = S_{ij} \\ &= \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & S_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & S_{33} \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (9.21)$$

增加或减少流体静应力部分的贡献，或由于应力偏量（deviator）产生的莫尔圆（Mohr circle）平行于横坐标的迁移，都会产生一闭应力曲面，这个曲面在应力空间为一个超曲面。由于应力偏量的第一个不变量等于零，则特征多项式简化为：

$$|\sigma_{ij} - \sigma^h \delta_{ij} - \delta_{ij}\sigma| = \sigma^3 + J_2\sigma^d - J_3 = 0 \quad (9.22)$$

式中， J_2 和 J_3 是偏量中剩下的两个不变量； $\sigma = S_1, S_2, S_3$ 相应于主应力（von Mises, 1913; Westergaard, 1920; von Mises, 1928; Reuss, 1930; Sokolnikoff, 1956）。应力偏量的不变量由下式给出：

$$J_1 = S_{ii} = 0$$

$$\begin{aligned} J_2 &= \frac{1}{2}(S_{ij}S_{ij}) = \frac{1}{2}(S_{11}^2 + S_{22}^2 + S_{33}^2) + \sigma_{12}^2 + \sigma_{23}^2 + \sigma_{13}^2 \\ &= \frac{1}{2}(S_1^2 S_2^2 S_3^2) = \frac{1}{6}[(\sigma_{11} - \sigma_{22})^2 + (\sigma_{22} - \sigma_{33})^2 + (\sigma_{33} - \sigma_{11})^2 \\ &\quad + \sigma_{12}^2 + \sigma_{23}^2 + \sigma_{13}^2] \end{aligned}$$

$$J_3 = \det(S_{ij}) = \frac{1}{3}S_{ij}S_{jk}S_{ki} = S_1 + S_2 + S_3$$

$$= \begin{vmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} \\ S_{13} & S_{23} & S_{33} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} S_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & S_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & S_{33} \end{vmatrix} \quad (9.23)$$

式中, S_y 表示分量; S_1 、 S_2 和 S_3 表示偏量的主应力。

9.2.3 平衡方程

为了推导出平衡微分方程, 把牛顿第二定律应用于成直角的体积元 $\delta x_1 \delta x_2 \delta x_3$, 并有外力 \mathbf{F} 和体力 (body force) \mathbf{P} 作用于该体积元^①。假设外力随位置而变化, 使得在体积元不同面上的外力不同。把应力变化作为位置的函数, 并应用泰勒 (Taylor) 展开和牛顿第二定律, 则可得到平衡动力学方程为:

$$\begin{aligned} m \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} &= \left(\sigma_{11} + \frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x_1} \delta x_1 - \sigma_{11} \right) \delta x_2 \delta x_3 + \left(\sigma_{12} + \frac{\partial \sigma_{12}}{\partial x_2} \delta x_2 - \sigma_{12} \right) \delta x_1 \delta x_3 \\ &\quad + \left(\sigma_{13} + \frac{\partial \sigma_{13}}{\partial x_3} \delta x_3 - \sigma_{13} \right) \delta x_1 \delta x_2 + P_1 \delta x_1 \delta x_2 \delta x_3 \\ m \frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} &= \left(\sigma_{22} + \frac{\partial \sigma_{22}}{\partial x_2} \delta x_2 - \sigma_{22} \right) \delta x_1 \delta x_3 + \left(\sigma_{21} + \frac{\partial \sigma_{21}}{\partial x_1} \delta x_1 - \sigma_{21} \right) \delta x_2 \delta x_3 \\ &\quad + \left(\sigma_{23} + \frac{\partial \sigma_{23}}{\partial x_3} \delta x_3 - \sigma_{23} \right) \delta x_1 \delta x_2 + P_2 \delta x_1 \delta x_2 \delta x_3 \\ m \frac{\partial^2 u_3}{\partial t^2} &= \left(\sigma_{33} + \frac{\partial \sigma_{33}}{\partial x_3} \delta x_3 - \sigma_{33} \right) \delta x_1 \delta x_2 + \left(\sigma_{31} + \frac{\partial \sigma_{31}}{\partial x_1} \delta x_1 - \sigma_{31} \right) \delta x_3 \delta x_2 \\ &\quad + \left(\sigma_{32} + \frac{\partial \sigma_{32}}{\partial x_2} \delta x_2 - \sigma_{32} \right) \delta x_3 \delta x_1 + P_3 \delta x_1 \delta x_2 \delta x_3 \quad (9.24) \end{aligned}$$

式中, \mathbf{u} 是位移矢量; t 为时间; \mathbf{P} 为体力矢量; $\partial^2 \mathbf{u} / \partial t^2$ 表示加速度; m 表示质量。由此, 式 (9.24) 分别除以 $(\delta x_1 \delta x_2 \delta x_3)$ 并取无穷小量趋于零的极限, 我们可以得到静态平衡方程:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x_1} + \frac{\partial \sigma_{12}}{\partial x_2} + \frac{\partial \sigma_{13}}{\partial x_3} + P_1 &= 0 \\ \frac{\partial \sigma_{22}}{\partial x_2} + \frac{\partial \sigma_{21}}{\partial x_1} + \frac{\partial \sigma_{23}}{\partial x_3} + P_2 &= 0 \\ \frac{\partial \sigma_{33}}{\partial x_3} + \frac{\partial \sigma_{31}}{\partial x_1} + \frac{\partial \sigma_{32}}{\partial x_2} + P_3 &= 0 \end{aligned} \quad (9.25)$$

采用爱因斯坦求和约定, 则式 (9.25) 可以写为:

① 体力是指直接作用于物体中每个粒子上的力, 既不是在边界处的牵引作用, 也不是通过不同粒子传递的以内应力形式给出的力, 体力的典型例子就是重力和离心力。

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_i} + P_i = \sigma_{ij,j} + P_i = 0 \quad (9.26)$$

式 (9.26) 给出了处于静态平衡的体积元在任何应力场下都能满足的基本场方程。另一方面, 式 (9.26) 表明, 应力强量的散度 $\text{div}(\sigma_{ij})$ 在不存在体力时必然等于零。有时把这一方程称为平动平衡条件, 而等式 $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ 则表示转动平衡。

9.2.4 相容性方程

当应变能够用单值、连续的可微位移来表示时, 我们可得到严格意义上的相容性。这种条件意味着, 应变 (位移梯度) 沿无限小闭合回路的积分等于零, 并且与路径无关, 从而避开了间断点和重叠。用公式表示, 则有:

$$\oint \frac{\partial u}{\partial S} dS = 0 \quad (9.27)$$

应该指出, 在位错弹性介质情况下, 这一条件是不被满足的 (见 9.2.7 节)。

对于由式 (9.12) 给出的应变的定义, 可以由关于位移分量 u_i 的六个独立微分方程组成的方程组表示。尽管只存在三个独立的位移分量, 但总的来说, 由于应变选择的任意性, 用方程式 (9.12) 的积分来表达应变与位移之间的关系是不可能的。因此, 只有当应变满足下列六个独立的相容性条件时, 才能得到单值、连续、可微的位置矢量。

$$\epsilon_{jmk} \epsilon_{qij} \epsilon_{kij, mn} = 0 \quad (9.28)$$

9.2.5 胡克 (Hooke) 定律-应力与应变之间的线性关系

当所施外力不大时, 材料对其与时间无关的可逆响应可以由位移场与该力之间的线性关系给出。这样, 由位移梯度张量的对称部分表示的应变描述了与应力成正比的线弹性形状变化 [见式 (9.29)]。这一关系被称为胡克定律。经验表明, 胡克定律对许多种材料都是有效的。实际使用的应力应变变化规律表达式为:

$$\epsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad \sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (9.29)$$

这些表达式适用于一般的各向异性弹性情况, 其应变张量 (或

应力张量) 的每个分量只与一个应力分量 (或应变分量) 有依赖关系。从而, 比例系数或弹性常数由四阶张量 S_{ijkl} 或 C_{ijkl} 给出。对于单轴拉伸变形, 劲度 (stiffness) 是表示在产生拉伸 100% 时所需要的应力。当然, 由于塑性变形或材料缺陷等原因, 这种拉伸情况不是现实的情况。考虑到物质中的原子结合键和晶体性质所引起的各向异性, 可以得到广义的胡克定律形式。尽管 S_{ijkl} 和 C_{ijkl} 的值对实验条件 (绝热或等温情况) 也有一定的依赖性, 但在这里的讨论中还是把它们看作常数[●]。同时, 劲度和顺度由下式联系起来:

$$C_{ijmn} S_{mnpq} = \frac{1}{2} (\delta_{ip} \delta_{jq} + \delta_{iq} \delta_{jp}) \quad (9.30)$$

利用对称性 $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$ 和 $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$, 可以将独立的弹性常数由 81 个减少到 36 个。

$$\begin{aligned} C_{ijkl} &= C_{jikl} & C_{ijkl} &= C_{jilk} \\ S_{ijkl} &= S_{jikl} & S_{ijkl} &= S_{jilk} \end{aligned} \quad (9.31)$$

由于经典弹性理论是基于可逆位移假说, 它只能处理弹性形变。这种情况可理解为在弹性常数上附加了热力学约束:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl} = \frac{\partial W}{\partial \epsilon_{ij}} \quad (9.32)$$

亦即:

$$C_{ijkl} = \frac{\partial^2 W}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl}} \quad (9.33)$$

式中, W 是亥姆霍兹 (Helmholtz) 自由能密度, 它是与路径无关的状态函数。由这一条件可以推出:

$$C_{ijkl} = C_{klij} \quad (9.34)$$

根据这些附加关系式, 可以将独立弹性常数个数由 36 减少为 21。对于服从胡克定律的材料, 由这些对称性条件可以把式 (9.24) ~ 式 (9.26) 改写成在动态情况下更为方便的形式:

$$C_{ijkl} u_{k,lj} + P_i = \rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} \quad (9.35)$$

● 然而, 在对位错进行模拟计算时, 应该考虑弹性常数的温度依赖性。

式中, ρ 为质量密度。对于静态的情况则有:

$$C_{ijkl} u_{k,lj} + P_i = 0 \quad (9.36)$$

同样地, 应力由下式给出:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} u_{k,l} \quad (9.37)$$

为了简化在张量表示中需要 4 个指标的复杂性, 佛赫特 (Voigt, 1910 年) 提出了所谓的矩阵表示。这种表示作为一个变换规则, 它是把指标“对” ij 表述为一个指标 m , 并按照下面的方法对应起来:

$$\begin{array}{cccccccccccc} ij & 11 & 22 & 33 & 23 & 32 & 13 & 31 & 12 & 21 \\ m & 1 & 2 & 3 & 4 & 4 & 5 & 5 & 6 & 6 \end{array} \quad (9.38)$$

利用这一变换约定, 我们可以定义 6×6 阶对称矩阵 C'_{mn} 和 S'_{mn} 。此外, 还应考虑下面的规则:

$$\begin{aligned} C'_{mn} &= C_{ijkl} \quad (1 \leq m, n \leq 6) \\ S'_{mn} &= \begin{cases} S_{ijkl} & (m, n = 1, 2, 3) \\ 2S_{ijkl} & (m \text{ 或 } n = 1, 2, 3) \\ 4S_{ijkl} & (m, n = 4, 5, 6) \end{cases} \end{aligned} \quad (9.39)$$

当采用矩阵表示 C_{mn} 和 S_{mn} 时, 必须考虑坐标变换或不变量的确定, 这时在原始张量形式 C_{ijkl} 和 S_{ijkl} 中引入劲度和顺度是非常有用的。而且, 对于矩阵求逆, 使用由式 (9.38) 给出的表示将会更简单方便 (Steeds, 1973; Bacon 等人, 1979a)。对于立方系晶体对称性, 参考坐标系的选取要与晶体立方轴 $[100]$ 、 $[010]$ 和 $[001]$ 相符合。从而劲度张量可以简化为最简单的形式:

$$C_{ijkl}^{\text{cub}} = \begin{pmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1122} & 0 & 0 & 0 \\ C_{1122} & C_{1111} & C_{1122} & 0 & 0 & 0 \\ C_{1122} & C_{1122} & C_{1111} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{2323} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{2323} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{2323} \end{pmatrix} \quad (9.40)$$

在矩阵表示中上式改写为:

$$C_{mn}^{xub} = \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{vmatrix} \quad (9.41)$$

对六角晶系材料，其劲度张量有两个轴在底平面上，面第三个轴垂直于这个平面。六角系金属在其底面上是各向同性的，所以其劲度张量是关于底面坐标基矢取向的不变量 (Steeds 1973)：

$$C_{ijkl}^{hex} = \begin{pmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & 0 & 0 & 0 \\ C_{1122} & C_{1111} & C_{1133} & 0 & 0 & 0 \\ C_{1133} & C_{1133} & C_{3333} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{2323} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{2323} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(C_{1111} - C_{1122}) \end{pmatrix} \quad (9.42)$$

用矩阵表示，上式可为：

$$C_{ijkl}^{hex} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \end{pmatrix} \quad (9.43)$$

由此看出，对于立方系晶体只剩下 3 个独立的弹性常数，即 C_{11} 、 C_{12} 和 C_{44} ；而在六角系晶格情况下，还有 5 个常数 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 、 C_{33} 和 C_{44} 必须考虑。关于弹性常数更详细的评述，要涉及到不同晶体的对称性，对此已由 Steeds (1973) 和 Bacon 等人 (1979) 给出，这里不再赘述。在立方对称的情况下，由劲度到顺

度或由顺度到劲度的反演，可以导出下列关系式：

$$\begin{cases} C_{11} = \frac{(S_{11} + S_{12})}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})} \\ C_{12} = \frac{-S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})} \\ C_{44} = \frac{1}{S_{44}} \end{cases} \quad (9.44)$$

$$\begin{cases} S_{11} = \frac{(C_{11} + C_{12})}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} \\ S_{12} = \frac{-C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} \\ S_{44} = \frac{1}{C_{44}} \end{cases} \quad (9.45)$$

在把广义各向异性弹性场方程组应用于三维塑性数值模拟之前，将其应用于各向同性极限下的预测对其进行检验是一件很有益的事情。如果材料的弹性性质与方向完全无关，则称该材料是弹性各向同性的。在晶体具有立方对称性的情况下，当 $C_{44} = (C_{11} - C_{12})/2$ 时就被认为是弹性各向同性的。在立方晶格中相对于各向同性的偏差，可由所谓的齐纳（Zener）各向异性系数 A^Z （Hirth and Loth, 1968）给出：

$$A^Z = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (9.46)$$

实际上，大多数金属相当大地偏离各向同性极限。其中，钨（W）相对于齐纳系数 $A^Z=1$ 的偏差最小，而锂（Li）是偏差最大的金属元素，其齐纳系数 A^Z 等于 9.39（见表 9.1）。Steeds (1973) 和 Bacon 等人 (1979) 曾给出了多种材料的弹性常数和齐纳系数，读者可以随时查阅。对于各向同性材料，弹性常数经常用 μ 和 ν 来表示，其定义为：

$$\mu = C_{44} = C_{2323} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad (9.47)$$

和

表 9.1 某些立方系金属的弹性劲度常数

元素	结构	C_{111}/GPa	C_{112}/GPa	C_{2323}/GPa	A^2	ν
Ag	fcc	12.40	9.31	4.61	3.013	0.43
Al	fcc	10.82	6.13	2.85	1.215	0.36
Au	fcc	18.60	15.70	4.20	2.987	0.46
Cr	bcc	35.00	5.78	10.10	0.691	0.14
Cu	fcc	16.84	12.14	7.54	3.209	0.42
Fe	bcc	24.20	14.65	11.20	2.346	0.38
Li	bcc	1.48	1.25	1.08	0.391	0.46

$$\nu = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}} = \frac{C_{1122}}{C_{1111} + C_{1122}} = -\frac{S_{12}}{S_{11}} = -\frac{S_{1122}}{S_{1111}} \quad (9.48)$$

式中, μ 通常被称为剪切模量或称为刚性模量; ν 被称为泊松比 (Poisson's ratio)。在拉伸形变的情况下, 为描述弹性应力和弹性应变之间的关系, 人们引入了弹性模量 (亦称杨氏模量——译注) E , 其用 μ 和 ν 给出的 E 的表达式为:

$$E = 2\mu(1 + \nu) \quad (9.49)$$

为了把平均流体静应力与膨胀联系起来, 我们另外定义一个物理量, 即体积弹性模量 (简称体弹性模量) B^{el} (Hirth and Lothe, 1968):

$$B^{\text{el}} = \left(\frac{1}{3}\right) \frac{\sigma_{kk}}{\epsilon_{nn}} = \lambda + \frac{2}{3}\mu = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (9.50)$$

除了上述常数, 拉梅 (Lamé) 常数 μ (见上述定义) 和 λ 也是经常用到的常数, 且有如下关系:

$$\lambda = \frac{2\mu\nu}{1-2\nu} \quad (9.51)$$

用拉梅常数表示, 则弹性模量可由下式给出:

$$E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\mu + \lambda} \quad (9.52)$$

在各向同性极限条件下, 利用拉梅常数, 我们可以把弹性常数和胡克定律表示成紧凑的张量形式:

$$C_{ijkl} = \lambda\delta_{ij}\delta_{kl} + \mu(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}) \quad (9.53)$$

$$\sigma_{ij} = \lambda \epsilon_{kk} \delta_{ij} + 2\mu \epsilon_{ij} \quad (9.54)$$

反过来可以写成：

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2\mu} \sigma_{ij} - \frac{\lambda}{2\mu(3\lambda + 2\mu)} \delta_{ij} \sigma_{kk} \quad (9.55)$$

在描述各向同性极限情况下与位错有关的应变和应力时，通常使用常数 ν ，而不是 λ ，这时弹性常数由下式给出：

$$C_{ijkl} = \mu \left(\delta_{ik} \delta_{jl} + \frac{2\nu}{1-2\nu} \delta_{ij} \delta_{kl} \right) \quad (9.56)$$

同样地，其顺度 (Compliances) 可以写成：

$$S_{ijkl} = \frac{1}{2\mu} \left(\delta_{ik} \delta_{jl} - \frac{\nu}{1+\nu} \delta_{ij} \delta_{kl} \right) \quad (9.57)$$

利用式 (9.56) 和式 (9.57)，胡克定律可写成：

$$\sigma_{ij} = 2\mu \left(\epsilon_{ij} + \frac{\nu}{1-2\nu} \delta_{ij} \epsilon_{kk} \right) \quad (9.58)$$

或者反过来也可以表达为：

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2\mu} \left(\sigma_{ij} - \frac{\nu}{1+\nu} \delta_{ij} \sigma_{kk} \right) \quad (9.59)$$

通过常数 μ 和 ν 也可以把平衡方程写成更为紧凑的形式：

$$\epsilon_{ikp} \epsilon_{jmq} \sigma_{pq, km} - \frac{\nu}{1+\nu} (\delta_{ij} \sigma_{pp, kk} - \sigma_{pp, ij}) = 0 \quad (9.60)$$

根据应变能量密度函数 W 必须大于零 (positive definiteness) 的要求，可以推知关于弹性常数取值的一些通用约束条件，即：

$$C_{44} > 0 \quad C_{11} > |C_{12}| \quad C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (9.61)$$

由这些条件还可以推出：

$$\lambda > 0 \text{ 和 } -1 < \nu < \frac{1}{2} \quad (9.62)$$

9.2.6 弹性能

作用于小体积元表面和内部的牵引力 (tractions) 和体力 (body forces) 将使其产生一个位移增量 δu ；若假设为准静态情况，亦即作用力达到平衡，则对小体积元所做的功由下式给出：

$$\delta W = \oint_S \sigma_{ij} \delta u_j dS_i + \iiint_V P_i \delta u_i dV \quad (9.63)$$

式中, \mathbf{P} 表示体力; S 为闭合体积 V 的表面 (Steeds, 1973; Bacon 等人, 1979a; Mura, 1987)。利用下式高斯散度定理可以把面积分变换为体积分:

$$\iiint_V A_{ij,k} dV = \iint_S A_{ij} dS_k \quad (9.64)$$

式中, A_{ij} 表示任意阶 (这里阶数为 2) 的张量场。由此, 式 (9.63) 可以改写为:

$$\delta W = \iiint_V (P_i \delta u_i + \sigma_{ij,j} \delta u_j + \sigma_{ij} \delta u_{j,i}) dV \quad (9.65)$$

采用式 (9.26) 给出的静态平衡条件, 则有:

$$\delta W = \iiint_V \sigma_{ij} \delta u_{j,i} dV \quad (9.66)$$

这一公式表明, 刚体转动对弹性功没有贡献。这可以理解为: 由于应力张量的对称性 $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$, 以及位移梯度张量中用于描述刚体转动部分的反对称性 $w_{ij} = -w_{ji}$, 使得相应于这些量乘积的代数和相互抵消。若考虑无限小体积元, 则单位体积的功可以写为:

$$\delta W = \sigma_{ij} \delta \epsilon_{ij} \quad (9.67)$$

利用应力和应变之间严格的线性关系并考虑到胡克定律, 可以推出弹性势能, 亦即单位体积的弹性应变能为:

$$W = \frac{1}{2} \sigma_{ij} \epsilon_{ij} = \frac{1}{2} C_{ijkl} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} \quad (9.68)$$

9.2.7 弹性理论中的格林 (Green) 张量函数

格林函数是求解偏微分方程非常有用的工具。而且, 也可以用于常微分方程的求解。对此, 将通过下面的例子给予简要说明。设微分方程为:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \omega^2 x = f(t) \text{ 且有 } x_0 = x'_0 = 0 \quad (9.69)$$

上式描述了在给定力函数 $f(t)$ 作用下的弹簧振子的振动。这里的力函数可以分解为单脉冲 (离散的脉冲) 组成的一个完整序列, 即:

$$f(t) = \int_0^\infty f(t') \delta(t' - t) dt' \quad (9.70)$$

式中, $\delta(t'-t)$ 是狄拉克 (Dirac) δ 函数, 它表示在 t' 附近一个无限窄的函数, 其积分值为 1。接下来就是求解式 (9.69)。但要注意用 $\delta(t'-t)$ 函数代替原来的力函数 $f(t)$; 也就是说, 我们由此得到一个在 t' 时系统对单位脉冲的响应 $G(t, t')$ 。从而, 式 (9.69) 可改写为:

$$\frac{d^2 G(t, t')}{dt^2} + \omega^2 G(t, t') = \delta(t' - t) \quad (9.71)$$

最后, 把许多这样的单位脉冲的响应加起来就可以得到原微分方程的一个解:

$$x(t) = \int_0^\infty G(t, t') f(t') dt' \quad (9.72)$$

这个例子表明, 利用格林函数并通过求解在右边有一个 δ 函数的系统方程, 可给出非齐次微方程的解。

在位错理论中, 与时间无关的格林张量函数 $G_{ij}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ 常用来求解弹性微分方程 [见式 (9.35)] 积分。张量场 $G_{ij}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ 表示在 \mathbf{x}' 处具有对沿平行于 $x e_j$ 方向的 δ 型单位点力的响应时, 其在 \mathbf{x} 处沿 $x e_i$ 方向所产生的位移。这种方法适用于具有均匀弹性性质的无限大物体处于静态平衡时的研究处理。在现在讨论的情况下, 格林张量满足平移不变性、中心对称性和可逆性等要求 (Bacon 等人, 1979):

$$G_{ij}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = G_{ij}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') = G_{ji}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') = G_{ji}(\mathbf{x}' - \mathbf{x}) \quad (9.73)$$

对其导数也可得到类似的关系:

$$G_{ij,k}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') = -G_{j,i,k}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') = G_{j,i,k}(\mathbf{x}' - \mathbf{x}) \quad (9.74)$$

式中, 下标上的撇表示关于 \mathbf{x}' 的导数; 不带撇的下标表示对 \mathbf{x} 的导数。同样的表示也可应用于二阶导数:

$$G_{ij,kl}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') = -G_{j,i,kl}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') = G_{j,i,kl}(\mathbf{x}' - \mathbf{x}) \quad (9.75)$$

如果位错运动是匀速的, 与时间无关的格林张量也可用于位错动力学描述。在非匀速运动的情况下, 必须采用含时间的格林张量 (Barnett, 1996)。对于在位错理论中所使用的格林张量场及其导数, 在一般的各向异性情况下, 必须借助数值方法进行计算。可

是, 在各向同性极限情况下, 可以通过解析解给出 (de Wit, 1960; Hirth and Lothe, 1982; Indenbom and Lothe, 1992; Rönnpagel, 1996):

$$G_{ij}(\mathbf{x}-\mathbf{x}') = \frac{1}{16\pi\mu(1-\nu)} \frac{1}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} \left[(3-4\nu)\delta_{ij} + \frac{(x_i-x'_i)(x_j-x'_j)}{(\mathbf{x}-\mathbf{x}')^2} \right] \quad (9.76)$$

正如下面将要看到的, 在求解位错场方程时, 不仅用到格林张量函数而且还包括它的偏导数。对于一般的各向异性情况, 式 (9.76) 的 N 阶导数由下式给出:

$$\begin{aligned} G_{ij,i_1 i_2 \dots i_N}(\mathbf{x}-\mathbf{x}') &= \frac{1}{8\pi^2} \oint_{|z|=1} (\mathbf{z}\mathbf{z})_{ij}^{-1} \delta_{i_1 i_2 \dots i_N} [\mathbf{z}(\mathbf{x}-\mathbf{x}')] dS \\ &= \frac{1}{8\pi^2} \frac{1}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|^{N+1}} \oint_{|z|=1} (\mathbf{z})_{ij}^{-1} z_{i_1} z_{i_2} \dots z_{i_N} \delta^{(N)}(\mathbf{z}\mathbf{T}) dS \end{aligned} \quad (9.77)$$

式中, \mathbf{T} 由 $\mathbf{x}-\mathbf{x}' = \mathbf{T}|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|$ 定义; \mathbf{z} 表示在平面 $\mathbf{T}\mathbf{z}=0$ 上的积分变量; 被积函数中的二阶对称矩阵 $(\mathbf{z}\mathbf{z})_{ij}^{-1}$ 是克里斯托费尔 (Christoffel) 劲度矩阵 $(\mathbf{z}\mathbf{z})_{ij}$ 的逆矩阵 (Barnett 等人, 1972)。用通用形式 $(\mathbf{a}\mathbf{b})_v$ 定义这一算符则有:

$$(\mathbf{a}\mathbf{b}) = a_i C_{ijkl} b_l \quad (9.78)$$

用一般形式 $(\mathbf{a}\mathbf{a})_v^{-1}$ 表示对称劲度矩阵的逆矩阵, 则有:

$$(\mathbf{a}\mathbf{a})_{ij}^{-1} = \frac{\epsilon_{um} \epsilon_{rv} (\mathbf{nn})_{mv} (\mathbf{nn})_{ur}}{2\epsilon_{pqn} (\mathbf{nn})_{ip} (\mathbf{nn})_{jq} (\mathbf{nn})_{nn}} \quad (9.79)$$

关于格林张量函数更详细的推导将在 9.3.4 和 9.3.5 两节中讨论, 届时将以布朗 (Brown) 定理为基础, 推导位错段的三维场方程。

根据上述关系式及 $G_{ij}(\mathbf{x}-\mathbf{x}')$ 的定义, 由于点力 \mathbf{F} 的作用而产生的位移可以表示为:

$$u_i(\mathbf{x}) = G_{ij}(\mathbf{x}-\mathbf{x}') F_j \quad (9.80)$$

从而, 其一阶导数可写为:

$$u_{i,m}(\mathbf{x}) = G_{ij,m}(\mathbf{x}-\mathbf{x}') F_j \quad (9.81)$$

由胡克定律和对称关系式 (9.31)、式 (9.34), 总应力可以写为:

$$\sigma_{kp} = C_{kpim} u_{i,m} = C_{kpim} G_{ij,m}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') F_j \quad (9.82)$$

利用静态平衡条件，推得关于格林张量的主导方程为：

$$C_{kpim} G_{ij,mp}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') + \delta_{ij} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') = 0 \quad (9.83)$$

以格林函数表示的位移的通解可写成：

$$u_j(\mathbf{x}) = \iiint_V G_{ji}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') f_i(\mathbf{x}') dV' + \iint_S C_{kpim} u_{i,m}(\mathbf{x}') G_{kj,p}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') dS'_p \quad (9.84)$$

式中， $f_i(\mathbf{x}')$ 是体力密度。一般来说，式 (9.80) ~ 式 (9.84) 不局限于位错问题，对于各向异性线弹性介质均是有效的。

存在位错时的位移特解，可以通过附加适当的位移边界条件而求出。根据定义，如果对于任一闭合回路 C 下列方程均适用，则 L 就是一个位错，见图 9-1。

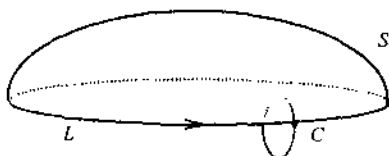


图 9.1 确定伯格 (Burgers) 矢量 [即式 (9.85)]

的闭合位错环 L 和积分回路 C

[其中 S 是以位错线 L 为边界的任一表面 (Volterra,

1907; Mura, 1963; Bacon 等人, 1979)]

$$\oint_C u_{j,k}(\mathbf{x}) dx_k = \begin{cases} b_j & (\text{如果 } C \text{ 不可约地包含 } L) \\ 0 & (\text{其他情况}) \end{cases} \quad (9.85)$$

由于位错由位移边界条件规定着，可以假定体力密度等于零。这样，式 (9.84) 就简化为：

$$u_j(\mathbf{x}) = -C_{kpim} b_k \iint_S G_{ij,m}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') dS'_p \quad (9.86)$$

这个方程被称为沃尔泰拉 (Volterra) 位移公式 (1907 年)。表面 S 是以 L 为边界的任一表面。通过式 (9.86) 关于 \mathbf{x} 求导可得到畸变场：

$$u_{j,,}(x) = - C_{k\mu m} b_k \oint_S G_{ij,m'}(x-x') dS'_p \quad (9.87)$$

利用斯托克斯 (Stokes) 定理, 可以将面积分变换为线积分, 对于方程式 (9.87) 而言, 就有:

$$u_{j,,}(x) = - C_{k\mu m} b_k \oint_L G_{ij,m}(x-x') dx'_q \quad (9.88)$$

这一表达式通常被称为 Mura 方程 (Mura, 1963)。

9.2.8 弹性理论中的艾里 (Airy) 标量应力函数

在场论中, 通常用标量势的梯度来表示矢量 (Love, 1892; Sokolniroff, 1956; Schmutzer, 1988; Eschenauer and Schnell, 1993; Honerkamp and Römer, 1993)。在某些理论中, 这些标量势具有明确的物理意义, 例如引力理论。在弹性理论中, 也可以使用这样的方法, 这时也许并未赋予其特别的物理意义。有了这种方法, 可以用标量势的空间导数表示应力和位移场。这样给出的应力和位移分别称之为应力函数和位移函数 (Eschenauer and Schnell, 1993)。对于二维弹性问题, 下面以势的导数表示的应力表达式是艾里 (G. B. Airy) 于 1862 年提出的, 并因而称之为艾里应力函数:

$$\sigma_{11} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_2^2} \quad \sigma_{22} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_1^2} \quad \sigma_{12} = - \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_2 \partial x_1} \quad (9.89)$$

为解决三维问题, 经常使用下面的表达式 (注意与上式的区别):

$$\sigma_{11} = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_1^2} \quad \sigma_{22} = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_2^2} \quad \sigma_{12} = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_2 \partial x_1} \quad (9.90)$$

式 (9.89) 可以变换成为笛卡尔张量。正如前几节所强调的, 对于应力和应变场而言, 如果它们是用于描述弹性体的允许状态, 则必须满足平衡及相容性方程。这一条件暗示, 对应力函数的选择要附加某种限制或约束。总体上讲, 这些约束条件是根据下列要求确定的, 这就是应力函数是某特定偏微分方程的解。这一规定通过将式 (9.89) 代入平衡方程式 (9.26) 可以容易地得到证明, 假设平面应变条件下不存在体力, 则有:

$$\sigma_{11,1} + \sigma_{12,2} = \frac{\partial^4 \phi}{\partial x_2^2 \partial x_1} + \frac{\partial^3 \phi}{\partial x_1 \partial x_2^2}$$

$$\sigma_{21,1} + \sigma_{22,2} = \frac{\partial^3 \phi}{\partial x_1^3 \partial x_2} + \frac{\partial^3 \phi}{\partial x_2 \partial x_1^2} \quad (9.91)$$

可以看出,在假设体力等于零的条件下,艾里应力函数必然满足平衡方程。如果体力不等于零,但它必定是保守力,亦即可以作为标量势的负梯度给出,这样由式(9.89)就可以整理得到广义的形式。此外,由相容性施加的约束条也应该包括在内。通过胡克定律[即式(9.54)]、相容性方程式(9.28)和艾里应力函数[即式(9.89)],我们可得到平面应变条件下的双调和方程(biharmonic equation):

$$\frac{\partial^4 \phi}{\partial x_1^4} + 2 \frac{\partial^4 \phi}{\partial x_1^2 \partial x_2^2} + \frac{\partial^4 \phi}{\partial x_2^4} = \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \right)^2 \phi = 0 \quad (9.92)$$

除了一些已经研究得比较彻底的情况外,关于双调和方程的解析求解仍是一件极其复杂的工作。因而,该方程的大多数现代求解方法,都是采用复变量(Complex variable)的解析函数作为构造应力函数的基础,然后进行数值求解。

9.3 位错静力学

9.3.1 引言

在前几节,我们介绍了在位错理论中经常使用的线性各向同性和各向异性弹性理论的一些基本原理。在这一节,将推导一些基本的场方程,其中包括与无限位错和有限位错段有关的位移、应力和应变。这些方程构成了对位错动力学进行时间-空间离散化数值模拟的基础。

下面,将位错场方程的建立分成两个步骤进行讨论。第一,给出二维情况下无限位错的场描述,其中对于螺型位错采用反平面应变(anti-plane strain)条件,而对于刃型位错则采用平面应变条件。第二,对于任意的有限位错段,将建立紧凑的张量型三维场方程。

利用上述后一种的场方程,可以将三维位错简化为顺序排列的、分段的直位错段。这一方法使得我们能够对任意三维位错排列相关的静力学和动力学进行计算,避开了用严格解析方法不能对这

种情况进行求解的困难。

为了解各种不同的位错场问题，可以将平衡方程式 (9.26) 以及与相容性方程式 (9.28) 或格林函数法 [即式 (9.84)] 组合使用。前两个方程体系用在所谓的六次近似方法 (sextic approach, stroh 1958) 当中，而后一种方法则常被称为积分形式 (Bacon 等人, 1979a)。在下面的讨论中到底采用其中的哪一种方法，将取决于所需要的场变量和存在的对称性。对于各向同性和一般的各向异性的情况，所有场变量均是给定的。

9.3.2 各向同性线弹性介质中无限位错的二维 (2D) 场方程

(1) 刃型位错

对于位错线无限延伸的刃型位错，其二维场方程可以在综合考虑平面应变条件和平衡方程式 (9.26) 的情况下，通过求解相容性方程式 (9.28) 而得到。所谓平面应变状态是这样一种情况，这时物体中的所有粒子被迫平行于一个任意平面，其位移与平行于该平面法向的坐标无关。对于无限刃型位错，设其伯格矢量平行于 x_1 和切向平行于 x_3 ；可是，这时有一个位移分量亦即平行于位错线的分量 u_3 等于零，剩下的两个位移分量不等于零。而且，它们都与 x_3 无关 (Hirth and Lothe, 1968)，用公式表示，就是：

$$u_1 = f(x_1, x_2) \quad u_2 = g(x_1, x_2) \quad u_3 = 0 \quad \frac{\partial u_1}{\partial x_3} = 0 \quad \frac{\partial u_2}{\partial x_3} = 0 \quad (9.93)$$

与后面在 (2) 中的求导方法相反，在那里螺型位错应力同时由其相对简单的位移场表示，而这种方法对于刃型位错则很难处理。由于直接确定后一种缺陷的位移场十分复杂，所以主张用艾里应力函数 [即式 (9.89) ~ 式 (9.91)] 来描述平面应变状态。通过采用下面的方程进行代换：

$$(\sigma_{11} + \sigma_{22}) = \nabla^2 \phi \quad (9.94)$$

双调和方程式 (9.91) 则变成调和拉普拉氏 (Laplace) 方程。Hirth 和 Lothe (1968 年) 曾给出了调和方程解的详细描述。其中，应力函数 ϕ 的解等于：

$$\phi = -\frac{\mu b x_2}{4\pi(1-\nu)} \ln(x_1^2 + x_2^2) \quad (9.95)$$

利用式 (9.89), 我们可以得到无限刃型位错平行于 x_3 的应力场为:

$$\begin{cases} \sigma_{11} = -\frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{x_2(3x_1^2 + x_2^2)}{(x_1^2 + x_2^2)^2} \\ \sigma_{22} = \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{x_2(x_1^2 - x_2^2)}{(x_1^2 + x_2^2)^2} \\ \sigma_{12} = \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{x_1(x_1^2 - x_2^2)}{(x_1^2 + x_2^2)^2} \\ \sigma_{33} = \nu(\sigma_{11} + \sigma_{22}) = -\frac{\mu b \nu}{\pi(1-\nu)} \frac{x_2}{(x_1^2 + x_2^2)} \end{cases} \quad (9.96)$$

利用胡克定律 [即式 (9.54)], 可以很容易地推出应变场。

(2) 螺型位错

对于具有位错线无限延伸的螺型位错, 其二维场方程可以通过在反平面应变条件下求解平衡方程获得。所谓反平面应变状态, 它们描述的是这样一种情况: 物体中的所有粒子都被迫沿垂直一个任意平面的方向配置, 其位移与这个方向无关。设无限螺型位错的伯格矢量及切向矢量平行于 x_3 ; 这时仅只有一个分量即 u_3 出现在位移场方程中, 这一分量平行于伯格矢量且与 x_3 无关 (Hirth and Lothe, 1968), 即有:

$$u_1 = 0 \quad u_2 = 0 \quad u_3 = f(x_1, x_2) \quad \frac{\partial u_3}{\partial x_3} = 0 \quad (9.97)$$

对于无限、均匀的线弹性体, 各向同性情况下的胡克定律可写成如下形式:

$$\sigma_{ij} = \lambda \epsilon_{kk} \delta_{ij} + 2\mu \epsilon_{ij} \quad (9.98)$$

由于除 u_3 之外的所有位移均等于零, 并且 u_3 与 x_3 无关, 因而物体在反平面应变状态下的膨胀必然等于 0, 亦即 $\epsilon_{kk} = 0$ 。这样, 胡克定律表达式就简化为:

$$\sigma_{ij} = 2\mu \epsilon_{ij} \quad (9.99)$$

把上述方程代入平衡方程, 并假设不存在体力 (即 $\sigma_{v,j} = 0$), 则可推导出:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) = 0 \quad (9.100)$$

对于无限螺型位错，这一表达式将简化为调和方程：

$$\frac{\partial^2 u_3}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 u_3}{\partial x_2^2} = 0 \quad (9.101)$$

考虑到横穿过由位错线矢量决定的闭合回路时，将使位移 u_3 从 0 增加到 b ，我们就可很容易地得到这一方程的解。假设 θ 是关于位错线的偏角，若把 u_3 作为 θ 的函数表示出来，作为一个基本上合理可行的方法，可以采用下列关系：

$$u_3 = b \left(\frac{\theta}{2\pi} \right) \text{ 和 } \theta = \arctg \left(\frac{x_2}{x_1} \right) \quad (9.102)$$

事实上，上式是调和方程的一个解。求 u_3 关于 x_1 和 x_2 的导数并代入到式 (9.99)，由此可以得到无限螺型位错（当其线矢量与 x_1 相切时）的应力场：

$$\begin{aligned} \sigma_{13} = \sigma_{31} &= -\frac{\mu b}{2\pi} \frac{x_2}{x_1^2 + x_2^2} \\ \sigma_{23} = \sigma_{32} &= -\frac{\mu b}{2\pi} \frac{x_1}{x_1^2 + x_2^2} \end{aligned} \quad (9.103)$$

9.3.3 各向异性线弹性介质中无限位错的二维 (2D) 场方程

(1) 简介

在各向异性情况下，关于应力场方程的明确的解析表达式可以采用六次方法。这种方法是基于相容性方程式 (9.28) 求解平衡方程式 (9.26)，关于这一数学过程的详细描述已由下列作者给出：Stroh (1958)，Steeds (1973)，Bacon, Baruett and Scattergood (1974a)，Mura (1987)，Indenborn and Lothe (1992)。

在这种本征值问题中，其最基本的任务就是求出六次方程的根。对于某些高度对称的情况，亦即位错线或者平行或者垂直于二重轴或六重轴，可得到相对简单的解析解。Steeds (1973 年) 曾就实际晶体详细讨论了各种可能的解。本节将对最简单的二重对称的情况，讨论其场方程的通解。

(2) 刃型位错

为讨论方便, 这里定义一个坐标系, 使得位错上的点均在 x_3 的负方向上。假定在垂直于位错线 ($-x_3$) 的所有轴中, 有一个轴平行于某个二重轴, 采用由方程式 (9.38) 给出的矩阵表示, 在位错坐标系中, 其刚度张量可以写成:

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \quad (9.104)$$

为了进一步计算的方便, 可以引入一些缩写形式, 即:

$$\bar{C} = (C_{11} C_{12})^{1/2} \quad \lambda = \left(\frac{C_{11}}{C_{22}} \right)^{1/4} \quad \phi = \frac{1}{2} \arccos \left(\frac{C_{12}^2 + 2C_{12}C_{66} - \bar{C}_{11}^2}{2\bar{C}_{11}C_{66}} \right) \quad (9.105)$$

所以, 其解受到下列条件的限制:

$$2C_{66} + C_{12} - \bar{C}_{11} > 0 \quad (9.106)$$

这样 ϕ 给出实数值。最后, 为方便使用可定义下列各式:

$$\begin{aligned} q^2 &= x_1^2 + 2x_1x_2\lambda\cos\phi + x_2^2\lambda^2 \\ t^2 &= x_1^2 - 2x_1x_2\lambda\cos\phi + x_2^2\lambda^2 \end{aligned} \quad (9.107)$$

利用上述约束条件, 位移及应力场方程可紧凑地写为:

$$\begin{aligned} u_1 &= -\frac{b_1}{4\pi} \left[\arctg \left(\frac{2x_1x_2\lambda\sin\phi}{x_1^2 - (\lambda x_2)^2} \right) + \frac{\bar{C}_{11}^2 - C_{12}^2}{2\bar{C}_{11}^2 \sin(2\phi)} \ln \left(\frac{q}{t} \right) \right] - \frac{b_2}{4\pi\lambda C_{11} \sin(2\phi)} \\ &\quad \left[(\bar{C}_{11} - C_{12}) \cos\phi \ln(qt) - (\bar{C}_{11} + C_{12}) \sin\phi \arctg \left(\frac{x_1^2 \sin(2\phi)}{(\lambda x_2)^2 - x_1^2 \cos(2\phi)} \right) \right] \end{aligned} \quad (9.108)$$

$$\begin{aligned} u_2 &= \frac{\lambda b_1}{4\pi C_{11} \sin(2\phi)} \left[(\bar{C}_{11} - C_{12}) \cos\phi \ln(qt) - (\bar{C}_{11} + C_{12}) \sin\phi \arctg \left(\frac{x_1^2 \sin(2\phi)}{(\lambda x_2)^2 - x_1^2 \cos(2\phi)} \right) \right] \\ &\quad - \frac{b_2}{4\pi} \left[\arctg \left(\frac{2x_1x_2\lambda\sin\phi}{x_1^2 - (\lambda x_2)^2} \right) - \frac{\bar{C}_{11}^2 - C_{12}^2}{2\bar{C}_{11}^2 \sin(2\phi)} \ln \left(\frac{q}{t} \right) \right] \end{aligned} \quad (9.109)$$

若把劲度张量部分的变换为 4 阶张量形式, 则无限刃型位错的应力场方程可以用张量表示紧凑地写为:

$$\begin{aligned}\sigma_y = & -\frac{b_1 \lambda (C_{12} - \bar{C}_{11})}{4\pi(qt)^2 \bar{C}_{11} C_{66} \sin\phi} \{ C_{ij11} [(\bar{C}_{11} + C_{12} + C_{66}) x_1^2 x_2 + \lambda^2 C_{66} x_2^3] \\ & - C_{ij12} (C_{12} + \bar{C}_{11}) x_1 (x_1^2 - (\lambda x_2)^2) - \frac{C_{ij22}}{C_{22}} [(C_{12}^2 + \bar{C}_{11} C_{12} + 2C_{12} C_{66} \\ & + \bar{C}_{11} C_{66}) x_1^2 x_2 - \bar{C}_{11} C_{66} \lambda^2 x_2^3] \} + \frac{b_2 \lambda (C_{12} - \bar{C}_{11})}{4\pi(qt)^2 \bar{C}_{11} C_{66} \sin\phi} \\ & \{ C_{ij22} [(\bar{C}_{11} + C_{12} + C_{66}) (\lambda x_2)^2 x_1 + C_{66} x_1^3] - C_{ij12} (C_{12} + \bar{C}_{11}) x_2 \\ & (x_1^2 - (\lambda x_2)^2) - \frac{C_{ij11}}{C_{11}} [(C_{12}^2 + \bar{C}_{11} C_{12} + 2C_{12} C_{66} \\ & + \bar{C}_{11} C_{66}) (\lambda x_2)^2 x_1 - \bar{C}_{11} C_{66} x_1^3] \} \quad (9.110)\end{aligned}$$

(3) 螺型位错

对于无限螺型位错, 其相应的位移场表达式为:

$$u_3 = \frac{b_3}{2\pi} \operatorname{arctg} \left[\frac{(C_{44} C_{55} - C_{45}^2)^{1/2} x_2}{C_{44} x_1 - C_{45} x_2} \right] \quad (9.111)$$

以及相应的应力场表达式为:

$$\begin{aligned}\sigma_{13} = & -\frac{b_3}{2\pi} (C_{44} C_{55} - C_{45}^2)^{1/2} \left(\frac{C_{45} x_1 - C_{55} x_2}{C_{44} x_1^2 - 2C_{45} x_1 x_2 + C_{55} x_2^2} \right) \\ \sigma_{23} = & -\frac{b_3}{2\pi} (C_{44} C_{55} - C_{45}^2)^{1/2} \left(\frac{C_{44} x_1 - C_{45} x_2}{C_{44} x_1^2 - 2C_{45} x_1 x_2 + C_{55} x_2^2} \right) \quad (9.112)\end{aligned}$$

9.3.4 各向同性线弹性介质中位错段的三维 (3D) 场方程

通过对低对称性位错排列相关的位移、应变及应力场的解析计算, 得出的是一些非常复杂的表达式。因此, 对于复合位错结构, 要进行严格地解析处理显然是不可能的。

然而, 对于任意位错排列的计算, 通常较简单直接的办法就是把实际位错排列近似为一系列分段的直线段, 这些直线段比起整个位错要短得多。

对按一定方式排列的所有各个段的贡献求和就可以计算出区域场参量值。这种求和之所以可行, 其原因在于, 计算位错场的

Mura 表达式 [即式 (9.8)] 中出现的线积分可变换为对应每个位错线段的 (类) 矢量 (Hirth and Lothe, 1982; Mura, 1987)。所以, 对每个位错段得到的所有张量参量均可以变换到一个普通坐标系。

由于位错线在晶体的其他完美 (无缺陷) 区域并不一定终止, 很显然, 位错线的这种分割, 只有在这些位错段是相互连接的或在考虑像力 (image force) 时终止于自由表面等情况下才是允许的。

而且, 还有一个基本问题没有解决, 这就是对出现的关于孤立位错的连接在物理上应如何解释。图 9.2 给出了一个简明的解释, 该图表明, 对于一个无论怎样弯曲的位错线, 总可以通过组合具有相同的伯格斯矢量的位错环来近似, 显然其位错线的矢量在变化。同时, 使这些环的平行部分排成一直线组成连续位错线, 而让反平行部分以使其互相抵消的方式排列。这一构想还证明, 分段位错不能在其另外的完美晶体区域终止。在那些由平行位错段组成的位错的端点, 这些基本位错环不能简单地消失而应该在晶体中继续。这意味着, 如果在那些端点引入几何截止则会产生一个误差, 而这个误差就等于剩余半无限环对应力的贡献。当分段的位错环近似于闭合时, 这个误差将会消失。关于上述构想较细的讨论请参见下列研究者的著述: Brown (1967), Bacon, Barnett and Scattergood (1979 a)。

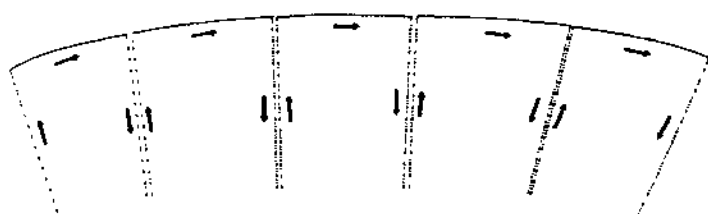


图 9.2 通过改变位错线矢量 (箭头所示)
(利用具有相同伯格斯矢量的位错线, 组合成位错环,
用于近似一个弯曲的位错)

由此可见, 处理三维位错的基本程序就是, 把三维位错离散化为一组分段的直线段, 并进而计算由所有这些位错段产生的场参

量值。关于这方面的研究工作主要由下列作者完成: de Wit (1960), Brown (1967), Indenbom and Orlov (1967), Asaro and Barnett (1974), Bacon, Barnett, Scattergood (1979a), Hirth and Lothe (1982), Mura (1987), Devincre (1995), and Mohles and Rönnpapel (1996)。对于相应的应变和应力张量的推导, 这些作者有的采用 Stroh 六次理论, 有的采用格林张量函数方法的积分理论。

作为描述分段直位错段三维方程的出发点, 沿着 Hirth 和 Lothe (1982 年) 给出的推导过程进行讨论是方便的。在正交坐标 x_1, x_2, x_3 表象中, 首先被导出的是应力。矢量 \mathbf{R} 表示固定在位错线上的坐标点之间隔, 亦即 $\mathbf{r}' = (x'_1, x'_2, x'_3)$ 和待定场坐标 $\mathbf{r} = (x_1, x_2, x_3)$ 之间的距离, 从而有:

$$\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$$

$$R = \sqrt{(x_1 - x'_1)^2 + (x_2 - x'_2)^2 + (x_3 - x'_3)^2} \quad (9.113)$$

假定位错线矢量平行于 x_3 。为明确起见, 令位错线通过原点, 使得 $x'_1 = 0$ 和 $x'_2 = 0$ 。由此, 上式简化为:

$$R = \sqrt{(x_1)^2 + (x_2)^2 + (x_3 - x'_3)^2} \quad (9.114)$$

综合考虑关于应力的表达式, 包括把式 (9.29) 或式 (9.37) 变成各向同性极限方程式 (9.58), 以及各向同性情况下的格林函数 [即式 (9.76)] 和由斯托克斯定理给出的位移梯度公式 [即式 (9.88)], 我们可以得到关于应力的一个线积分表达式:

$$\begin{aligned} \sigma_{11} &= \frac{\mu}{4\pi(1-\nu)} \int b_m \epsilon_{m12} \left(\frac{\partial^3 R}{\partial x_1 \partial x_1^2} - \frac{\partial}{\partial x_1} \nabla^2 R \right) dx'_3 \\ &= \frac{\mu}{4\pi(1-\nu)} \int \left[b_1 \left(-\frac{\partial^3 R}{\partial x_2 \partial x_1^2} + \frac{\partial}{\partial x_2} \nabla^2 R \right) \right. \\ &\quad \left. + b_2 \left(\frac{\partial^3 R}{\partial x_3^2} + \frac{\partial}{\partial x_1} \nabla^2 R \right) \right] dx'_3 \end{aligned} \quad (9.115)$$

式中, μ 是体剪切模量; ν 为泊松比; $\mathbf{b}^T = (b_1, b_2, b_3)$ 是伯格斯矢量; ϵ_{ijk} 为总的反对称莱维-齐维塔 (Levi-Civita) 算符, 如果下标是循环顺序排列, 则其分量定义为 1, 如果是逆循环顺序则

为 -1, 如果有两个下标相同则为 0。应该指出, 偏导数 $\partial / \partial x_i$ 等于 $-\partial / \partial x'_i$ 。上述表达式更详细地推导是由 Hirth 和 Lothe (1982 年) 给出的。

省略那些与 x'_3 无关的项, 式 (9.115) 中的线积分可以按照下式解出:

$$\begin{aligned} \int \frac{\partial}{\partial x_2} \nabla^2 R dx'_3 &= \int \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{2}{R} dx'_3 = - \int \frac{2x_2}{R^3} dx'_3 \\ &= - \frac{2x_2(x'_3 - x_3)}{(x_1^2 + x_2^2)R} = - \frac{2x_2(x'_3 - x_3)}{R[R^2 - (x'_3 - x_3)^2]} \quad (9.116) \end{aligned}$$

依照这种方法, 我们得到所有应力分量 ($x'_1=0$, $x'_2=0$) 的表达式为:

$$\begin{aligned} \sigma'_{11} &= b_1 \frac{x_2}{R(R+\lambda)} \left[1 + \frac{x_1^2}{R^2} + \frac{x_1^2}{R(R+\lambda)} \right] \\ &\quad + b_2 \frac{x_1}{R(R+\lambda)} \left[1 - \frac{x_1^2}{R^2} + \frac{x_1^2}{R(R+\lambda)} \right] \quad (9.117) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sigma'_{22} &= -b_1 \frac{x_2}{R(R+\lambda)} \left[1 - \frac{x_2^2}{R^2} - \frac{x_2^2}{R(R+\lambda)} \right] \\ &\quad - b_2 \frac{x_1}{R(R+\lambda)} \left[1 + \frac{x_2^2}{R^2} + \frac{x_2^2}{R(R+\lambda)} \right] \quad (9.118) \end{aligned}$$

$$\sigma'_{33} = b_1 \left[\frac{2\mu x_2}{(R+\lambda)} + \frac{x_2 \lambda}{R^3} \right] + b_2 \left[-\frac{2\mu x_1}{(R+\lambda)} - \frac{x_1 \lambda}{R^3} \right] \quad (9.119)$$

$$\begin{aligned} \sigma'_{12} &= -b_1 \frac{x_1}{R(R+\lambda)} \left[1 - \frac{x_2^2}{R^2} - \frac{x_2^2}{R(R+\lambda)} \right] \\ &\quad + b_2 \frac{x_2}{R(R+\lambda)} \left[1 - \frac{x_1^2}{R^2} - \frac{x_1^2}{R(R+\lambda)} \right] \quad (9.120) \end{aligned}$$

$$\sigma'_{13} = -b_1 \frac{x_1 x_2}{R^3} + b_2 \left(-\frac{\nu}{R} + \frac{x_1^2}{R^3} \right) + b_3 \frac{x_2(1-\nu)}{R(R+\lambda)} \quad (9.121)$$

$$\sigma'_{23} = b_1 \left(\frac{\nu}{R} - \frac{x_2^2}{R^3} \right) - b_2 \frac{x_1 x_2}{R^3} - b_3 \frac{x_1(1-\nu)}{R(R+\lambda)} \quad (9.122)$$

式中, $\sigma'_{ij} = \sigma_{ij} 4\pi(1-\nu)/\mu$, $\lambda = x'_3 - x_3$ 。因而, 处于 x'_3 (A) 和 x'_3 (B) 之间的直位错段在 r 处所产生的应力就等于:

$$\sigma_{ij}^{A \rightarrow B}(r) = [\sigma_{ij}(r)]_{r=B} - [\sigma_{ij}(r)]_{r=A} \quad (9.123)$$

上述所列方程因其依赖于所选用的坐标系而使其适用性受到限制。而且, 这些方程仅只在直位错段穿过原点时才成立。因此, 在下面的讨论中它们常被转换成并矢的形式, 这对数值计算来讲会方便一些。

根据 de Wit (1960) 和 Devincere (1995) 的建议, 讨论的出发点是对一个无边界、各向同性、均匀的线弹性介质给出其无限直位错线在点 r 处的应力场表达式, 即:

$$\sigma_{ij}(r) = \frac{\mu b_n}{8\pi} \left[q_{,mnq} (\epsilon_{jmn} t_i + \epsilon_{mnn} t_j) + \frac{2}{(1-\nu)} \epsilon_{kmn} (q_{,mnj} - q_{,mqn} \delta_{ij}) t_k \right] \quad (9.124)$$

式中, t 为相切于位错线的单位矢量; b 是伯格斯矢量; q 为沿位错线的不定线积分 (de Wit, 1967); 逗号后面的符号代表对空间坐标求导^①。有了 q 的空间导数并引入张量算符:

$$[abc]_y = \frac{1}{2} [(a \times b)_i c_j + (a \times b)_j c_i] \quad (9.125)$$

我们就可以得到应力场 (Devincere, 1995) 为:

$$\begin{aligned} \sigma_b(r) = \frac{\mu}{\pi Y^2} \left\{ [bYt]_y - \frac{1}{(1-\nu)} [btY]_y \right. \\ \left. - \frac{(b, Y, t)}{2(1-\nu)} \left[\delta_{ij} + t_i t_j + \frac{2}{Y^2} (\rho_i Y_j + \rho_j Y_i + \frac{L}{|R|} Y_i Y_j) \right] \right\} \end{aligned} \quad (9.126)$$

式中, (b, Y, t) 是所含矢量的混合积。在上述场方程中出现的矢量和标量分别为:

$$\begin{aligned} R = r - r' \quad L = R \cdot t \quad \rho = R - Lt \\ Y = R + |R| t = (L + |R|) t + \rho \end{aligned} \quad (9.127)$$

式中, R 表示位错段中心点 r' 和所考察的场点 r 之间的距离; ρ 是指 R 垂直于 t 时的那一份 R 。这些矢量和标量均在图 9.3 中标出。从而, 处在 A 和 B 之间的位错段应力可由下式计算:

$$\sigma_{ij}^{A \rightarrow B}(r) = [\sigma_{ij}(r)]_{r=B} - [\sigma_{ij}(r)]_{r=A} \quad (9.128)$$

① de Wit (1967) 和 Devincere (1995) 曾讨论过导数 $q_{,ijk}$ 的冗长而复杂的计算。

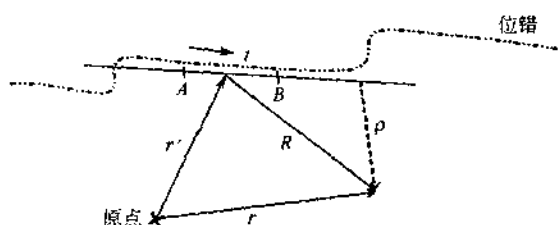


图 9.3 推导无限直位错场方程式 (9.126)
的矢量几何示意图

9.3.5 各向异性线弹性介质中位错段的三维 (3D) 场方程

在本节的讨论中, 位错段处于位错芯 (其内截止距离约等于 $|b|$, 这里 b 为伯格斯矢量) 以外, 可作为被镶嵌在其他均匀的、各向异性的线弹性介质中的线缺陷 (linear defects) 进行描述, 同时这种介质处于静态平衡状态, 在三维空间可以取任意方向。正如在线弹性情况中的处理, 每一个位错都是有分段的位错直线段组成, 其直位错段的标度远小于所研究的原始位错线的长度 (位错段标度 $\approx |b|$)。通过对所有位错段的应力贡献求和 (Bacon 等人, 1979a), 可以得到多边形位错环的应力场。因而, 关于描述任意形状三维位错应力场的数学问题就简化为分别对单个位错段确定其三维应力场。

下面我们从无限直位错线组成的任意面位错环的基本定理出发开展有关问题的讨论。图 9.4 所示为包含场点 P 的面位错环 L 。在参考平面上, 确定与单位矢量 t 共面的矢量, 逆时针由该矢量到 t

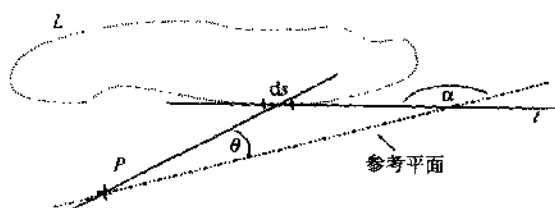


图 9.4 面缺陷在场点 P 产生应力场的几何示意图

所成的角度记为 α ，其中单位矢量 \mathbf{t} 相切于位错环 L 上某一弧元 ds ；同理，在参考面上与 \mathbf{x} 共面的矢量，记该矢量与 \mathbf{x} 逆时针所成角度为 θ ，这时 \mathbf{x} 是由该弧元到场点 P 的矢量 (Brown, 1967; Bacon 等人, 1979b)。则在 P 点的应力场可由下式给出：

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} \oint_L \frac{1}{r^3} \left[\sum_{ij} + \frac{d^2}{d\theta^2} \sum_{ij} \right] \sin(\theta - \alpha) ds \quad (9.129)$$

式中， \sum_{ij} 是角应力因子； r 是所取弧元与场点之间距。这一张量表明，具有相同伯格矢量的无限直位错线所产生应力场，取决于它与环 L 所成角度。应当指出，根据 Brown (1967) 的理论，其位错线是由所考虑的弧元指向场点，也就是说位错线与 \mathbf{x} 相切，而不是与环上的弧元 ds 相切。被称为 Brown 定理的方程式 (9.129)，同时也给出了位移场的情况。这一方程使得对有限位错弧 ds 的求解简化为由 \sum_{ij} 表示的无限直位错场的计算。

由式 (9.129) 的积分可以给出某一直位错段对应力场的贡献，如图 9.5 和式 (9.130) 所示，它是场点到该直位错段之欧几里得距离 d 的函数。式 (9.130) 中的角应力因子及其对角度的导数与两个无限直位错有关，亦即取决于产生应力场的位错段的起点和终点 (见图 9.5)。

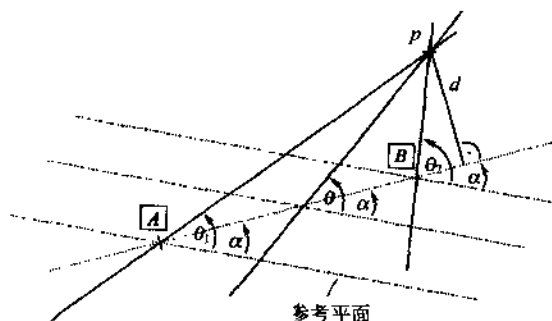


图 9.5 直线位错段 A 到 B 的示意图

$$\sigma_y = \frac{1}{2d} \left[- \sum_y \cos(\theta - \alpha) + \frac{d}{d\theta} \sum_y \sin(\theta - \alpha) \right]_{\theta_1}^{\theta_2} \quad (9.130)$$

由于用来规定位错段的两个辅助位错线是无限的，且在相交于所考察的场点，因而它们给出的是两个位错段而非一个，其中第二个位错段可由第一个位错段通过“点镜像操作”（Point-mirror operation）产生。

以式（9.130）为出发点，Asaro 和 Barnett（1974）两人提出了一个方法，通过这一方法可以将位错段产生的场的三维计算转变为分段的平面问题，并可以采用积分方法（Mura, 1963; Barnett 1972; Bacon 等人, 1979a; Indenbom and Lothe, 1992）或六次近似方法（Eshelby 等人, 1953; Stroh, 1958）实现对每个平面场的计算。前一种方法包含了各向异性弹性的格林函数积分；后一种方法是基于在合适边界条件下求解平衡方程，由此将得到一个含有复数本征值和共轭根的六维久期方程。

在这一讨论中，通过对时间无关的格林张量场 $G_y(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ 的积分将可推导出无限位错产生的应力场。这里 $G_y(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ 表示在 \mathbf{x}' 处平行于 x_i 的 δ 型单位点力在 \mathbf{x} 处产生的沿 x_i 方向的位移。这一方法对于处在平衡状态的无限大均匀弹性体是一种有效的方法。在现在所讨论的情况下，格林张量 [即式（9.73）] 满足平移不变性、可逆性和中心对称等要求。如果位错运动是匀速的，对于位错动力学也可以采用不含时间（即与时间无关）的格林张量。与六次方法相比，积分方法具有两个优点：其一，它可以直接应用于晶体缺陷，而不仅仅是位错；其二，积分求解方法可以推广到各向同性极限的情况，这时齐纳系数（Zener ratio）等于 1，亦即对于泊松比 $C_{1122} / (C_{1111} + C_{1122})$ 取任何值时均有 $C_{2323} = 1/2 (C_{1111} - C_{1122})$ 成立。积分法的主要缺点就是对格林张量要进行繁杂数值积分，这比六次方法中关于本征值问题的求解还要费时^①。按照 Asaro 和 Barnett（1974）给出的方法，首先必须对无限位错系统定义一个

① 尤其在数值积分应用于大的矢量环时，将使得关于位错的计算速度明显降低。

局域坐标系，如图 9.6 所示。设 n 表示包含有无限位错和直位错段的平面的法向矢量，其场点可以用平面内任一对矢量的外积表示；平行于无限位错线的单位矢量 t 可以由垂直 n 的两个单位矢量 e 和 a 表述。其中，用单位矢量 m 表示 t 对角度 θ 的导数（Asaro 等人，1973；Asaro and Barnett, 1974），则有：

$$t = e \cos(\theta) + a \sin(\theta) \quad m = \frac{dt}{d\theta} = -e \sin(\theta) + a \cos(\theta) \quad (9.131)$$

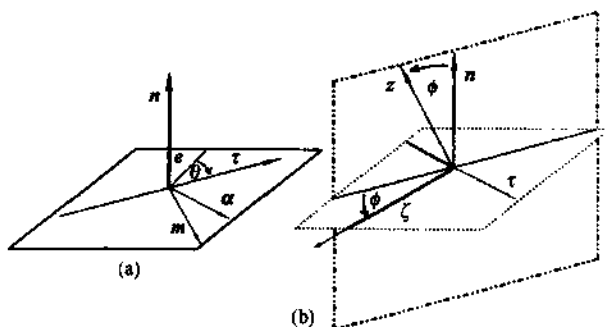


图 9.6 无限位错系统的定义及其关系

(a) 位错坐标系；(b) 积分变量及其与位错坐标系的关系（Asaro and Barnett, 1974）

由于 m 是一个单位矢量且与无限位错线处于同一个平面，所以它可以由 n 和 t 的矢量积求出。对 $G_v(x-x')$ 的单个线积分解进行拉东变换（Radon transform），则可得到紧凑的张量表达式：

$$G_v(x-x') = \frac{1}{8\pi^2} \frac{1}{|x-x'|} \oint_{|z|=1} (zz)_v^{-1} ds \quad (9.132)$$

式中，变量 z 是一个垂直于 t 的单位矢量，如图 9.6 所示，其定义为：

$$z = n \cos(\phi) - m \sin(\phi) \quad (9.133)$$

它垂直于由单位积分等值线 $|z|=1$ 亦即式 (9.132) 确定的平面，因而平行于矢量 t 。式 (9.132) 中二阶对称矩阵被积函数 $(zz)_v^{-1}$ 是 Christoffel 劲度矩阵 $(zz)_v$ 的逆（Barnett 等人，1972）。后一个算符适用于一般的非对称情况 $(ab)_k$ ，并由式 (9.78) 定

义。具有 $(aa)_y^{-1}$ 的对称劲度矩阵的逆矩阵由式 (9.79) 给出。在整个计算过程中使用了爱因斯坦求和约定。利用式 (9.78) 和式 (9.79) 的对称性, 可以省去冗长的积分运算。对于具有立方晶格对称性的介质, 可以采用关于逆劲度矩阵的简化表达式 (Barnett 等人, 1972):

$$(aa)_{11}^{-1} = \frac{e(e+f) - efa_1^2 + (f^2 - 1)(a_2a_3)^2}{(C_{1122} + C_{2323})\Delta} \quad (9.134)$$

$$(aa)_{12}^{-1} = \frac{(a_1a_2)[(f-1)a_3^2 + e]}{(C_{1122} + C_{2323})\Delta} \quad (9.135)$$

$$\Delta = e^2(e+f) + e(f^2 - 1)[(a_1a_2)^2 + (a_1a_3)^2 + (a_2a_3)^2] + (f-1)^2(f+2)(a_1a_2a_3)^2 \quad (9.136)$$

$$e = \frac{C_{2323}}{C_{1122} + C_{2323}} \quad f = \frac{C_{1111} - C_{2323}}{C_{1122} + C_{2323}} \quad (9.137)$$

其余的矩阵元 $(aa)_y^{-1}$ 可由 a 的下标经过循环组合求出。式 (9.78) 和式 (9.79) 给出的两个矩阵具有下列关系:

$$(aa)_y^{-1}(aa)_{jk} = \delta_{jk} \quad (9.138)$$

式中, δ_{jk} 为 Kronecker 符号。弹性常数的四阶张量元素 C_{ijkl} 可由晶体坐标完全地表示。格林张量 [即式 (9.132)] 中的取向相关部分可由下式 Q_y 给出:

$$Q_y = -\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} (\mathbf{z}\mathbf{z})_y^{-1} d\phi \quad (9.139)$$

这样, 式 (9.132) 就可以写成:

$$G_y(\mathbf{x} - \mathbf{x}') = \frac{1}{4\pi |\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} Q_y \quad (9.140)$$

此外, 还需要引入非对称转置矩阵 S_y^T , 其定义为:

$$S_y^T = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} [(\boldsymbol{\zeta}\mathbf{z})(\mathbf{z}\mathbf{z})^{-1}]_y d\phi \quad (9.141)$$

其积分变量 $\boldsymbol{\zeta}$ 是 \mathbf{z} 关于角度的导数 (见图 9.6):

$$\boldsymbol{\zeta} = \frac{d\mathbf{z}}{d\theta} = -n\sin(\phi) - m\cos(\phi) \quad (9.142)$$

与单位矢量 $\boldsymbol{\zeta}$ 和 \mathbf{z} 有关的 Christoffel 劲度矩阵可以由式 (9.78)

确定。

同时, 积分 Q_{ij} 和 S_{ij}^T 并不是相互独立的。因而, 只要 Q_{ij} 已知, 我们就可以不使用式 (9.141) 而由 Q_{ij} 代数地求解矩阵 S_{ij}^T , 反之亦然。Kirchner 和 Lothe (1986) 曾证明:

$$V_i X_i = d_i \quad (9.143)$$

其中:

$$X_i = \epsilon_{dit} [\epsilon_{ij} Q_{jk}^{-1} (nn)^{-1}_{kl} + (nn)^{-1}_{ij} Q_{jk}^{-1} \epsilon_{ij}] \quad (9.144)$$

$$d_i = [(nn)^{-1} \cdot (nn) \cdot Q - Q \cdot (nn) (nn)^{-1}]_{ij} \epsilon_{dit} \quad (9.145)$$

通过解方程式 (9.143), 并利用式 (9.146) 可得到矩阵 S 及其转置矩阵 S^T :

$$(SQ)_{ij} = \epsilon_{ij} V_i, S = (SQ)Q^{-1} \quad (9.146)$$

在本章后面将要给出的例子中, Q_{ij} 大多是由式 (9.139) 的积分求出, 而 S_{ij}^T 由于其被积函数要比 Q_{ij} 的复杂得多, 则经常由式 (9.143) ~ 式 (9.146) 通过代数方法解出。然后, 无限位错的角应力因子就可根据下式进行计算:

$$\sum_{gh} = r C_{ghip} u_{i,p} \quad (9.147)$$

式中, $u_{i,p}$ 为位移梯度张量。

$$\begin{aligned} \sum_{gh} = & -\frac{1}{2\pi} \epsilon_{piw} C_{ghip} C_{murs} b_m t_j (m_s Q_w + n_s \{ - (nn)^{-1}_{ij} S_{ir}^T \\ & - [(nn)^{-1} (nn)]_{ij} Q_r \}) \end{aligned} \quad (9.148)$$

从而, 应力因子对角度的导数为:

$$\frac{d \sum_{gh}}{d\theta} = -\frac{1}{2\pi} \epsilon_{piw} C_{ghip} C_{murs} b_m \left(m_s F_{sr} + t_j \frac{dF_{sr}}{d\theta} \right) \quad (9.149)$$

其中:

$$F_{sr} = m_s Q_r - n_s (nn)^{-1}_{ij} S_{ir}^T - n_s [(nn)^{-1} (nn)]_{ij} Q_r \quad (9.150)$$

$$\begin{aligned} \frac{dF_{sr}}{d\theta} = & m_s \frac{dQ_r}{d\theta} - t_j Q_r - n_s (nn)^{-1}_{ij} \frac{dS_{ir}^T}{d\theta} \\ & + n_s \left\{ [(nn)^{-1} (nt)]_{ij} Q_r - n_s [(nn)^{-1} (nn)]_{ij} \frac{dQ_r}{d\theta} \right\} \end{aligned} \quad (9.151)$$

同理, Q_{ij} 和 S_{ij}^T 关于角度的导数分别由下列式子给出:

$$\frac{dQ_y}{d\theta} = -\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} (zz)_s [(\eta\beta) + (z\eta)]_s (zz)^{-1}_s d\phi \quad (9.152)$$

$$\begin{aligned} \frac{dS_y^T}{d\theta} = & \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \{ [(\beta\zeta) + (\zeta\eta)]_s (zz)^{-1}_s + [(\zeta\zeta)(zz)^{-1}]_s \\ & [(\eta\beta) + (z\eta)]_s (zz)^{-1}_s \} d\phi \end{aligned} \quad (9.153)$$

在被积函数中出现的单位矢量 η 和 β 分别定义为：

$$\eta = t \sin(\phi) = \frac{dz}{d\theta} \quad \beta = t \cos(\phi) = \frac{d\zeta}{d\theta} \quad (9.154)$$

对于闭环或无限长线位错的情况，可以忽略一阶角度导数 $d\Sigma_y/d\theta$ 对应力场的贡献，从而使得式 (9.130) 可简化为：

$$\sigma_y = \frac{1}{2d} \left[\sum_i \cos(\theta - \alpha) \right]_{\theta_1}^{\theta_2} \quad (9.155)$$

对于立方晶系介质，在计算位错场时，可应用下列弹性常数之间的关系式 [即式 (9.31) 和式 (9.34)]：

$$\begin{aligned} C_{2222} = C_{3333} = C_{1111} & \quad C_{1212} = C_{1313} = C_{2323} \\ C_{1122} = C_{1133} = C_{2233} & \quad C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk} = C_{klij} \end{aligned} \quad (9.156)$$

并且其他所有矩阵 (或张量) 元均等于零。

9.4 位错动力学

9.4.1 引言

关于描述晶体位错动力学最早的唯象模型，可以追溯到 1934 年由 Orowan、Potanyi 和 Tagtor 所做的开创性工作，那时他们已经把位错运动理解为固有的缺陷特性。Orowan 曾指出，位错滑移存在于位错经过各个滑移面的运动之中。Potanyi 进一步补充完善了这一观点，他指出位错滑移横过其滑移面而必然发生在应力远小于理论强度预测值的地方，这种理论要求每个晶面应该刚性地滑过另一个晶面。Tagtor 当时研究了今天被称为刃型位错芯的原子位置，他发现各个位置随着位错运动而发生改变。这些早期的研究结果表明，位错拥有高迁移率，至少对密堆积晶体结构是这样的。

在 20 世纪 40 年代，研究者进一步阐明和发展了这些概念和思想，确定了塑性问题中两个相关的标度值，亦即固有晶格对位错运

动的最大阻力,这被称为派尔斯 (Peierls)[●] 应力 σ'' (Peierls, 1940; Nabarro, 1947a), 以及位错能在声速附近的相对论性增长 (relativistic increase) (Eshelby, 1949a; Frank, 1949)。

接着,发表了一批关于各种阻力正比于位错运动速度的研究论文,从而揭示出了位错运动的高耗散特征 (Eshelby, 1949b; Leibfried, 1950; Nabarro, 1951; Rosenfield 等人, 1968)。与此同时,位错运动理论由于考虑了惯性效应 (Granato and Lücke, 1956; Granato 等人, 1964; Gillis and Kratochvil, 1970) 以及热激活 (Seeger, 1954; Friedel, 1956; Leibfried, 1957; Seeger 等人, 1957; Seeger, 1957; Kröner, 1965) 概念的出现而得到了补充和完善。

关于晶体位错动力学和热力学相关基本问题较详细的讨论及其历史背景的评述可参阅下列研究者的著述: Friedel (1956), Cottrell (1964), Hirth and Lothe (1968), Rosenfield, Hahn, Bement, and Jaffee (1968), Kocks, Argon, and Ashby (1975), Ashby, Bullough, Hartley, and Hirth (1980), Schöck (1980), Nadgornyi (1988), Suzuki (1991), and Mughrabi (1993)。

其次,人们对位错开展了大量的基础性研究。这主要表现在,对于每一位错部分,考虑到所有内力和外力,通过时间和空间离散化求解牛顿运动方程,以期找到晶格位错动力学预测的最一般的近似方法。这一想法既可以通过原子尺度上的分子动力学方法,也可以通过微观和介观尺度上的空间离散连续体位错动力学加以实现。

这一节主要讨论连续体位错动力学,进一步给出在采用空间和空间离散形式描述二维和三维位错排列动力学时将会用到的一些基本概念。本节的安排是:首先介绍描述位错动力学的通用三维牛顿方程所涉及到的概念,之后讨论在较简单且更唯象的粘性和粘塑性情况下的二维及三维牛顿方程的建立。

● 在本节下文中, σ 是作为代替 τ 的应力符号; 原来 τ 是作为剪切应力符号而引入的, 但由于剪切应力可通过 $i \neq j$ 时的 σ_{ij} 给出, 故 τ 的符号是不必要的。

9.4.2 牛顿位错动力学

(1) 简介

在本节讨论的一般方法中,把晶体理想化为准谐近似中的正则系综(Kramers, 1940; Schöck, 1980; Römpagel 等人, 1993)。这样处理之后,我们就可以考虑非谐效应的影响,例如弹性常数对温度和压强的依赖性;同时,也可以采用应力应变线性关系处理连续体近似方法中的晶体。从而,对于所研究的处于其位错芯之外的位错,可以近似为镶嵌在均匀、无界及各向异性线弹性介质中的线缺陷(Volterra, 1907; Eshelby 等人, 1953; Mura, 1963; Steeds, 1973; Bacon 等人, 1979a; Hirth and Lothe, 1982; Teodosiu, 1982; Mura, 1987)。

通常把位错看作是速度场的基本载体,而这种由于应变率和自旋因具有梯度所产生的速度场是可以计算得到的。作为线缺陷的位错,它是由一系列一段一段的直位错段组成。考虑到弹性各向异性及晶体对称性,利用 Brown 定理以及 Asaro 和 Barnett (见 9.3.5 节)理论中的积分方法,一般可以给出这些位错段的位移场和应力场。每个位错线的应力场可以通过所有位错段对应力贡献的线性叠加得到。

假设时间 t 和空间坐标 x_i 为自变量,而把空位原子浓度 c 和由位移梯度张量 $u_{i,j}$ 计算出的位移场 u_i 看作是与时间-空间相关的态变量[●]。同时,把各向异性弹性理论的胡克定律和空位化学势作为状态方程。假设每一个位错段都满足局域力学平衡条件,则可将牛顿运动定律和非克第二扩散定律作为结构演化方程。

属于同一位错的各个部分的运动微分方程可以通过线张力耦合起来,这一线张力是按照 Brown 的观点由计算位错段自相互作用力而得到的。通过考虑在攀移位错段中发射或吸收点缺陷而引起的渗透压强,可引入非守恒位错运动的化学反驱动力(back-driving

● 各阶张量均用粗黑体符号或指标表示;偏导数用逗号隔开来缩写,例如 $u_{i,j} = \partial u_i / \partial x_j$ 。

force)。

温度作为态变量，它与时间有关而与空间坐标无关。这就是说，在每个应变增加的过程中，整个模拟（区域）盒子的温度保持不变。这一方法表明了这样一个事实，亦即晶体可看作一个正则系综，其每一个位错段都被埋入一个无限大的热库之中（Rönnpapel 等人，1993）。假设摩擦热的耗散比位错滑移速度快得多。显然，这一假设是恰当的，因为散热率由费米能级的电子速度决定而滑移速度仅具有低于声速的大小。根据 Leibfried (1957) 和 Rönnpapel 等人 (1993) 的想法，通过随机朗之万 (Langevin) 力使得在运动方程中包含了温度这一因素。

在早些时候的经典研究中，还进一步考虑了其他一些力的作用，例如声子阻力 (phonon drag)、电子阻力以及位错间的弹性皮奇-凯勒尔 (Peach-Koehler) 相互作用 (Rosenfield 等人，1968; Simmons 等人，1970; Nadgornyi, 1988; Nabarro, 1989; Suzuki, 1991)。

这种离散方法可以被认为是一个混合模型，因为这一方法同时考虑了由非守恒位错运动产生的位错动力学以及点缺陷动力学 (kinetics)。概括地说，在这一框架下进行模拟，需要采用有限差分或有限元算法，对由单个位错线偏微分方程随机耦合得到的方程组进行时间和空间上的离散化求解。这里的单个位错线方程是非线性二阶偏微分方程。

(2) 位错分割

① 原理 每一个位错线可以近似为在三维上相互连接的、一段一段的直位错段的序列 (Yoffe, 1960; Hokanson, 1963; Li, 1965)。由于位错不可能在晶体中其他的一些无缺陷完善区域终止，所以位错只有在下列情况下是允许的：第一，如果位错段组成一个闭合环或者位错段排列一个半无限的位错条；第二，假定考虑镜像力，它可以终止于自由面；第三，位错可以终止于反应产物、晶粒边界或其他一些晶格缺陷，因为这些情况下的应力保持平衡。这就是说，在一般的三维情况下，每一个位错线是由 j 个顺序排列的位

错段组成，而这 j 个位错段需要 $j+1$ 个矢量来描述。

Bacon、Barnett 和 Scattergood (1979a) 曾精确地证明了把位错分解为各个位错段这一概念的合理性。他们指出，曲线组成的位错线，可以通过具有相同伯格矢量而分段切向矢量不同的角位错环之间平滑无缝的连接组合来近似。在这些环中，平行的部分排列成连续位错线，而环中的反平行部分以使其相互抵消的方式进行排列（见图 9.2）。

这种设计方法表明，分段位错不能终止于晶体中的无缺陷部分，因为只有这样，构成位错环的基础，即产生位错的非反平行部分，才能在晶体中继续。由此可见，在位错终止点引入几何截断将导致一个误差，显然这个误差就等于剩余半无限环部分产生的应力场贡献。如果环近似于闭合或考虑镜像力因素，这个误差就可避免（Yoffe, 1960; Hokanson, 1963; Brown, 1967; Indenbom and Lothe, 1992）。

② 位错段取向 目前，晶体晶格中位错段切向矢量的排列方法大家公认的有两种。在由 Kubin、Canova、Condat、Devincre、Pontikis 和 Bréchet (1992) 创立的方法中，对低晶体指数，其各个位错段是平行于势谷（potential valleys）排列，使得位错具有单纯刃型或单纯螺型位错的特性。这种方法描绘的是突变扭结或硬扭结（hard-kink）模型，这时派尔斯（Peierls）力对位错形状的影响超过了位错段自相互作用力；另一种方法是由 Bacon、Kocks、Scattergood (1973)、Hirth (1996)、Mohles 和 Rönnngel (1996) 以及 Raabe (1998a) 提出的。第二种方法认为，位错的每一部分可以任意取向且具有不同类型位错的混合特征。这种方法表述的是光滑扭结（Smooth-kink）模型，该方法意味着派尔斯力对位错形状的影响比自相互作用力小。概而言之，对于共价键型和离子键型晶体，突变扭结模型能给出理论预测与实验观测相符合的结果；而对于金属键型晶体，光滑扭结近似则能给出与实验结果相一致的预测（Nadgorny, 1988; Suzuki, 1991）。

③ 位错段长度 基于线弹性线型近似的离散位错动力学模拟，

一开始并不是内禀标度的，它首先出现在分子动力学方法中。然而，由于一些物理上的原因（这些原因主要来自动力学方面），应该为这种模拟定义一个恰当的长度标度。这些物理理由包括下列一些物理特征尺度，即反应或相互作用、应力起伏、最小无弓形（bow-out）线度、线弹性极限以及分割线度标准等。

所谓反应或相互作用特征尺度，是指在某一时间尺度内不产生反应和相互作用，这个尺度相当于一个模拟步。也就是说，在一个模拟步中，由于没有达到相互作用或反应的概率，位错段之间不可能发生相互转移。对于在特定的运动定律的情况下，例如粘性滑动， $v \propto \tau$ ，半最小位错段间距 $\Delta\lambda_{\text{min}}$ 和局域应力 τ 共同决定着每一计算步所需用的实际时间，即有 $\Delta t^{\text{step}} \propto \Delta\lambda_{\text{min}}/2\tau$ 。采用这种方法可以确定实际所用的时间增量（即时间步长），以便保证一个时间步内在没有相互作用或反应时近邻位错段不发生相互转移。时间增量确定之后，所有位错将按照各自的局域速度运动。

应力起伏也有一个特征限度。它是指作用于某个给定直位错段上的局域力的变化幅度不能超过某个临界值，以保证位错段上近邻部分的速度相差不大。满足这一条件似乎是困难的，至少从连续性的角度看是如此。显然，在一个复合位错排列的场合，一旦摩擦力起作用，要在一个位错段上避免有速度梯度几乎是不可能的。因而，必须把连续体问题转换成离散性问题。在进行模拟时，这可以由下述办法实现：亦即在分别选定的离散速度或应力谱的范围内，保证作用于单个位错段上的应力起伏不产生其速度上的差别。

无弓形临界尺度，是指空间离散化应在某个实际尺度上，能够有效进行弗兰克-里德（Frank-Read）位错源的激活或 Orowan 机理的模拟。其典型数据一般可从相关文献中查到（Mughrabi, 1993）。

线弹性极限原理表明，弹性失真要足够小，以便使其满足胡克定律。例如，当处理问题的标度在伯格矢量量的量级以下时，将会使得在线弹性理论框架下的近似解失去有效性。

位错分割也存在一个限度问题。由于每个伯格矢量是严格

的, 那么对于相交的位错段来说, 为了保证伯格斯矢量的这种精确性, 位错段将引起总位错长度的增加。位错分割是模拟中普遍采用的方法, 对此, 选取的标定参数一般应等于一个伯格斯矢量。

从实验数据中可以找到更多的物理标定限度, 例如扭结对宽度、双扭结对扩展的范围、割阶高度 (jog height) 和单扭结宽度等。由于这些限制条件, 含有位错段的三维模拟通常采用相当于 1~10 个伯格斯矢量的值进行标度, 也可采用晶格常数进行标度。为了避免标度参数太小, 一般引入动态位错段长度的概念进行处理。

(3) 力学态方程

在空间离散位错静力学中所遇到的基本问题, 就是在给定的位错分布空间计算局域位移梯度张量 $u_{i,j}(x)$ 。对这种分布的位错进行离散化处理, 使其变成顺序排列的位错段, 从而使原来的问题转换成关于单个直线位错段的位移梯度场的确定。然后, 利用胡克定律就可得到对应的局域应变场。

如果以并矢形式计算运动, 则可以将所有位错段的贡献转换成普通参考晶格的问题进行处理, 这样就可以通过线性叠加而获得净场参量值 (Lj, 1965)。关于所需场方程的推导, 前面已经对各向同性 (见 9.3.4 节) 和各向异性 (见 9.3.5 节) 情况分别进行了描述。

(4) 化学态方程

除了利用纯粹的力学状态方程, 通过给定位移场计算应力分布之外, 还需要第二个与路径无关的方程, 以便定量描述系统对化学平衡的偏移。如果忽略杂质原子的影响, 这种化学状态方程就相当于固有点缺陷的化学势。

刃型位错段的任何非守恒运动都会导致点缺陷的发射和吸收。如果不通过短路 (short-circuit) 扩散过程实现瞬时平衡, 则上述缺陷的产生将引起相关点缺陷化学势的局域变化。这种对热平衡态的偏离, 将导致一个被称为逾渗 (亦称为渗透) 力的化学反驱动力 (Nabarro, 1974b; Herring, 1950; Weertman, 1965; Lothe and

Hirth, 1967; Balluffi and Granato, 1979; Hirth and Lothe, 1982)。

当固有点缺陷由某一参考浓度 c_0 变为某个现时局域浓度 $c(r)$ 时, 将引起原子浓度的变化, 而化学势 μ 则可表示为因原子浓度改变所引起的系统吉布斯 (Gibbs) 自由焓的变化, 亦即:

$$\mu(c) = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T} = k_B T \ln \left[\frac{c(r)}{c_0} \right] \quad (9.157)$$

式中, k_B 为玻耳兹曼常数, T 为温度。参考浓度 c_0 是指具有一定表面和局域流体静压强下处于局域平衡时的某种点缺陷的浓度 (Burke and Nix, 1978; Rauh and Simon, 1978; Hirth and Lothe, 1982)。在考虑位错攀移时, 把模型转换成混合方法, 通过对菲克 (Fick) 扩散第一定律和改进型连续方程进行时间-空间离散化求解, 可以得到点缺陷的局域浓度 c , 关于该浓度的计算将在下面 (6) 中详细讨论。

对于晶体既有内应力也有外界应力的情况下, 根据 Hirth and Lothe (1982) 的做法, 参考浓度就等于:

$$c_0 = \exp \left[- \frac{G_0 + (\sigma^h + p) \Delta V}{k_B T} \right] \quad (9.158)$$

式中, G_0 是相应点缺陷在无应力晶体中的“形成吉布斯自由焓”; σ^h 是外部流体静应力; p 为与空间坐标无关的内部流体静应力; ΔV 是外部观察到的体积变化。

关于内应力的符号和大小, 有两个值得强调的方面: 首先必须注意的是, 在位错模拟时, 内部流体静应力部分的大小应该明显大于外界施加的应力场。这一点对处理靠近位错段芯处的应力尤其有用; 其次, 流体静应力部分的符号在滑移面上要发生改变, 在滑移而上方为压应力场, 在其下方则为膨胀场。

如果参考状态由具有自由晶体表面的热平衡浓度 c'_0 决定, 则还应该考虑一个附加项 W_e , 即有:

$$c'_0 = c_0 \exp \left(- \frac{W_e}{k_B T} \right) = \exp \left[- \frac{G_0 + (\sigma^h + p) \Delta V \pm \sigma^h \Omega}{k_B T} \right] \quad (9.159)$$

式中, $\sigma^b\Omega$ 对应于形成空位, $-\sigma^b\Omega$ 相应于形成填隙原子; 它们分别表示从表面移走或对表面增加一个原子体积 Ω 时对晶体所做的功 (Schöck, 1980; Hirth and Lothe, 1982)。

(5) 结构演化的力学方程

① 运动方程 假设位错线各个部分的力时刻保持动力学平衡, 并对上述各个位错段求解其改进型的牛顿运动方程, 则可以给出关于位错动力学的基本概念。这种由 Rönnpagel (1987) 对二维情况引入的方法, 在原理上可以扩展推广到三维的情况 (Raabe, 1998a);

$$\sum_i \mathbf{F}^i(t, \mathbf{x}, \dot{\mathbf{x}}, \ddot{\mathbf{x}}) = 0 \quad (9.160)$$

式中, \mathbf{x} 和 t 是自变量; $\dot{\mathbf{x}}$ 为速度; $\ddot{\mathbf{x}}$ 为加速度, \mathbf{F}^i 表示作用于位错不同部分的线力。在式 (9.160) 中出现的力可以表示为自变量及其偏导数的函数。在三维模拟中, 最重要的力有: Peierls 力 \mathbf{F}^p , 位错-位错力 \mathbf{F}^{disl} , 自力 \mathbf{F}^{self} , 外力 \mathbf{F}^{ext} , 障碍 (obstacle) 力 \mathbf{F}^{obs} , 镜像力 \mathbf{F}^{ima} , 逾渗力 \mathbf{F}^{osm} , 声子阻力 \mathbf{F}^{drag} , 电子阻力 $\mathbf{F}^{\text{Edrag}}$, 惯性力 \mathbf{F}^{iner} , 交叉滑移阻力 $\mathbf{F}^{\text{cross}}$ 和热力 $\mathbf{F}^{\text{therom}}$ 。

② 派尔斯 (Peierls) 力 派尔斯力 \mathbf{F}^p 是 0K 时对位错运动最大的阻力。对所考虑的滑移系统, Peierls 力是一个恒量。在面心立方系金属中, Peierls 力是非常小的; 而对于体心立方金属、半导体、共价键或离子键结合形成的材料, 派尔斯力就变得非常重要了。在三维位错动力学中使用派尔斯力的概念是稍作了些扩展, 因为它原来的意思是指无限的情况, 而不是使有限位错从一个势谷到另一个势谷的力。

③ 位错-位错力 位错-位错力 \mathbf{F}^{disl} 表示了所考察的位错段与系综中其他所有位错部分之间的 Peach-Koehler 力之总和。然而, 应该强调指出, 这个力没有包括同一位错中各位错段之间的任何相互作用力。除位错反应之外, 某位错中被考察的部分与另一位错的各位错段之间的距离, 一般都比内截止半径大一个数量级。因此, 对于每个时间步, 出现在运动微分方程中的这个截止半径可认为是常

数。由于这种相互作用在本质上属于长程力，所以由位错动力学给出的预测对于引入外截止半径是非常敏感的。最近有文章指出，采用一个并非足够小的外截止半径，将导致对内应力场的不正确预测 (Raabe, 1996a)。因而，为了获得可靠的预测结果，应当附加周期边界条件；或者在自由表面的各个镜像力影响下，考虑所有位错的排列。显然，后一种方法将带来数据存储上的很大困难。对此，人们最近集中研究了多极技术和平行编码等方法 (Wang and LeSar, 1995; Hirt, 1996; Zacharopoulos 等人, 1997)。

④ 自力 (Self Force) 自力 F^{self} 描述了在同一位错中，其中一个所考察的位错段与其他所有位错部分之间的弹性 Peach-Kochler 相互作用力之总和。这里的“自”源于对同一位错考虑问题。显然，从这一线力的物理本质来讲，它严格地等同于前面提到的位错-位错力，但是它们也存在明显不同，自力是作为变量而不是常量直接出现在运动微分方程中。对于无限直位错，其自力为零。然而，对于弯曲位错线，自力对其动力学的影响还是很大的。

对于足够小的位错弯曲，其自力可以用线张力中与弯曲有关的部分来表示。从这个意义说，位错可以看做一个张紧的弹性弦 (Cottrell, 1953; Stroh, 1954; de Wit and Koehler, 1959)。线张力描述了位错中的反驱动力，这种反驱动力降低了因位错处在弓形挠曲时比直线状态长度增加而产生的芯能和弹性能。线张力的解析结果表明，反驱动力依赖于芯能的增加以及位错的局域曲率。然而，这种传统观点和方法忽略了位错能对位错排列的依赖关系 (Hirth and Lothe, 1982)。对于大的弯曲 (曲率大)，这种对线张力的简单化解析处理不再有效，这时要考虑更详细的能量计算，其中包括对同一位错近邻部分位移场的重叠的考虑。根据 Brown (1967) 的分析，通过对同一缺陷中各位错段之间 Peach-Kochler 相互作用力的计算，可以严格地证明广义线张力和自力之间有很好的 consistency。

引入自力之后，式 (9.160) 将变为非线性微分方程。而且，双曲型长程力是描述各个位错段运动的偏微分方程之间的耦合项。

⑤ 外力和障碍力 作为外界施加的力 F^{ext} ，它是被看作作用于

所有位错上各部分的一种 Peach-Koehler 恒力而引入微分方程的。更进一步, 要考虑晶格缺陷所产生的 Peach-Koehler 型力的贡献, 而不仅仅是位错。在这些力中, 来自障碍力 F^{obs} 的贡献尤其重要。障碍力引起弹性相互作用, 例如由混合沉淀物或杂质原子通过顺弹性 (Parelastic) 和介弹性 (dielastic) 矩阵耦合所施加的作用力 (Eshelby, 1957; Mura, 1987)。对此, Rönnpagel (1987) 和 Mohles (1996) 对包含障碍力的时-空离散化位错模拟已经进行了详细研究。

⑥ 镜像力 在自由表面或内部界面, 由于应力弛豫将产生所谓的镜像力 (或称表面力) F^{ma} , 该作用力是自由表面必须处于无应力状态的必然要求。镜像效应表明, 应当引入表面应力以完全补偿在界面处晶格缺陷所产生的应力, 从而镜像效应所引起的表面力将使得位错的各个部分相互吸引 (Hirth and Lothe, 1968)。

对于只包括螺型位错或简单刃型位错排列的二维系统, 可以明确地处理镜像力。在这些情况中, 表面应力补偿将通过对每一条无限位错线进行合适的镜像操作加以实现, 亦即把表面当作镜面 (如图 9.7 所示)。在三维情况下处理这些力存在一些几何上的困难, 因为每个位错部分在大多数三维情况下, 不再是直线的、无限的和平行于自由表面的。

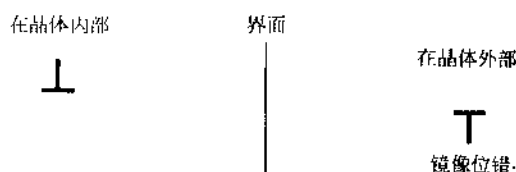


图 9.7 二维情况下镜像力计算示意图 (无限位错线平行于界面, 而伯格斯矢量垂直于界面)

根据 van der Giessen 和 Needleman (1995) 的研究, 利用有限元法可以求解这种三维边值问题。另外, Gosling 和 Willis (1994) 也提出了一种用于补偿表面应力的方法。最近, Fivel,

Gosling 和 Canova (1996) 比较了 Gosling-Willis 和 Boussinesq (1985) 两种方法, 结果表明这两种符合得非常好。

⑦ 逾渗力 位错动力学与分子动力学不同。其中, 后一种方法用于处理保守力系统, 因而也就可以把局域力表示成势的负梯度; 而位错运动是高耗散的, 其运动模式具有强的各向异性, 例如存在滑移和攀移等。与二维模拟中只有一个滑移面不同, 位错模拟应用于三维情况就意味着攀移现象的出现 (Raabe, 1998a)。然而, 刃型位错段的非守恒运动一般是通过点缺陷的产生来实现的。由此, 将出现这些缺陷的欠饱和或过饱和状态, 亦即会出现对化学平衡的偏离。由于系统倾向于回到热平衡态而产生的力, 可以用所谓的逾渗力 F^{osm} 定量表述 [参见(6)节]。按照 Nabarro (1947b)、Herring (1950)、Bardeen and Herring (1952)、Weertman (1965)、Lothe and Hirth (1967)、Wiedersich and Herschach (1972)、Ballutti and Granato (1979) 等人的原始建议, 这个力的贡献可通过下式形式记入运动方程:

$$F^{\text{osm}} = -\frac{\mu}{\Omega} \frac{(\mathbf{b} \times \mathbf{t})}{|\mathbf{b} \times \mathbf{t}|} = -\frac{k_B T}{\Omega} \frac{(\mathbf{b} \times \mathbf{t})}{|\mathbf{b} \times \mathbf{t}|} \ln \left[\frac{c(r)}{c_0} \right] \quad (9.161)$$

式中, \mathbf{t} 为位错切向矢量; μ 是化学势。通过这一逾渗力把扩散与运动方程联系起来。

⑧ 声子阻力 (Phonon Drag Force) 位错在运动过程中的能量耗散是其基本特征。这是由电子速度相关性和声子阻力引起的 (Esheley, 1949b; Leifried, 1950; Nabarro, 1951; Rosenfield 等人, 1968)。其主要贡献来自于声子与位错之间的相互作用力 F^{Pdrag} 。对此人们提出了两种机制, 即由于势的非谐性引起的非线性作用机制 (Seeger and Engelke, 1968; Brailsford, 1972), 以及由于位错与声子之间非弹性散射引起的颤动机制。Suzuki (1991) 通过研究比较这两种作用机制发现, 除了在非常低的温度的情况之外, 两者可给出非常一致的预测结果。根据 Ninomiya (1970) 的处理方法, 对于颤动作用机制, 摩擦力中与温度相关的作用力部分可以由下式给出:

$$F^{\text{Pdrag}}(T) = B_p(T) \dot{x} = \frac{k_B T \omega_D^2}{\pi^2 c_i^3} \dot{x}, \quad T > 0.5\Theta$$

$$F^{\text{Pdrag}}(T) = B_p(T) \dot{x} = \frac{14.4 k_B T \omega_D^2}{\pi^2 c_i^3} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 \dot{x}, \quad T < 0.5\Theta \quad (9.162)$$

式中, $B_p(T)$ 是与温度相关的摩擦系数; Θ 是德拜 (Debye) 温度; ω_D 是德拜频率; 当 i 取不同值时 c_i 分别表示相应的横向或纵向声速。

⑨ 电子阻力 对于具有系数 B_e 的传导电子所引起的摩擦力, Tittmann 和 Bömmel (1966) 曾采用标准微扰理论进行了讨论, 而 Kravchenko (1966) 和 Brailsford (1969) 则采用玻耳兹曼方程对之进行了研究。根据 Suzuki (1991) 对上述研究结果的分析可知, 电子对摩擦力的贡献实际上与温度无关。对于刃型位错段, 电子对摩擦力的贡献部分等于:

$$F^{\text{Edrag}} = B_e \dot{x} = \left(\frac{1-2\nu}{1-\nu} \right)^2 \frac{n_0 m_e v_F b^2 q_D}{96} \frac{1}{2} \left[\frac{1}{1 + \left(\frac{q_D}{q_{\text{TF}}} \right)^2} + \left(\frac{q_{\text{TF}}}{q_D} \right) \tan^{-1} \left(\frac{q_D}{q_{\text{TF}}} \right) \right] \dot{x} \quad (9.163)$$

式中, ν 是泊松比, n_0 是平衡时的电子浓度, m_e 是准自由电子质量, v_F 是费米速度, q_D 为德拜球半径, q_{TF} 表示 Thomas-Fermi 屏蔽长度的倒数。对于螺型位错, 电子的摩擦力可以不计。

⑩ 惯性力 当在过阻尼系统不发生位错运动时, 亦即在很大的外施加力情况下, 惯性效应是必须考虑的。这种惯性力 F^{iner} 将使运动方程转变为二阶微分方程, 单位长度的有效质量 m_{eff} 可以根据下式计算:

$$m_{\text{eff}} = m'_{\text{eff}} \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{\dot{x}}{c_i} \right)^2}}, \quad m'_{\text{eff}} = \frac{\mu b^2}{2c_i^2} \quad (9.164)$$

式中, μ 为剪切模量, c_i 为声速, m'_{eff} 表示位错剩余质量。显

然，长度为 $L = |\mathbf{x}'_A - \mathbf{x}'_B|$ 的位错段的质量等于 $\Delta m = m_{\text{eff}} L$ 。

⑪ 交叉滑移阻力 (Cross-slip Force) 刃型位错通常有一个严格定义的滑移面，而螺型位错则没有。对于螺型位错，只有在下面两种情况下才能够确定其具体的滑移面：一是存在一个最大取向因子，使得将一个理想的螺型位错转化为某个平面；二是存在着将一个完整的原始位错分解为部分位错的情况，这种分解的可能性是与特定材料的堆垛层错能成反比的。由于要把位错已分解的各个部分重新组合起来，需要一定的焓才能实现，从而阻挡了位错的交叉滑移。这样一来就会产生交叉滑移阻力 F^{cross} 。

⑫ 热力 (Thermal Force) 上面我们讨论了在非热位错动力学模拟中应当考虑的一些线力。然而，为了进行除 0K 之外的其他温度下的模拟，热力 F^{therm} 必须包含有模型中。这一思想在模拟热激活过程中尤为重要 (Leibfried, 1957; Rönnpagel 等人, 1993; Mohles and Rönnpagel, 1996, Mohles, 1996)。

从热力学的观点看，晶体中处于热力学平衡的位错可以当作正则系统，但其能量随时间可能存在一个涨落。热涨落是一个正常项，有时也称为热噪声，它表述了许多非相关微小扰动所产生的不可预测的作用和影响，这种作用对系统态变量的影响很小，但它是随机的 (Haken, 1978; Schuss, 1980; Freedman, 1982; Haker, 1983; Risken, 1984; Gardiner, 1985)。若不考虑热涨落，能量的宏观平均值是温度的一个可以精确给出的好函数，这个能量可以通过热浴方法 (heat bath) 确定，亦即可以由晶体温度给出。

由于存在阻力作用，运动的位错将不断的消耗能量，并且位错能量耗散是其速度的函数。由于假设位错与晶体一起处于热力学平衡状态，所以通过能量耗散所产生的能量损失应当通过外加热脉冲源予以补偿。这些热脉冲可以用布朗运动 (Brownian motion) 情况下的朗之万 (Langevin) 力表述 (Kramers, 1940; Chandrasekhar, 1943; Rönnpagel 等人, 1993)。由于平均速度 $\langle \dot{\mathbf{x}} \rangle$ 的运动方程中不含任何随机力，因而可以假定这个力对整个系综的平均值等于零，亦即：

$$\langle \mathbf{F}^{\text{therm}}(t) \rangle = 0 \quad (9.165)$$

当把两个不同时刻 t 和 t' 的朗之万力相乘时, 如果时间步长 $(t' - t)$ 满足大于目标粒子 (considered particle) 与原子的碰撞时间 τ^c 的条件, 可以认为这时两力乘积的平均值也为零, 亦即:

$$\langle \mathbf{F}^{\text{therm}}(t), \mathbf{F}^{\text{therm}}(t') \rangle = 0 \quad \text{当 } |t - t'| \geq \tau^c \quad (9.166)$$

这就意味着朗之万力在大小和符号上是互不相关的随机地变化的。这一假定是合理的, 因为原子与很小粒子的碰撞是近似独立的^①。

通常, 这一碰撞时间 τ^c 要比小粒子速度的弛豫时间 τ^r 小得多。这里有 $\tau^r = 1/B(T)$, 其中 $B(T)$ 是摩擦系数。因此, 取 $\tau^c \rightarrow 0$ 的近似应该是合理的。从而得到下面的关系式:

$$\langle \mathbf{F}^{\text{therm}}(t), \mathbf{F}^{\text{therm}}(t') \rangle = q\delta(t - t') \quad \text{其中 } \tau^c \rightarrow 0 \quad (9.167)$$

上式方程中之所以出现狄拉克 δ 型函数, 其原因是, 如果不如此外, 当目标粒子的能量满足能量均分定律时将不具有有限值。根据 Rönnpagel、Streit 和 Pretorius (1993) 的推导, 热噪声的强度由下式给出:

$$q = \frac{2B(T)k_B T}{m_{\text{eff}}^2} \quad (9.168)$$

式中, m_{eff} 是单位长度的有效质量。综合式 (9.168) 和式 (9.162) 可以证明, 朗之万力的强度并不与温度成简单的线性比例关系, 但通过声子相关因子 $B(T)$ 能够看出, 它与温度是有联系的。为了产生上述提到的热脉冲, 必须针对每个位错段 i 对应于位置 $\mathbf{x}(i)$ 和时间步 j 引入一个具有高斯型分布的随机矢量 $\Lambda(i, j)$, 亦即有:

$$f(\Lambda_k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\Lambda_k^2}{2}\right) \quad (9.169)$$

式中, Λ_k 是矢量 Λ 的第 k 个分量。则施加于时间 t_j 和 $t_j + \Delta t_j$

① 这并不说原子与运动位错的相互作用互不相关; 另外, 晶体声子谱是相互关联的。

之间的热力 $F^{\text{therm}} [x(i), t_j \leq t < t_j + \Delta t_j]$ 就等于:

$$F^{\text{therm}} [x(i), t_j \leq t < t_j + \Delta t_j] = \Lambda(i, j) |b| \sqrt{\frac{2B(T)k_B T}{\Delta l(i)\Delta t_j b^2}} \quad (9.170)$$

式中, $\Delta l(i)$ 是位错段 i 的长度 (Rönnpapel 等人, 1993)。 $\Lambda(i, j)$ 中平行于位错段切向矢量的部分可以忽略不计 (Mohles, 1996)。

一般情况下, 可以不考虑滑移面的局域变热问题。在金属情况下, 通常认为摩擦热的散热速度要比位错滑移速度快得多。在完成每个分解步骤之后, 热浴增加的温度可以根据耗散功率计算出来。

⑬ 运动方程的求解 对于由 $(j+1)$ 矢量定义的含有 j 个顺序排列位错段的每一个位错, 其涵盖上述所有力贡献的式 (9.160), 将变成由 $3j$ 个非线性二阶偏微分方程随机耦合得到的方程组 (Rönnpapel, 1993; Raabe, 1997)。这样一个方程组在恰当的初值条件下就可以进行求解, 亦即在给定的初始位置 x_0 和初始速度 \dot{x}_0 时, 采用有限差分方法, 例如高阶 Runge-Kutta 法或预测-校正法, 就可进行方程的求解 (参见第三章)。

(6) 化学结构演化方程

在非守恒运动状态下, 刃型位错的每一部分都是内禀点缺陷的汇 (sink) 或源 (source)。其点缺陷的产生将引起浓度变化, 同时也会引起化学势的改变 [见上面 (4) 中]。这将在逾渗力阻碍位错进一步攀移方面体现出对位错动力学产生的显著影响。

就像这里将要描述的那样, 必须把内禀缺陷动力学与位错动力学分离开来处理。通过采用连续体扩散模型, 亦即 Fick 第一定律和连续性方程可实现上述目的。若对位错采用牛顿运动方程而对点缺陷应用扩散定律, 这将使我们拟采用的模拟变成为混合模型。把位错动力学和点缺陷扩散分开处理之所以必要, 是因为在有新的点缺陷产生时, 仅通过简单地满足瞬时平衡条件, 已无法获得关于位错动力学三维时间-空间离散化的基本描述。点缺陷随时恢复其在热平衡时的浓度这在热力学上是可行的, 但在动力

学上是受阻的。

通过简单的例子，这一点可以看得更清楚：假设有一个很小的晶体体积元处在绝对零度，其中仅有一个正刃型位错。现在对其施加一个平行于伯格矢量 \mathbf{b} 且是足够大的张应力 (tensile stress) σ ，使得 σb^3 相当于空位形成能，这时位错将表现出负的攀移。这种非守恒运动是通过力学运动进行的，而不是通过热空位的产生进行的。然而，这些点缺陷一旦产生，其在 $T \geq 0\text{K}$ 时的迁移率实际上等于零，引起作用于攀移位错上的逾渗力急剧增加。另一方面，如果在 $T \approx T_{\text{melt}}$ 的温度重复上述实验，则由于新形成的点缺陷瞬时达到平衡，这时显然不会产生化学反应。

在模拟中，对于一个长度为单个伯格矢量大小的攀移位错段，其在每一时间步内产生点缺陷的数目可以由直接跟踪得到。在某个体积之中的局域点缺陷产生率，可以用位错段对缺陷的吸收率或发射率 $\partial n_s / \partial t$ 表示，其中的位错段是所观察区域的汇或源。所以，缺陷产生率，可以从所考察位错部分速度矢量的非守恒分量 $\dot{x}_s(\mathbf{r}, t)$ 的计算给出。

$$\frac{\partial c_s(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{1}{N^{\text{vol}}} \frac{\rho N_L}{M} \frac{\partial n_s^{\text{vol}}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = f(1/|\mathbf{b}|) \frac{\rho N_L}{M} \frac{\partial x_s^{\perp}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (9.171)$$

式中， N^{vol} 是所考虑体积元中的格座数； \dot{n}_s^{vol} 是相应体积元中的产生率； ρ 是材料密度； M 是材料的摩尔质量； N_L 为洛施密特 (Loschmidt) 常数； \dot{c}_s 是由于攀移引起的体积浓度的变化。今后把上式中最后一种表达式称为源项。其中函数 $f(1/|\mathbf{b}|)$ 是一个阶跃函数 (step function)， $|\mathbf{b}|$ 是引入的归一化因子，这表明点缺陷仅在位错攀移步至少为一个伯格矢量时才会发生。

对一个小的晶体体积元，原来的连续性方程 [参见第十章方程式 (10.16)] 应该增加一个由上述给出的源项，亦即：

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j} + \frac{\partial c_s(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (9.172)$$

式中， c 为点缺陷的体积浓度； $\nabla \cdot \mathbf{j} = \text{div } \mathbf{j}$ 表示其通量密度的

散度； \dot{c}_s 就是我们在前述所强调的源项（见图 9.8）。

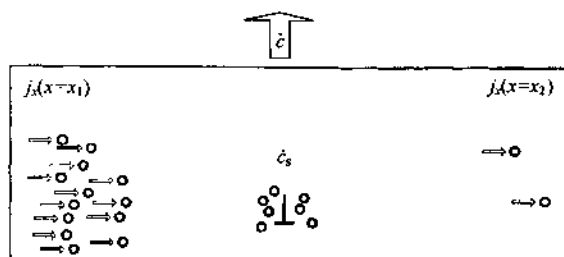


图 9.8 考虑源项时攀移位错产生点缺陷
的改进型连续性方程 [式 (9.172)] 示意图

虽然就连续性方程的原意而言，它描述的是质量守恒而不是空位守恒，但在这里对其进行推广使用也是合理的，因为式 (9.172) 表达了这样一个事实，亦即在所考虑的体积之中，通量密度的空间散度和局域源项都会引起浓度随时间的变化。将修改后的连续性方程与下式的菲克（Fick）第一定律联系起来。

$$j = -D \nabla c \quad (9.173)$$

式中， D 为体自扩散系数，从而可以得到一个类似于菲克第二扩散定律的表达式，亦即：

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \Delta c + \frac{\partial c_s(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \Delta c + f(1/|\mathbf{b}|) \frac{\rho N_L}{M} \frac{\partial x_s^\perp(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (9.174)$$

式中， Δ 是拉普拉斯算符。在这里，假定扩散系数依赖于局域流体静应力状态，而与点缺陷浓度无关。由于对应于固有填隙原子形成的自由焓明显大于对应于空位形成的自由焓，所以在计算中忽略填隙原子的贡献也是合适的做法。这就是说，通常情况下，在处理空位源项时，可根据位错实际的攀移方向确定其符号是正的或负的。

在现在的表述形式中，式 (9.174) 通过源项的考虑，给出了关于自扩散的一种统计描述。对于更一般的情况，这一方程可以改写为：

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \tilde{M} \Delta \left(\frac{\delta g^{\text{chem}}}{\delta c(\mathbf{r}, t)} + \frac{\delta g^{\text{elast}}}{\delta c(\mathbf{r}, t)} \right) + \frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (9.175)$$

式中, \tilde{M} 为迁移率; g^{chem} 和 g^{elast} 分别为化学和弹性对吉布斯焓密度的贡献。在仅有电子密度发生局域变化的情况下, 空位之间的化学相互作用可以忽略, 而它们之间的弹性相互作用则必须考虑。从而可以想到, 将空位之间的相互作用项引入到朗道自由焓能够给出严格的解析形式; 与此不同, 引入包含空位和位错之间的弹性相互作用项则没有这么直接明了。

基于求解牛顿运动方程的位错动力学空间离散化模拟, 亦即式 (9.160), 只需要采用有限差分法对位错部分所定域的坐标空间进行求解; 而对上述扩散问题同步求解时, 则要对整个所考察的区域连续地完成全部计算。因此, 任何一次这样的位错动力学模拟, 必定伴有有限差分模拟以求解修改后的扩散方程 [亦即式 (9.174)]。为了实施所建立的模型, 一种可行的方法就是, 将上述讨论的力学方程与用于同构亚稳相变现象模拟的 Cahn-Hilliard 编码结合起来。应该指出, 即使在式 (9.175) 中没有出现源项, 但是由于应力的非均匀性, 空位扩散仍是存在的。在近邻有限差分元胞中, 考虑到不同的位错密度及位错排列将产生非均匀性位移场, 这时由于自由焓泛函对应力的依赖性, 将可能存在纯扩散能流。

9.4.3 粘性和粘塑性位错动力学

当位错动力学模拟应用于过阻尼强应力体系时, 上一节给出的微分方程可以进一步简化。例如, 若在式 (9.160) 中不计惯性力, 则系统将变成由一阶微分方程组所描述, 这样求解起来既简单又快速。其次, 通过统计指数形式 (Kock 等人, 1975; Weertman and Weertman, 1980; Nadgornyi, 1988) 和一个单蒙特卡罗步一起代替朗之万项, 可以简化对热激活的处理。而且, 关于自相互作用的离散化考虑, 也可由离散线张力近似方法代替 (Fivel 等人, 1996)。

大多数唯象模拟是在二维情况下针对无限直型刃位错建立起来的 (Neumann 1971; Lépinoux and Kubin 1987; Ghoniem and

Amodeo 1989; Gulluoglu et al. 1989; Amodeo 1990; Gulluoglu et al. 1990; Gulluoglu and Hartley 1992; Gulluoglu and Hartley 1993; Lubarda et al. 1993; Raabe and Roters 1995; van der Giesen and Needleman 1995; Wang and LeSar 1995; Roters and Raabe 1996; Roters et al. 1996; Raabe et al. 1996; Zacharopoulos et al. 1997)。

在利用上述方法对刃型位错滑移进行模拟时，一般认为存在两种效应，亦即位错段在障碍 (obstacles) 前持续静止以及在障碍之间作粘性滑移。

考虑到这两种效应，位错沿滑移方向的速度分量可以表达为：

$$\dot{x}_{\text{glide}} = \frac{\lambda}{t_w + t_r} \quad (9.176)$$

式中， λ 是障碍之间隔， t_w 表示在障碍前等待的时间， t_r 表示在两个障碍之间的滑移时间。当不考虑粒子或淀积物时，障碍的间隔 λ 惟一地由丛位错 (forest dislocation) 密度决定。在考虑附加障碍 (如淀积物) 的情况下，有效障碍间距 λ 可由下式确定：

$$\frac{1}{\lambda} = \sum_i \frac{1}{\lambda_i} \quad (9.177)$$

式中， λ_i 表示那些与运动位错发生相互作用的 i 个晶格缺陷之间的各个距，其间距因缺陷性质不同而变化。如果仅考虑丛位错，且丛位错密度正比于总的位错密度，则有：

$$\lambda \propto \frac{1}{\sqrt{\rho}} \quad (9.178)$$

式中， ρ 是总位错密度。丛位错的分割是一个热激活过程。因此，分割频率 ν_{cut} 可由下式给出：

$$\nu_{\text{cut}} = 2\nu_0 \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right) \sinh\left(\frac{\sigma V}{k_B T}\right) = 2\nu_0 \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right) \sinh\left(\frac{F_{\text{glide}} A}{k_B T}\right) \quad (9.179)$$

式中， Q 是激活能； $\sigma V = F_{\text{glide}} A$ 表示来自于净局域应力的机械功； ν_0 为冲击频率。一般可以假设活化面积正比于丛位错的间距；双曲正弦函数来自于对向前和向后迁移 (jump) 的考虑。

在一个障碍前静止所持续的时间可简单地由下式确定：

$$t_w = \frac{1}{\nu_{cut}} \quad (9.180)$$

障碍之间的粘性滑移是基于人为假设。因而，对于无阻碍运动的局域滑移速度 \dot{x}_{glide}^u ，应该正比力 F_{glide} 。这样， t_g 可以由下式进行计算：

$$t_g = \frac{\lambda}{\dot{x}_{glide}^u} = \frac{\lambda}{cF_{glide}} \quad (9.181)$$

式中， c 为常数。由式 (9.176) ~ 式 (9.181)，沿滑移方向的净速度可以由下式求出：

$$\dot{x}_{glide} = \frac{\lambda}{t_w + t_g} = \frac{2\nu_0 c \lambda F_{glide} \sinh\left(\frac{F_{glide} A}{k_B T}\right)}{c F_{glide} \exp\left(\frac{Q}{k_B T}\right) + 2\nu_0 \sinh\left(\frac{F_{glide} A}{k_B T}\right)} \quad (9.182)$$

与这一滑移定律不同，非守恒攀移过程是由扩散决定的。从而，当扩散系数 D 为常量时，位错攀移速度 \dot{x}_{climb} 正比于各个力分量，亦即：

$$\dot{x}_{climb} = B F_{climb} = \frac{D}{k_B T} F_{climb} = \frac{F_{climb}}{k_B T} D_0 \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) \quad (9.183)$$

式中， H 是对应于空位形成和迁移的活化焓。

一旦所确定的位错速度同各自的局域应力场相一致，就必须考虑可能产生的位错反应，并在位错运动前进行模拟处理。因此，每个模拟步的时间增量应是动态地选取。为此，必须确定出位错之间的最小间距，而运动最快的位错所穿过的距离应当被限定为这个间距的一半。时间增量确定之后，位错将按照各自的速度运动。

很清楚，在刃型位错动力学的二维模拟中，没有涉及位错的增殖。之所以存在这个缺点，其原因在于所有位错都是平行的。这就是说，基于一些人为的理由，不得不引入新的位错。具体做法是：每当某个位错静止时，就把一个新的移动的位错嵌入该系统；或者直接将产生率与各个滑移系的滑移活性联系起来。

研究表明, 对于三维体系, 也可以采用唯象位错动力学模拟方法 (Devincere and Condat, 1992; Raabe, 1995a; Devincere, 1996; Fivel 等人, 1996)。在这些方法中, 位错线通常被分解成一段一段的直线段, 并依照纯螺型位错或纯刃型位错的特点顺序排列这些位错段 (Kubin 等人, 1992)。与二维模拟不同, 在三维情况下, 应注意区分这两种不同类型位错段的迁移率。

根据上述分析, 扭结中单个刃型位错的滑移速度 \dot{x}_{kink} 可以表示为:

$$\dot{x}_{\text{kink}} = \frac{C_k \omega_0 \wedge F_{\text{kink}} \sinh\left(\frac{F_{\text{kink}} A}{k_B T}\right)}{\frac{F_{\text{kink}}}{B_k} \exp\left(\frac{Q_k}{k_B T}\right) + C_k \Gamma_0 \sinh\left(\frac{F_{\text{kink}} A}{k_B T}\right)} \quad (9.184)$$

式中, ω_0 是德拜频率; \wedge 为位错段的局域行程; F_{kink} 是作用于位错扭结段上的净滑移力; Q_k 为活化能; C_k 为常数; B_k 为阻力系数。对于以静止等待时间为主的情况, 或是以运动时间为主的情况, 都可以应用较简单的唯象定律。亦即对于前一种情况, 则有:

$$\dot{x}_{\text{kink}} = \tilde{C}_k \left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^m \exp\left(-\frac{Q_k}{k_B T}\right) \quad (9.185)$$

对于后一种情况, 则有:

$$\dot{x}_{\text{kink}} = \frac{\dot{\tau}}{\tilde{B}_k} \quad (9.186)$$

式中, \tilde{C}_k 和 \tilde{B}_k 均为常数, τ_0 为参考剪应力^①, m 为定量表征扭结速度与应力之间关系的参量。

对于位错的螺型部分, 也可采用类似的滑移表达式, 只是所用的常数不同, 这时的常数中要反映位错芯对位错段迁移率的影响。而且, 三维模拟中的螺型位错也能留下它们实际的滑移面。为了在离散计算中描述交叉滑移概率 p , Fivel、Gosling 和 Canova (1996) 提出了下面的表达式:

① 参考剪应力不等于临界解析剪应力。

$$p \propto \exp\left[\frac{(\tau_f - \tau_{III})V}{k_B T}\right] \quad (9.187)$$

式中, τ_f 表示有效摩擦应力; τ_{III} 是三级应力 (stage-III stress); V 是该过程中的活化体积。割阶非守恒运动是攀移受限运动, 并且可以按照式 (9.183) 表述:

$$\dot{x}_{\text{climb}} = BF_{\text{climb}} = \frac{D}{k_B T} E_{\text{climb}} = \frac{F_{\text{climb}}}{k_B T} D_0 \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) \quad (9.188)$$

式中, H 是体材料中自扩散的活化焓。为了考虑局域应力对割阶攀移速率的影响, 式 (9.188) 可以改写为:

$$\begin{aligned} \dot{x}'_{\text{climb}} &= \frac{F_{\text{climb}}}{k_B T} D_0 \exp\left(-\frac{(H^f + H^m)}{k_B T}\right) \\ &= \frac{F_{\text{climb}}}{k_B T} D_0 \exp\left(-\frac{H^m}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{(H^f - \sigma^h \Omega)}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (9.189)$$

式中, Ω 是原子体积, 可以近似为 $|b|^3$; σ^h 为局域流体静应力分量; H^f 为空位的形成焓; H^m 为对应于空位的迁移焓 (Friedel, 1964; Hirth and Lothe, 1968; Suzuki, 1991)。

逾渗力 (见 9.4.2.5) 对割阶攀移有一种缓慢地阻碍作用, 但在唯象位错的力学模拟中, 通常是被忽略不计的。这些化学效应之所以被忽略, 通常是基于这样一种假说: 通过具有相反符号的割阶之间的短程扩散过程, 将使得割阶阻力与空位能流相互平衡。在这些唯象位错模拟中, 一般对自相互作用的考虑, 是通过包含解析线张力近似或某些已获得的数值判据进行处理 (Devincre and Condat, 1992)。

9.5 离散位错运动学

位错动力学可以用于应力应变曲线和晶格重取向的计算。通过对每个时间步长内各个位错穿行距离的跟踪考察, 可直接利用 Orowan 方程对每个特定时间步内的剪切率进行计算, 亦即:

$$\dot{\gamma} = \rho_m b \bar{x}_{\text{glide}} \quad (9.190)$$

式中, ρ_m 是可移动位错密度; b 为它们的伯格矢量大小; \bar{x}_{glide} 是其平均滑移速度。

在二维模拟中，若考虑 N 个独立位错的情况，则方程式 (9.190) 右边可以由遍及所有位错求和代替。这样，沿 x_1 方向的剪切速率可由下式给出：

$$\dot{\gamma}_{x_1} = \frac{1}{A} \sum_i^N b_{x_1}^i \dot{x}_{x_1}^i \quad (9.191)$$

式中， $b_{x_1}^i$ 是第 i 个位错的伯格斯矢量在 x_1 方向上的分量， $\dot{x}_{x_1}^i$ 是其在所考虑的时间间隔内沿 x_1 方向的速度； A 是模拟元胞的面积。类似地，可以计算在 x_2 方向上的剪切速率，亦即：

$$\dot{\gamma}_{x_2} = \frac{1}{A} \sum_i^N b_{x_2}^i \dot{x}_{x_2}^i \quad (9.192)$$

在二维情况下，所求剪切速率 $\dot{\epsilon}_{x_1 x_2}$ 可按照下式计算：

$$\dot{\epsilon}_{x_1 x_2} = \frac{1}{2} (\dot{\gamma}_{x_1} + \dot{\gamma}_{x_2}) \quad (9.193)$$

这将导致在每个模拟步 Δt 有一个应变增量 $\Delta \epsilon_{x_1 x_2}$ ，即 $\Delta \epsilon_{x_1 x_2} = \dot{\epsilon}_{x_1 x_2} \Delta t$ 。

对于三维情况，在每个数值实验过程中，其应变率张量可以通过对所有排列位错段应用 Orowan 方程进行计算求出。根据式 (9.191)，在三个空间方向的剪切速率可由下列式子给出：

$$\dot{\gamma}_{x_1} = \frac{1}{V} \sum_i^N b_{x_1}^i \dot{x}_{x_1}^i \Delta s \quad \dot{\gamma}_{x_2} = \frac{1}{V} \sum_i^N b_{x_2}^i \dot{x}_{x_2}^i \Delta s \quad \dot{\gamma}_{x_3} = \frac{1}{V} \sum_i^N b_{x_3}^i \dot{x}_{x_3}^i \Delta s \quad (9.194)$$

式中， Δs 是位错段长度， V 为模拟盒的体积。其应变率张量的法向分量由下列式子确定：

$$\dot{\epsilon}_{x_1 x_1} = \dot{\gamma}_{x_1} \quad \dot{\epsilon}_{x_2 x_2} = \dot{\gamma}_{x_2} \quad \dot{\epsilon}_{x_3 x_3} = \dot{\gamma}_{x_3} \quad (9.195)$$

其剪切分量可由下列式子给出：

$$\dot{\epsilon}_{x_1 x_2} = \frac{1}{2} (\dot{\gamma}_{x_1} + \dot{\gamma}_{x_2}) \quad \dot{\epsilon}_{x_1 x_3} = \frac{1}{2} (\dot{\gamma}_{x_1} + \dot{\gamma}_{x_3}) \quad \dot{\epsilon}_{x_2 x_3} = \frac{1}{2} (\dot{\gamma}_{x_2} + \dot{\gamma}_{x_3}) \quad (9.196)$$

单位模拟步 Δt 内的应变增量等于：

$$\Delta \epsilon_{x_1 x_1} = \dot{\gamma}_{x_1} \Delta t \quad \Delta \epsilon_{x_2 x_2} = \dot{\gamma}_{x_2} \Delta t \quad \Delta \epsilon_{x_3 x_3} = \dot{\gamma}_{x_3} \Delta t \quad (9.197)$$

以及该增量的剪切分量分别为：

$$\begin{aligned}\Delta \varepsilon_{x1z} &= \frac{\Delta t}{2} (\dot{\gamma}_{x1} + \dot{\gamma}_{x2}) & \Delta \varepsilon_{x1x3} &= \frac{\Delta t}{2} (\dot{\gamma}_{x1} + \dot{\gamma}_{x3}) \\ \Delta \varepsilon_{x2x3} &= \frac{\Delta t}{2} (\dot{\gamma}_{x2} + \dot{\gamma}_{x3})\end{aligned}\quad (9.198)$$

由于剪切作用于各个独立滑移系而引起的晶格转动速率 (rotation rate) $\dot{\omega}_{x_i x_j}^{\text{int}}$ ，可以由刚体转动速率计算获得，亦即根据离散化晶体速度梯度张量的反对称部分 $\dot{\omega}_{x_i x_j}^{\text{spin}}$ 和外界施加的宏观速度梯度张量 $\dot{u}_{x_i x_j}^{\text{ext}}$ 的反对称部分 $\dot{u}_{x_i x_j}^{\text{anti}}$ 共同确定，即有：

$$\dot{\omega}_{x_i x_j}^{\text{int}} = \dot{u}_{x_i x_j}^{\text{anti}} - \dot{\omega}_{x_i x_j}^{\text{spin}} = \frac{1}{2} (\dot{u}_{x_i x_j}^{\text{ext}} - \dot{u}_{x_j x_i}^{\text{ext}}) - \frac{1}{2} (\dot{\gamma}_{x_i} - \dot{\gamma}_{x_j}) \quad (9.199)$$

9.6 位错反应与湮没

在前几章中，主要讨论了位错段之间的长程相互作用。然而，应变硬化 (strain hardening) 和动力学复原主要是由短程力决定的，亦即分别由位错反应和湮没 (annihilation) 决定。

利用包含于连续体型模拟的唯象方法，可以把短程硬化位错反应区分为三大类 (Franciosi 等人, 1989)：其一，由不移动反应 (sessile reaction) 产物，例如劳默-科特勒耳锁 (Lomer-Cottrell locks) 对应变硬化产生的最强烈影响；第二个最强相互作用类型，就是移动结 (junctions) 的形成；第三个是最弱作用类型，它显然存在于形成结的情况。

在二维位错动力学模拟中，通常考虑不移动锁的形成和湮没。当然，在平行位错中间存在着 Peach-Koehler 相互作用和移动结。因而，湮没规则是自然明了的。对存在于相间滑移系的两个具有相反伯格矢量的位错，如果使其足够靠近，当二者接近到某个允许的最小间距时，它们将自发湮没并从模拟中消除。在现在流行的二维模拟方法中 (Roters 等人, 1996)，对滑移方向和攀移方向采用不同的最小间距，分别为 $d_{\text{ann}}^s \approx 20 |b|$ 和 $d_{\text{ann}}^c \approx 5 |b|$ (Essmann and Mughrabi, 1979) (如图 9.9 所示)。

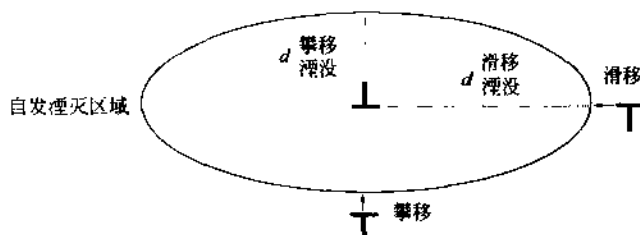


图 9.9 二维 (2D) 位错动力学中的湮没椭圆

(这是根据滑移和攀移方式分别给出的位错自发湮没间距画出的)

当属于不同滑移系统的两个位错发生反应时，若其生成的新位错伯格斯矢量不再是激活滑移系统的一个平移矢量，这时就会形成锁。在二维模拟中，这一过程可以这样理解：使属于不同滑移系统的位错固定不动，而使系统相互足够靠近（见图 9.10）。不移动反应产物的合应力场，通常可以由反应前原位错位移场的线性叠加近似给出。

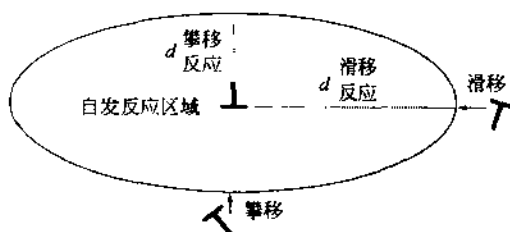


图 9.10 二维 (2D) 位错动力学的反应椭圆

(根据滑移和攀移方式分别给出的位错自发反应间距绘制)

位错反应及其产物也可以包含在三维模拟中。由于存在大量的可能反应，有两个方面要特别注意，亦即：与某个具体反应相联系的潜热的大小和符号，以及反应产物的运动学性质和应力场。

上面提到的第一点在不使用其他解析方程情况下就能予以解决。只要用反应后的相应组态的弹性能和芯能减去参与反应的所有初始位错段的总的弹性能和芯能，就可以研究考察两个近邻位错段

之间的某个具体反应是否发生。如果潜热是负的,这个反应就发生;否则,这两个位错段只相互经过而不发生反应。在面心立方系材料中,两个位错将有 24 种不同类型的反应,其中只有 12 种给出不移动反应产物。对于简单组态的情况,亦即只有较少的反应位错段时,其相应的潜热数据可以用一个参考表格的形式列出来。

由分割过程引起的短程反驱动力,可根据相应于线能的增加计算出来。无论哪一种缺陷分割,位错线能增加均等于交叉位错的伯格矢量。虽然这种短程相互作用并不是作用于作为 Lomer-Cottrell 锁的同一个即时硬化缺陷,但接着还是要产生所谓的割阶阻力效应,这对受作用的位错迁移率有很大影响。

湮没的处理也是比较简单直接的。如果两个位错段间距小于临界湮没距离 (Essmann and Mughrabi, 1979), 反应将自发地发生。然而,接下来的位错段矢量的重组就不那么简单,必须仔细对待。

滑动位错结的应力和迁移率,可以采用对其中所含位错段的线性叠加进行模拟。遗憾的是,这种方法并没有恰当体现 Lomer-Cottrell 锁的行为特性。所以,上述所谓的不移动的固定结是人为地把它认为是不动的。

9.7 位错静力学及动力学在材料科学中的应用

关于离散位错动力学的文献,基本上可以分为二维模拟和三维模拟两类。二维 (2D) 计算可以在两种情形下完成:约束于其滑移面的挠性位错和保留其滑移面的非挠性无限直位错。2D 模拟的第一种情况提供了垂直于滑移面的信息,而第二种则描述了平行于位错切线的横向情况。三维 (3D) 模拟与这些几何约束没有关系。下面列出一些参考文献。

应用领域

参考文献

- 二维,直位错 Neumann(1971)
 Lépinoux and Rubin(1987)
 Ghoniem and Amodeo(1989)
 Gulluoglu, Srolovitz, LeSar, and Lomdahl(1989)

- Amodeo(1990)
 Gulluoglu, LeSar, Srolovitz, and Lomdahl(1990)
 Gulluoglu and Hartley(1992)
 Gulluoglu and Hartley(1993)
 Lubarda, Blume, and Needleman(1993)
 Raabe and Roters(1995)
 van der Giessen and Needleman(1995)
 Wang and LeSar(1995)
 Raabe, Roters, and Marx(1996)
 Roters and Raabe(1996)
 Roters, Raabe, and Gottstein(1996)
 Roters and Raabe(1997)
 Zacharopoulos, Srolovitz, and LeSar(1997)
- 二维,弯曲位错 Foreman and Makin(1966)
 Bacon, Kocks, and Scattergood(1973)
 Scattergood and Bacon(1975)
 Rönnpapel(1987)
 Rönnpapel, Streit, and Pretorius(1993)
 Mohles and Rönnpapel(1996)
 Mohles(1996)
- 三维 Devincre and Condat(1992)
 Demir, Hirth, and Zbib(1992)
 Kubin, Canova, Condat, devincre, Pontikis, and Bréchet(1992)
 Kubin(1993a)
 Kubin(1993b)
 Devincre and Kubin(1994)
 Rhee, Hirth, and Zbib(1994)
 Devincre(1995)
 Raabe(1995a)
 Raabe(1995b)
 Raabe(1996a)
 Raabe(1996b)
 Devincre(1996)
 Raabe(1998a)

9.8 材料科学中的位错动力学模拟举例

9.8.1 二维动力学

二维位错动力学模拟作为一种工具，对于理解结构组成和位错形成的本质具有重要意义。如图 9.11 和图 9.12，这是由该研究领

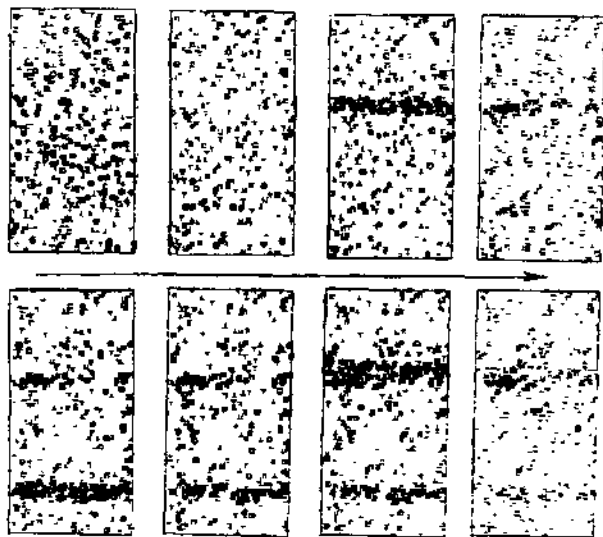


图 9.11 2D 位错动力学模拟的剪切型位错带逐渐形成过程 (Ghoniem and Amodeo, 1989)

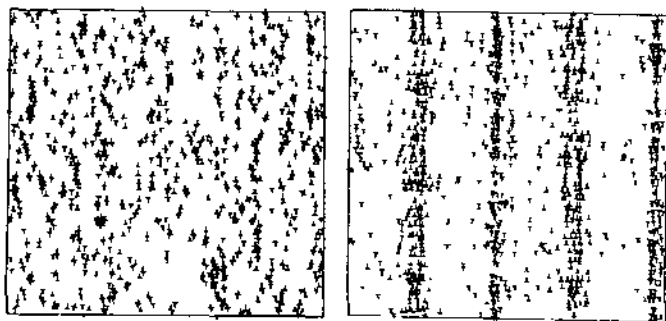


图 9.12 2D 位错动力学模拟的稠密位错壁逐渐形成过程 (Gulluoglu, 1992)

域的几位开创者给出的计算结果 (Ghoniem and Amodeo, 1989; Amodeo, 1990; Gulluolu and Hartley, 1992); 这两个例子分别描述了高位错密度区域和低位错密度区域位错图案的构造情况。如图 9.13 所示, 是包含有局域微结构的位错元胞结构模拟结果。其中, 取向误差 (misorientation) 分布是根据位移梯度张量反对称部分的空间分布计算出来的 (Roters and Raabe, 1997)。

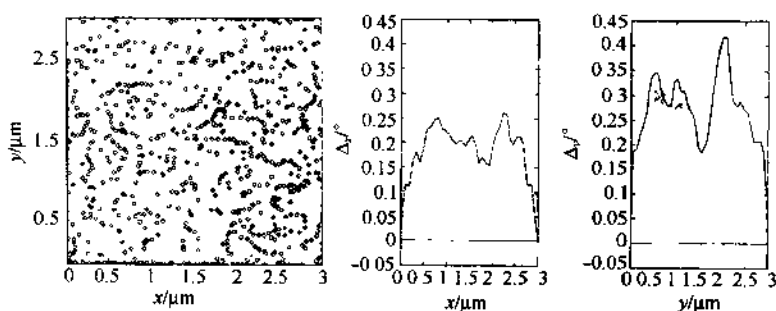


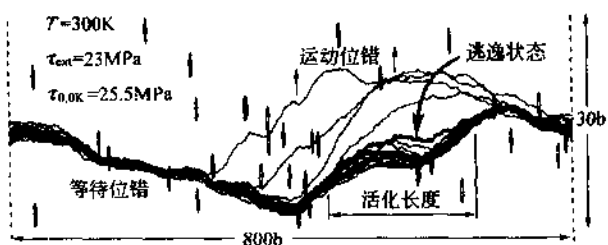
图 9.13 在 x 和 y 方向连同局域微结构一起的 2D 位错元胞结构 (Roters and Raabe, 1997)

Mohles 和 Rönnpagel (1996) 曾利用所建立的一个模型进行过二维位错动力学计算。在其模型中, 将位错看作是不留有实际滑移面的紧弹性缺陷 (taut elastic defect), 并在模拟中附加了周期边界条件。应用这一模型对溶质原子与移动的挠性位错之间的相互作用进行了预测计算, 其结果如图 9.14 所示。

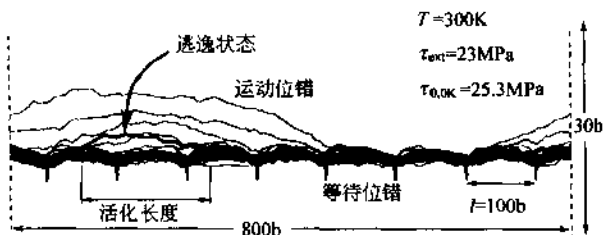
9.8.2 三维动力学

在二维位错动力学模拟中, 存在着不允许位错交叉滑移、攀移以及不能以直接方式增殖等缺点。然而, 这些动力学问题对位错结构图案的预测又是非常重要的方面。

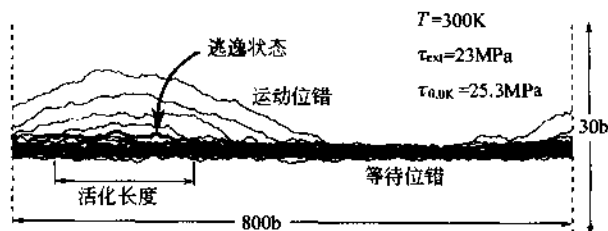
在这方面, 图 9.15 和图 9.16 给出了由 Kubin (1993a) 模拟完成的一个例子。在这个例子中, 位错线被分解成一段一段的直位错段并顺序排列。各个独立的位错部分平行于低晶体指数的势谷排列, 使其具有纯刃型或纯螺型特征。这种方法给出的是突变或硬扭



统计排布障碍物场中的位错



处在一排相互吸引障碍物中的位错



在吸引力障碍壁上的位错

图 9.14 2D 位错动力学计算结果

(其中将位错当作不留有滑移面的弹性缺陷处理,

Mohles 和 Rönnpagel 于 1996 年完成)

结模型, 其中派尔斯力对位错形状的影响大于自相互作用力的影响。由模拟结果可以获得位错元胞早期形成阶段的一些信息。

Raabe (1995a) 曾进行过类似的模拟计算。在其计算中考虑了热激活攀移 (如图 9.17, 图 9.18)。其模拟的标定长度远小于上述计算方法中的标度。同时, 它们也因而包含了较少的位错线。各

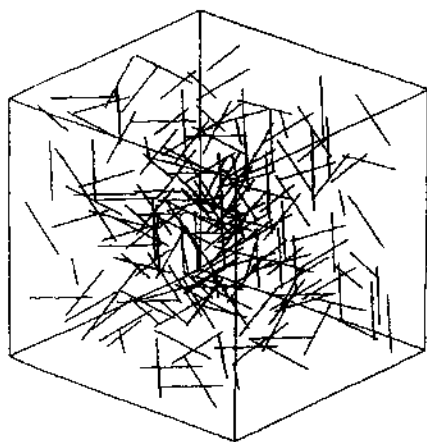


图 9-15 在 fcc 单晶中 3D 位错的初始状态 (Kubin, 1993)

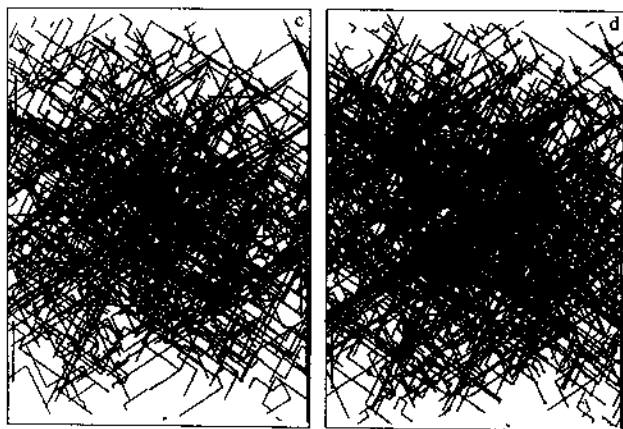


图 9.16 经过约 $10^{-4} \sim 10^{-1}$ 的应变之后
其 3D 位错状态 (Kubin, 1993)

个独立位错段可以有任意取向和混合特征。这种方法描述的是光滑扭结模型。位错动力学是在假定局域应力平衡的情况下，通过求解

各个位错的牛顿运动方程给出的。

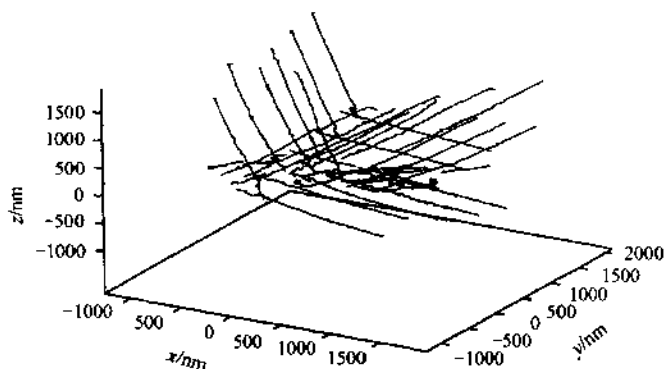


图 9.17 考虑攀移的 3D 位错动力学模拟
图示为总应变约为 10^{-4} 的结构 (Raabe, 1995)

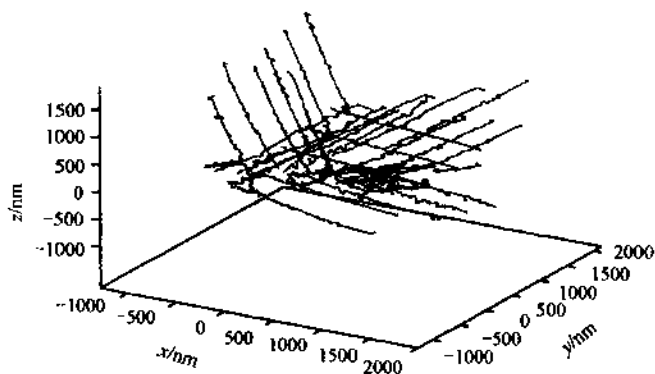


图 9.18 考虑攀移后的 3D 位错动力学模拟
图为总应变大约为 10^{-3} 的结构 (Raabe, 1995)

第十章 金兹堡-朗道 (Ginzburg-Landau) 相场动力学模型

10.1 引言

在微结构尺度, 研究发掘关于平衡和非平衡相变现象的预测潜力, 尤其对于液-固型、固-固型相变, 已成为现代材料科学中最具挑战性的课题。原因在于, 来自这些相变的知识, 例如结构的、拓扑的、形态的以及微结构化学特性诸方面的信息构成了现代微结构-性能模型的几乎全部基础。例如, 为了预测像强度、电导率、韧性等一些工程材料的重要性能, 就需要对诸如种类、形状、第二相的分布、晶粒大小及溶质中的某种原子浓度等与材料相关的特征有一个相当详细的认识和考虑。为预测材料的这些微结构特性所引入的各种方法, 可以看成是一次次敲开“定做材料微结构”理想之门的机会。也就是说, 某一特殊微结构的设计是关于材料有用性能的形象表述 (Brout 1965; Stanley 1971; Warlimont 1974; Christian 1975; Gunton et al. 1983; Khachaturyan 1983; Ratke and Thieringer 1985; Ratke 1987; Haasen 1991; Porter and Easterling 1992; Johnson et al. 1994)。

显然, 使用模型的目的不仅在于能够预测最终的热力学平衡态, 而且还能够在考虑各种化学、弹性、电磁和热因素对所含晶格缺陷的热力学势函数及其动力学贡献的情况下, 预测实际的微结构。相变现象的热力学只能给出微结构演化总的方向, 而且这种最后的综合趋势略去了所有非平衡晶格缺陷^①; 而晶格缺陷动力学则

① 按照 Haasen (1984) 的说法, 只有某些点缺陷被看作非平衡晶格缺陷, 因为这里的熵贡献补偿了其形成焓或分解焓。

决定了实际的微结构演化路径。例如，微结构变化速率和路径（诸如过饱和替代合金的扩散分解，刃型位错的非守恒运动，同相重弯曲界面的迁徙等），不仅取决于系统自由能的增加，而且还依赖于系统中各种位错与温度相关的迁移率。在工业合金结构演化中，其动力学作用的效果是，系统在趋于平衡的路径上是通过一系列竞争性非平衡微结构状态逐渐发展演化的。

从这个意义上讲，存在这么一个基本事实，所谓微结构并不是处于平衡态，而是处于高度非平衡态，也正因为如此，从而提供了众多优异的材料性质。针对介观层次的微结构优化来说，应该集中动力学预测和控制。

在过去的几年里，利用非平衡效应与相变结合的方式，对材料性能及其制备技术工艺的优化大多限于使用经验方法。

然而，在最近，由于强大计算机工具的出现，才使得第一次有可能将基本理论的态变量方法（其中有些方法已经提出了很长时间）变成了数值编码，并在同时考虑化学场、晶体场、结构场的时间和空间变化的情况下，以离散化形式用于处理固态和液态相变动力学。这些经常出现的态变量被看作所谓的相场变量，并因此给出了本章的标题。

在上述讨论的范畴内，其中最通用的方法就是 Cahn-Hilliard 和 Allen-Cahn 动力学相场模型，就其原理而言，可以将其看作 Onsager 和 Ginzburg-Landau 理论的冶金学派生方法。这些模型是一类具有广泛适用性的唯象连续体场方法，可用于描述相干和非相干系统中的连续或准不连续相分离现象。这里“准不连续”一词的意思是：在这些模型中的结构场变量或化学场变量，通常被定义为连续空间函数，这些函数在经过内界面时是光滑地变化而非陡变。

Cahn-Hilliard 模型原来是采用保守场变量（例如化学浓度）描述相变现象动力学；而 Allen-Cahn 模型则是用非守恒变量（例如晶体取向、长程有序、晶体结构）来描述相变。

原来的 Ginzburg-Landau 方法，主要是针对电磁二级相变问题的研究和计算；而其各种先进的冶金学衍生方法，以相应化学和结构

相场变量方式在对金属、陶瓷、聚合物的各种相变处理方面具有很大潜力，这些相变现象包括：失稳分解、竞争性粒子催熟 (Competitive particle ripening)、非同构沉淀和生长、晶粒生长、凝固，以及枝晶形成等 (Cahn and Hilliard 1958; Cahn 1961; Cahn 1962; Cahn and Hilliard 1965; Khachaturyan 1968; Morral and Cahn 1971; Langer et al. 1975; Khachaturyan 1983; Gurtin 1989; Chen and Khachaturyan 1991a; Chen and Khachaturyan 1991b; Chen and Khachaturyan 1991; Wang et al. 1991; Gurtin 1996; Chen et al. 1992; Takenaka and Hashimoto 1993; Wang et al. 1993; Cahn and Taylor 1994; Johnson et al. 1994; Chan and Rey 1995; Dreyer 1995; Chen and Wang 1996; Löchte and Gottstein 1996)。

本章的内容安排是，首先对一些基本的解析原理进行评述，这些原理与固体的扩散相变模型化密切相关。例如：描述浓度分布变化动力学的菲克 (Fick) 第二定律；把表面体积系数 $\partial A / \partial V$ 与化学势联系起来的吉布斯-汤姆逊 (Gibbs-Thomson) 方程；以及 Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW) 理论，它提供了一种处理晶粒长大 (particle coarsening) 的解析方法。接下来，将以连续体和微观相场动力学为重点，讨论一些对扩散相变进行时间空间离散化描述的先进方法。

10.2 扩散相变

10.2.1 扩散的唯象定律

从菲克第一定律的角度看，如果不使用浓度梯度，就不可能对等压等温系统中的 α 、 β 、 γ ……等若干相之间的平衡进行表述，但可以通过所有相中各组元 (A、B……) 的化学势 μ 相等的平衡条件进行描述 (Ludwig, 1979; Atkins, 1986)，亦即：

$$\begin{aligned}\mu_A^\alpha &= \mu_A^\beta = \mu_A^\gamma = \cdots \\ \mu_B^\alpha &= \mu_B^\beta = \mu_B^\gamma = \cdots \\ \mu_C^\alpha &= \mu_C^\beta = \mu_C^\gamma = \cdots \\ &\vdots\end{aligned}\tag{10.1}$$

对于含有两个组元 A、B 和空位 V 的一维二元等温系统，其某种粒子 i 的通量密度 j_i ，亦即在某时刻通过单位面积的净粒子数由下列公式给出：

$$\begin{aligned} j_A &= -M_{AA} \frac{\partial \mu_A}{\partial x} - M_{AB} \frac{\partial \mu_B}{\partial x} - M_{AV} \frac{\partial \mu_V}{\partial x} \\ j_B &= -M_{BA} \frac{\partial \mu_A}{\partial x} - M_{BB} \frac{\partial \mu_B}{\partial x} - M_{BV} \frac{\partial \mu_V}{\partial x} \\ j_V &= -M_{VA} \frac{\partial \mu_A}{\partial x} - M_{VB} \frac{\partial \mu_B}{\partial x} - M_{VV} \frac{\partial \mu_V}{\partial x} \end{aligned} \quad (10.2)$$

式中，系数 M_{ij} 一般被称为迁移率系数，并通过一系列关系式相互联系起来（Shewmon, 1963; Crank, 1967; Haasen, 1984）。

对于粒子 A、B 和空位 V，若假定不存在汇和源，则有下列通量密度平衡方程成立：

$$\sum_i j_i = j_A + j_B + j_V = 0 \quad (10.3)$$

对于一般情况，应该考虑实际微结构中存在的汇和源。例如，溶质原子可能暂时的贮藏于其他晶格缺陷诸如晶界和位错之中，同时短程空位扩散循环是典型的非守恒位错运动。然而，在下面讨论中将忽略这些效应。系数 M_{ij} 之间满足下列关系：

$$\begin{aligned} \sum_i M_{Ai} &= M_{AA} + M_{AB} + M_{AV} = 0 \\ \sum_i M_{Bi} &= M_{BA} + M_{BB} + M_{BV} = 0 \\ \sum_i M_{Vi} &= M_{VA} + M_{VB} + M_{VV} = 0 \end{aligned} \quad (10.4)$$

由 Onsager 可逆关系 (1931a) 可知，迁移率系数矩阵总是对称的（Shewmon, 1963; Crank, 1967）：

$$M_{ij} = M_{ji} \quad (10.5)$$

从而方程式 (10.2) 可以表示为：

$$j_A = -M_{AA} \frac{\partial}{\partial x} (\mu_A - \mu_V) - M_{AB} \frac{\partial}{\partial x} (\mu_B - \mu_V)$$

$$j_B = -M_{AB} \frac{\partial}{\partial x} (\mu_A - \mu_V) - M_{BB} \frac{\partial}{\partial x} (\mu_B - \mu_V) \quad (10.6)$$

如果空位在各处都处于平衡状态，亦即 $\partial \mu_V / \partial x = 0$ ，则式 (10.6) 可简化为：

$$\begin{aligned} j_A &= -M_{AA} \frac{\partial \mu_A}{\partial x} - M_{AB} \frac{\partial \mu_B}{\partial x} \\ j_B &= -M_{AB} \frac{\partial \mu_A}{\partial x} - M_{BB} \frac{\partial \mu_B}{\partial x} \end{aligned} \quad (10.7)$$

若假设迁移率矩阵 M_{ij} 的非对角部分可以忽略，则得到唯象的 Fick 第一定律的表达式为：

$$\begin{aligned} j_A &= -M_{AA} \frac{\partial \mu_A}{\partial x} = -M_{AA} k_B T \frac{\partial \ln a_A}{\partial x} \\ j_B &= -M_{BB} \frac{\partial \mu_B}{\partial x} = -M_{BB} k_B T \frac{\partial \ln a_B}{\partial x} \end{aligned} \quad (10.8)$$

式中， $\mu = \mu_0 + k_B T \ln a$ ，而 a 表示化学活性。通过这些表达式可以给出著名的菲克 (Fick) 定律形式：

$$\begin{aligned} j_A &= -\tilde{D}_A \frac{\partial c_A}{\partial x} \\ j_B &= -\tilde{D}_B \frac{\partial c_B}{\partial x} \end{aligned} \quad (10.9)$$

式中， \tilde{D}_i 为化学扩散系数，亦即：

$$\tilde{D}_i = D_i \left(1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln v_i} \right) \quad (10.10)$$

式中， γ_i 是组元 i 的活性系数，而 $v_i = c_i / c$ 。利用吉布斯-杜赫姆 (Gibbs-Duhem) 方程 $\sum_i (n_i d\mu_i) = 0$ ，则净通量密度 $j = j_B - j_A$ 由下式给出：

$$j = -M \frac{\partial}{\partial x} (\mu_B - \mu_A) \quad (10.11)$$

如果其非对角部分不能忽略，则 M 等于：

$$M = \frac{1}{2} [(1-c)(M_{BB} - M_{AB}) + c(M_{AA} - M_{AB})] \quad (10.12)$$

式中， $c = c_B$ 。若以化学势来表达亥姆霍兹自由能密度 f ，则

利用 Gibbs-Duhem 关系可推得下式:

$$\frac{\partial f}{\partial c} = \mu_B - \mu_A \quad (10.13)$$

对整体积积分可得到自由能 F 为:

$$F = \int_V f[c(r)] dV \quad (10.14)$$

式中, $dV = dx_1 dx_2 dx_3$ 。菲克第一定律的改进形式可以写为:

$$j = -M \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial c} = -M \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial c} \cdot \frac{\partial c}{\partial c} = -M \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (10.15)$$

由连续性方程可以推导菲克第二定律。连续性方程指出: 通量密度的空间散度必定产生浓度随时间的变化。对于一维系统, 用公式表达的连续性方程为:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial j}{\partial x} = 0 \quad (10.16)$$

从而得到菲克第二定律的表达式为:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(M \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial c} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(M \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (10.17)$$

这类动力学方程可以表达成较常用的 Onsager 扩散公式或金兹堡-朗道方程 (Onsager, 1931a; Onsager, 1931b):

$$\frac{\partial \varphi_i}{\partial t} = -\hat{M}_{ij} \frac{\delta \bar{F}}{\delta \varphi_j} \quad (10.18)$$

式中, \bar{F} 为不同函数 φ_i 的自由能泛函; $\delta \bar{F} / \delta \varphi_j$ 表示热力学驱动力; t 为时间; \hat{M}_{ij} 为对称的 Onsager 动力学算符矩阵; $i = 1, 2, \dots, \theta$ (θ 为动力场的变量); 其中包含了爱因斯坦求和。动力场一般为热力学驱动力的函数, 而式 (10.18) 提供了一种描述动力场的动力学方程的基本方法。应该指出, 尽管式 (10.18) 关于驱动力是线性的。但是它对 φ_i 场却是非线性。众所周知, 上述非线性偏微分联立方程的解, 对初始条件非常敏感。

10.2.2 奥斯特瓦尔德催熟和吉布斯-汤姆逊方程

早在 1900 年, 化学家奥斯特瓦尔德 (W. Ostwald) 曾完成了

历史上关于催熟 (ripening, 有时也译为熟成——译注) 研究的第一个系统性工作。在其工作中, Ostwald 研究了 HgO 颗粒^①在水中的溶解。实验表明, 较小的 HgO 颗粒有较大的溶解度, 亦即比大颗粒溶解于水的倾向大。Ostwald 通过吉布斯-汤姆逊 (Gibbs-Thomson) 方程计算出了各个颗粒表面的曲率, 并根据化学势对这些曲率的依赖关系正确地解释了上述观察结果 (Ostwald, 1900)。就其本意而言, “奥斯特瓦尔德催熟 (Ostwald ripening)” 一词限指晶粒长大反应。在这一反应中, 第二相粒子仅作为溶质原子的汇和源。在本章中, 将丢弃这一狭隘的定义, 而把 Ostwald 催熟用作更广义的概念, 用于表示多分散沉淀物中的竞争性长大现象。

催熟现象对所有沉淀硬化合金的制造及其长期使用都是非常重要的, 尤其是工业铝合金和高温合金。前一种材料——铝合金, 是航空航天应用领域的主要结构材料; 后一种材料, 即高温合金, 可用于制造高温涡轮机主要部件——叶片、叶轮等。在这些系统中, 所谓 Ostwald 催熟, 其起点超越了成核阶段, 一般是把等温条件下的淬火过饱和态作为催熟的出发点。通过基体各个组元的平均浓度 $\bar{c} = c(R^*)$, 并结合其在沉淀物近表面的扩散分布, 从而确定沉淀物微结构颗粒度分布的动态变化: $C^M(R)$ 。实验表明, 晶粒长大现象存在于一级和二级相变过程以及液体之中, 例如过饱和合金脱溶, 以及共晶、共析、包晶、包析相变、初级及次级枝晶生长、失稳分解后期 (Warlimont, 1974; Garrido, 1980; Voorhe and Glicksman, 1984; Ratke and Thieringer, 1985; Khachaturyan 等人, 1988; Haasen, 1991; Wagner and Kampmann, 1991)。

Gibbs-Thomson 方程是理解生长和收缩现象的基础。为方便起见, 在推导该方程时可将 Gibbs 自由焓 G 分成两部分, 亦即:

$$G = G_s + G_0 \quad (10.19)$$

① 在材料科学中, “粒子”这一概念通常专指陶瓷胶粘剂。然而, 在本章中, 将把“颗粒”、“粒子”、“沉淀物”、“脱溶物”等词作为同义词使用。

式中, G_0 是自由焓的贡献, 它是独立的; G_s 为与界面面积有关的焓的贡献。如果相互作用相中至少有一个是有序的, 比如晶体, 则后一部分 G_s 将与其取向有关。对于各向同性界面, 式 (10.19) 可写为:

$$G = \sigma_{MP} A_{MP} + G_0 \quad (10.20)$$

式中, σ_{MP} 是各向同性界面能; A_{MP} 表示球形沉淀物 P 与基体 M 之间的界面面积。

在沉淀物 P 中, A 类原子的化学势等于:

$$\mu_A^P = \left(\frac{\partial G}{\partial N_A} \right)_{T,P} = \mu_{A_0} + \sigma_{MP} \frac{\partial A}{\partial N_A} \quad (10.21)$$

式中, μ_{A_0} 是化学势中与表面无关的部分; N_A 表示沉淀物中的原子数目。若用 V 和 $\Omega = \partial V / \partial N_A$ 分别表示沉淀物体积和原子平均体积, 则式 (10.21) 可以写为:

$$\mu_A^P = \mu_{A_0} + \Omega \frac{\partial A}{\partial V} \cdot \sigma_{MP} \quad (10.22)$$

如果只考虑球状沉淀物, 并设其半径为 R , 则 $\partial A / \partial V$ 可以写成 dA/dV , 其值等于 $2/R$ 。这样, 式 (10.22) 简化为:

$$\mu_A^P = \mu_{A_0} + \frac{2\Omega\sigma_{MP}}{R} \quad (10.23)$$

对于理想溶液, 基体中 A 类原子的化学势则为:

$$\mu_A^M = \mu_{A_0}^{M,0} + k_B T \ln(c^M) \quad (10.24)$$

式中, $\mu_{A_0}^{M,0}$ 是基体中 A 类原子化学势与浓度无关的部分。在达到热力学平衡时, A 类原子在所有相中的化学应该相等, 亦即:

$$\mu_A^P = \mu_A^M \quad (10.25)$$

由式 (10.23) ~ 式 (10.25) 可推出:

$$k_B T \ln(c^M) = \frac{2\Omega\sigma_{MP}}{R} + \mu_{A_0} - \mu_{A_0}^{M,0} \quad (10.26)$$

如果曲率 $1/R$ 非常小, 亦即取 $R \rightarrow \infty$ 时, 式 (10.26) 则变为:

$$k_B T \ln[c^M(R \rightarrow \infty)] = k_B T \ln(c^M) = \mu_{A_0} - \mu_{A_0}^{M,0} \quad (10.27)$$

式中, c^M 表示基体中 A 原子的平衡浓度, 由相图中的溶解度曲线确定。把式 (10.27) 代入式 (10.26), 我们就可推得著名的

吉布斯-汤姆逊 (Gibbs-Thomson) 方程^①, 即为:

$$c^M(R) = c_\infty^M \exp\left(\frac{2\sigma_{MP}\Omega}{k_B T} \frac{1}{R}\right) \quad (10.28)$$

式 (10.28) 表明, 在沉淀物表面附近, A 原子的平衡浓度与实际半径 R 的倒数成指数关系, 如果假定指数函数部分非常小, 亦即 $(2\sigma_{MP}\Omega/k_B T R) \ll 1$, 则式 (10.28) 可以线性化为下式:

$$c^M(R) \cong c_\infty^M \left(1 + \frac{2\sigma_{MP}\Omega}{k_B T} \frac{1}{R}\right) \quad (10.29)$$

这时, 沉淀物近表面的原子浓度直接由式 (10.29) 给出; 在距沉淀颗粒足够远的地方, 其平均浓度为 \bar{c} 。后面将会指出, 上述假设只是在沉淀物体积所占体积分数非常之小的情况下才是成立的。当达到某一临界半径 R^* 时, 沉淀物近表面的平衡浓度就等于平均基体浓度 \bar{c} 。 R^* 与实际颗粒半径的关系决定了沉淀物的局域生长率。如图 10.1 所示, 当 $R^* > R$ 时, 有 $c^M(R) > \bar{c}$, 则沉淀物收缩; 当 $R^* < R$ 时, 有 $c^M(R) < \bar{c}$, 则表现为生长; 而当 $R^* = R$ 时, $c^M(R^*) = \bar{c}$, 则保持稳定。

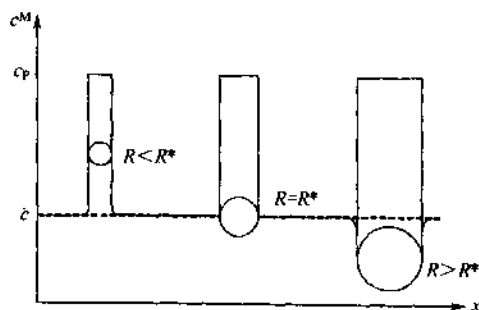


图 10.1 各种沉淀颗粒近表面浓度分布示意图

(R 为颗粒半径, R^* 为临界半径; c_p 为颗粒之外的平衡浓度; \bar{c} 为平均基体浓度, 它等于临界半径为 R^* 的颗粒在其近表面的平衡浓度)

① 当把化学势或浓度作为单位体积的表面积增量 (亦即球形颗粒时的曲率) 的函数表达时, 一般均被称为吉布斯-汤姆逊方程。

因此, 平均基体浓度应该是时间的函数, 并可由下式给出:

$$c(R^*) = \bar{c} = \frac{\int_0^{\infty} c(R) f(R, t) dR}{\int_0^{\infty} f(R, t) dR} \quad (10.30)$$

式中, $f(R, t)$ 表示球形沉淀物在空间和时间上的分布函数, 而 $f(R, t) dR$ 则表示半径在 $R \rightarrow R + dR$ 范围内的沉淀颗粒数。联立式 (10.30) 和式 (10.29), 我们可以得到:

$$c(R^*) = \bar{c} = \frac{\int_0^{\infty} c(R) f(R, t) dR}{\int_0^{\infty} f(R, t) dR} = c_{\infty}^M \left(1 + \frac{2\sigma_{MP}\Omega}{k_B T} \frac{1}{R^*} \right) \quad (10.31)$$

从而推出临界半径 R^* 的简单表达式为:

$$R^* = \frac{2\sigma_{MP}\Omega}{k_B T} \frac{1}{\ln\left(\frac{c}{c_{\infty}^M}\right)} \quad (10.32)$$

对于式 (10.32) 的详细推导, 需要考虑化学扩散问题, 对此请参见 Martin 和 Doherty (1976) 的工作。在典型的两相合金中, 由于 Ostwald 催熟现象, 平均沉淀颗粒数密度变化范围较大, 一般约在 $10^{25} \text{ m}^{-3} \sim 10^{19} \text{ m}^{-3}$ 之间 (Wagner and Kampmann, 1991)。

10.2.3 Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW) 理论

关于多分散沉淀物中的等温竞争性长大现象, LSW 理论提供了一种经典的解析描述方法 (Lifshitz and Slyozov, 1961; Wagner, 1961)。在 LSW 理论的解析推演中, 其基本假说包括以下几个方面: 沉淀相的体积分数趋于零; 基体与沉淀物之间不存在相对运动; 基体是无限大的; 沉淀颗粒均是等轴的; 不存在弹性应力; 满足稳定条件。

在推导 LSW 理论的讨论中, 为方便起见, 一般用通用算符 ∇ 和 Δ 代替笛卡尔坐标的偏微分。在沉淀颗粒催熟长大的过程中, 其体积变化与穿过其表面的扩散通量成比例。并规定, 原子由沉淀物扩散到基体, 记通量为正。对于通过界面的各向同性扩散, 则可

得到下述表达式：

$$\frac{dV}{dt} = 4\pi R^2 \frac{dR}{dt} = -j\Omega 4\pi R^2 \quad (10.33)$$

式中， j 为通量密度； Ω 为原子体积； R 为球形颗粒的半径。显然，沉淀物与基体之间不发生相对运动是式 (10.33) 的必然要求 (Ratke and Thieringer, 1985; Wan and Sahm, 1990a; Wan and Sahm, 1990b)。如果忽略扩散系数对浓度的依赖关系，利用菲克第一定律 [即式 (10.8)]，可以得到通量密度更为方便的表达式：

$$j = -D\nabla c \quad (10.34)$$

式中， D 是 A 原子在沉淀物近表面处的扩散系数。由于在 LSW 理论中通常约定 $c \rightarrow 0$ ，因而忽略化学扩散是可以理解的。这样，在不考虑化学扩散的情况下，利用菲克第二定律 (拉普拉斯方程) 的稳定形式 ($\partial c / \partial t = 0$)，则有：

$$\nabla [D\nabla c(r)] = D\nabla^2 c(r) = \nabla^2 c(r) = \Delta c(r) = 0 \quad (10.35)$$

其中算符 ∇ 和拉普拉斯算符 Δ 分别对应于一阶和二阶偏微分，假定边界条件为：

$$c(r=R) \equiv c_R \quad (10.36)$$

$$c(r \rightarrow \infty) = \bar{c}$$

由此可以推得沉淀颗粒表面处的浓度梯度为：

$$\nabla c|_R = \frac{\bar{c} - c_R}{R} \quad (10.37)$$

则沉淀颗粒的生长速率等于：

$$\frac{dR}{dt} = \Omega D \frac{\bar{c} - c_R}{R} \quad (10.38)$$

令 $\lambda = 2\sigma_{MP}\Omega c_{\infty} / (k_B T)$ ，则有：

$$c_R = c_{\infty} + \frac{\lambda}{R} \text{ 和 } \bar{c} = c_{\infty} + \frac{\lambda}{R^*} \quad (10.39)$$

联立式 (10.38) 和式 (10.39)，可以得到 (Greenwood, 1956)：

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\lambda \Omega D}{R^2} \left[\frac{R}{R^*(t)} - 1 \right] \quad (10.40)$$

在催熟过程中，大颗粒的生长是以“牺牲”若干小颗粒为代价的。这将导致平均颗粒粒度有一个漂移，从而也将给出不同的平均基体浓度 \bar{c} 。由此可见，临界颗粒半径作为时间的函数 $R^*(t)$ 将是不断增大的。

与此对应，球形沉淀物的分布函数 $f(R, t)$ 满足连续性方程 (Lifshitz and Slyozov, 1961; Wagner, 1961)，亦即：

$$\frac{\partial f(R, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R} \left[f(R, t) \frac{\partial R}{\partial t} \right] = 0 \quad (10.41)$$

这一非线性偏微分方程可以通过引入下列无量纲参数进行改写：

$$\rho = \frac{R}{R_0^*} \text{ 和 } \tau = \ln \left(\frac{R^*}{R_0^*} \right)^3 \quad (10.42)$$

式中， R_0^* 是 t_0 时的临界颗粒半径。正如 Lifshitz、Slyozov 和 Wagner 所证明的那样，对于 $t \rightarrow \infty$ 的渐近情况，无量纲分布函数 $f(\rho, \tau)$ 表示的是稳定态，并能按照下式分离：

$$f(\rho, \tau) = g(\tau) \cdot h(\rho) \quad (10.43)$$

通过这种分离拟设条件，可以对无量纲分布函数进行求解，并能更清楚地显示其物理意义。其中第一个函数 $g(\tau)$ 描述了临界半径 R^* 的时间演化：

$$g(\tau) = g_0 \exp(-\beta \tau) \quad (10.44)$$

式中， $\tau = \tau(R^*)$ [见式 (10.42)]；第二个函数 $h(\rho)$ 描述了颗粒粒度的分布：

$$h(\rho) = \frac{81}{2^{3/4}} \frac{\rho^2}{(3/2 - \rho)^{11/4}} \frac{1}{(3 + \rho)^{7/4}} \exp \left(-\frac{\rho}{3/2 - \rho} \right) \quad (10.45)$$

应当强调，上面由分离参数给出的解仅在 $t \rightarrow \infty$ 时才是有效的，亦即这里讨论的结果仅适用于催熟长大的后期阶段。最后，在 LSW 理论中，临界半径 R^* 随时间的变化满足下式：

$$R^{*3} - R_0^{*3} = \nu \epsilon (t - t_0) = C_{\text{LSW}} (t - t_0) \quad (10.46)$$

式中， ϵ 和 C_{LSW} 是与材料有关的常数； ν 为与材料不相关的常

数 ($\nu_{LSW}=4/9$)。

基于原始的 LSW 理论,人们提出了多种改进完善型的解析平均场方法,诸如考虑沉淀物非零体积分数等。这些理论对于颗粒粒度分布的预测,一般给出的是平坦分布;而对于临界半径的演化则具有相同的时间依赖关系,亦即 $R^* \propto t^{1/3}$ 。

10.3 连续体相场动力学模型

10.3.1 Cahn-Hilliard (CH) 模型和 Allen-Cahn (AC) 模型

对于均匀、单相的二元溶液,假定从同一个某一足够高的均匀温度开始,通过急冷却使温度降低到低于其临界溶解温度的上限,则在这个过程中将发生渐进的相分离。然而,要发生相变必须满足两个条件:其一,由于骤冷使溶液变成了两相共存区;其二,温度能够满足扩散需要。

相分离既可以通过亚稳定区域成核与生长的非连续过程实现,也可以由不稳定区域失稳分解的连续过程实现 (Cahn and Hilliard, 1971; Christian, 1975; Gunton 等人, 1983; Ratke, 1987; Wagner and Kampmann, 1991)。对于亚稳区域,小的浓度起伏将以增加成核能的方式使系统总自由能增加;当起伏足够大,但仍为有限浓度(即沉淀物浓度)的扰动时,将使得系统的总自由能减少。这就表明,非连续性成核以及随后核的生长,将引起整个固溶体不稳定,并导致相分离。

与此相反,连续相分离,正像由失稳分解所描述的那样,它是从相变一开始就逐渐的使自由能减少,也就是说,它是一个未活化的过程且不存在阈能。利用 Cahn-Hilliard 模型 (1958),可以对上述相干(亦即同构)分解现象进行理论描述,通过该模型可以把朗道能量项(见 10.3.2 节)和广义扩散定律[即式 (10.17) 和式 (10.18)]有机地结合起来。原始的 Cahn-Hilliard 模型在非相干相变(即相变引起了长程有序、晶体取向或晶体结构的变化)问题上的推广扩展,从而构成了所谓 Allen-Cahn 模型及其广义化的派生模型的研究内容。

Cahn-Hilliard 模型是利用保守场变量（例如化学浓度）对相变现象动力学进行描述，而 Allen-Cahn 模型则通过非保守变量（如长程有序）对相变问题进行处理。

在一定条件下，Cahn-Hilliard 模型和 Allen-Cahn 模型均可以进行解析求解。然而，在现代计算材料学的应用中，这些方法要转换为空间离散的形式，亦即把含时变量定义为空间场变量，对此需要采用数值求解方法（Khachaturyan, 1983; Cahn and Khachaturyan, 1991a; Chen 等人, 1992; Johnson 等人, 1994; Chan and Rey, 1995; Chen and Wang, 1996; Wang 等人, 1996）。通过这些变量对空间坐标的依赖关系，就可以确定非均匀组分和结构相场，并对相分离动力学及其结构形态进行模拟预测。由于各种守恒及非守恒场变量（如浓度，结构，取向，长程有序等）的空间梯度描述了各相之间的扩散界面（亦即不存在尖锐的界面），因此有时也把这种场合建立的模型称为“相场动力学模型（phase field kinetic models）”或“扩散相场动力学模型”（如图 10.2 所示）。

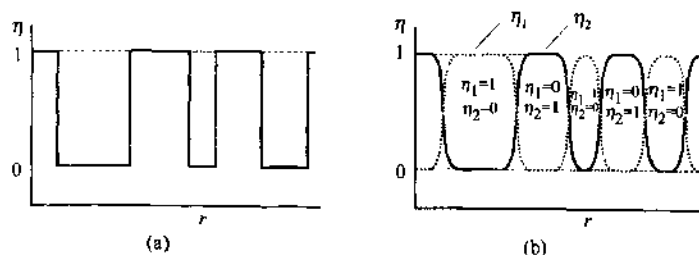


图 10.2 一维尖锐 (a) 界面和扩散 (b) 界面示意图

（其中在相场模型中，晶界是非锐变的，而是以取向
场变量梯度在 0 和 1 之间的变化来表示）

作为广义相场方法的基础，首先构造一个依赖于保守和非保守场变量的自由能密度泛函，这一泛函应是严格地 Landau 型或 Redlich-Kister 型；并借此建立 Ginzburg-Landau 或 Onsage 动力学方程组 [见式 (10.18)]。综合起来，可以得到：

$$\begin{aligned}
\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= M \nabla^2 \frac{\delta \tilde{F}}{\delta c(\mathbf{r}, t)} \\
\frac{\partial \eta_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= -\hat{L}_{i\theta} \frac{\delta \tilde{F}}{\delta \eta_i(\mathbf{r}, t)} \\
&\dots \\
\frac{\partial \eta_\theta(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= -\hat{L}_{\theta\theta} \frac{\delta \tilde{F}}{\delta \eta_\theta(\mathbf{r}, t)}
\end{aligned} \tag{10.47}$$

式中, $c(\mathbf{r}, t)$ 是浓度场变量, 这里定义为溶剂体积分数; $\eta_i(\mathbf{r}, t)$ 表示 i 个不同的结构场变量, $i=1, 2, \dots, \theta$; \tilde{F} 为自由能泛函; t 为时间; \mathbf{r} 为空间坐标; \hat{L}_{ij} 为动力学结构算符的对称矩阵; M 为扩散动力学系数 (迁移率); θ 表示动力学结构场的数目。若假定系数 M 和 \hat{L}_{ij} 与结构参数和浓度均无关, 则化学势可由下式确定:

$$\left[\frac{\delta \tilde{F}}{\delta \chi_i(\mathbf{r}, t)} \right]_{T, j \neq i} = \mu_i(\mathbf{r}) \tag{10.48}$$

式中, $\chi_i(\mathbf{r}, t)$ 表示原函数 $c(\mathbf{r}, t)$ 和 $\eta_j(\mathbf{r}, t)$ 的广义场。如果不计结构参数对化学势的影响, 则导数 $\delta \tilde{F} / \delta c(\mathbf{r}, t)$ 就是化学势的局域值 $\mu(\mathbf{r})$ 。

如果 M 变为浓度的函数, 例如在较大浓度的情况下, 在式 (10.47) 中的 Onsager 第一关系可以写成如下形式:

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \nabla \left[M \nabla \frac{\delta \tilde{F}}{\delta c(\mathbf{r}, t)} \right] \tag{10.49}$$

Cahn-Hilliard 模型是基于式 (10.47) 中的第一个表达式以及存在浓度场的假定。浓度表示了系统在各个空间和时间点的相的特性。若把能量作为相应的浓度场及其梯度的泛函, 则一个二元非均匀溶液系统的总自由能可以写成下列形式:

$$\tilde{F} = \int_V f_i[c(\mathbf{r}, t)] dV \equiv \int_V \{ f[c(\mathbf{r}, t)] + \kappa [\nabla c(\mathbf{r}, t)]^2 \} dV \tag{10.50}$$

(10.16)。这种方法也因而只能用于讨论同构相变。这里所谓同构，是指不同相之间的差别仅在于浓度，而其中具有相同的长程有序、晶体取向、弹性应变和晶体结构。其中的晶体结构，对工程材料相变来讲通常是重要的。为使扩散金兹堡-朗道型动力学相场模型推广应用于非同构相变现象的预测，应该另外地考虑非保守场，诸如结构场和相场。在对这种结构与有序相场对相分离动力学及其结构形态的影响作用进行处理时，可以通过采用式(10.47)中属于微分形式的部分，以及改进型自由能公式。这时的改进型自由能，不仅与化学浓度有关，而且还依赖于一个或多个结构变量 $\eta_i(\mathbf{r}, t)$ ，这里 $i=1, \dots, \theta$ 。

对于只有一个结构变量的系统，若假定这个变量为长程有序场变量 $\eta(\mathbf{r}, t)$ ，则其对自由能密度的局域贡献可由下式确定：

$$f_{\text{loc}}[c(\mathbf{r}, t), \eta(\mathbf{r}, t)] = \frac{C_3}{2}[c(\mathbf{r}, t) - c_{\text{crit}}]^2 + \frac{C_4}{4}[c_{\text{crit}} - c(\mathbf{r}, t)]\eta(\mathbf{r}, t)^2 - \frac{C_5}{4}\eta(\mathbf{r}, t)^4 + \frac{C_6}{6}\eta(\mathbf{r}, t)^6 \quad (10.57)$$

式中， C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 、 c_{crit} 和 $c_{\text{crit}2}$ 均为由理论或实验数据拟合得到的唯象常数。

对于更复杂的总自由能密度泛函，则需要更多的变量来描述。比如说， θ 作为结构场变量，表示取向的数目，以及化学浓度场 β 等。这时泛函的通用形式可以写成：

$$\begin{aligned} & f_t[c_1(\mathbf{r}, t), c_2(\mathbf{r}, t), \dots, c_\beta(\mathbf{r}, t), \eta_1(\mathbf{r}, t), \eta_2(\mathbf{r}, t), \dots, \eta_\theta(\mathbf{r}, t)] \\ &= f_0[c_1(\mathbf{r}, t), c_2(\mathbf{r}, t), \dots, c_\beta(\mathbf{r}, t), \eta_1(\mathbf{r}, t), \eta_2(\mathbf{r}, t), \dots, \eta_\theta(\mathbf{r}, t)] \\ &+ f_{\text{loc}}[c_1(\mathbf{r}, t), c_2(\mathbf{r}, t), \dots, c_\beta(\mathbf{r}, t), \eta_1(\mathbf{r}, t), \eta_2(\mathbf{r}, t), \dots, \eta_\theta(\mathbf{r}, t)] \\ &- Ts[c_1(\mathbf{r}, t), c_2(\mathbf{r}, t), \dots, c_\beta(\mathbf{r}, t), \eta_1(\mathbf{r}, t), \eta_2(\mathbf{r}, t), \dots, \eta_\theta(\mathbf{r}, t)] \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{q=1}^{\beta} \kappa_q^c [\nabla c_q(\mathbf{r}, t)]^2 + \frac{1}{2} \sum_{p=1}^{\theta} \kappa_p^s [\nabla \eta_p(\mathbf{r}, t)]^2 \end{aligned} \quad (10.58)$$

式中， κ_q^c 是对应于化学梯度的界面能系数； κ_p^s 是相应于取向梯度（晶界）的界面系数（Cahn and Hilliard, 1958; Chen and Wang, 1996）。类似于在 Eshelby 方程中的表述，同样在变分形式

密度。对于一个理想的混合体系，设有 A 和 B 两种组分，则 $f_0[c(\mathbf{r}, t)]$ 与各组分化学势及浓度存在下列关系：

$$f_0[c(\mathbf{r}, t)] = c(\mathbf{r}, t)\mu_0^A + [1 - c(\mathbf{r}, t)]\mu_0^B \quad (10.52)$$

根据 Redlich-Kister 方法，对于含有两种原子 A 和 B 的固溶体，其局域能或混合能可以近似由下式给出：

$$f_{\text{loc}}^R[c(\mathbf{r}, t)] = c(\mathbf{r}, t)[1 - c(\mathbf{r}, t)] \sum_i C_{A-B}^i(T) \{[1 - c(\mathbf{r}, t)] - c(\mathbf{r}, t)\}^i \quad (10.53)$$

式中， $C_{A-B}^i(T)$ 表示一组唯象系数，其中一部分依赖于温度，这组系数可从实验上确定或由理论推出。熵的引入保证了 $f[c(\mathbf{r}, t)]$ 的斜率在 c 趋于 0 或 1 时变为无穷大，其熵的表达式为：

$$s = -R\{c(\mathbf{r}, t)\ln c(\mathbf{r}, t) + [1 - c(\mathbf{r}, t)]\ln[1 - c(\mathbf{r}, t)]\}/\Omega_m \quad (10.54)$$

式中， Ω_m 为摩尔体积； $R = k_B N_L$ 。

设由 A 和 B 组成非均匀二元同构溶液，则该系统的总自由能可根据下式计算：

$$\begin{aligned} \tilde{F} = & \int_V [c(\mathbf{r}, t)\mu_0^A + (1 - c(\mathbf{r}, t))\mu_0^B \\ & + c(\mathbf{r}, t)[1 - c(\mathbf{r}, t)] \sum_i C_{A-B}^i(T) \{[1 - c(\mathbf{r}, t)] - c(\mathbf{r}, t)\}^i \\ & + RT\{c(\mathbf{r}, t)\ln c(\mathbf{r}, t) + [1 - c(\mathbf{r}, t)]\ln[1 - c(\mathbf{r}, t)]\} / \Omega_m \\ & + \kappa[\nabla c(\mathbf{r}, t)]^2] dV \end{aligned} \quad (10.55)$$

关于自由能密度，我们经常见到的第二种表述方法就是所谓的朗道形式，即：

$$\begin{aligned} f[c(\mathbf{r}, t)] = & f_0[c(\mathbf{r}, t)] + f_{\text{loc}}^{\text{and}}[c(\mathbf{r}, t)] - Ts[c(\mathbf{r}, t)] \\ = & f_0[c(\mathbf{r}, t)] + \frac{C_1}{2}[c(\mathbf{r}, t) - c_{\text{crit}}]^2 + \frac{C_2}{4}[c(\mathbf{r}, t) - c_{\text{crit}}]^4 - Ts[c(\mathbf{r}, t)] \end{aligned} \quad (10.56)$$

式中， C_1 、 C_2 和 c_{crit} 是由实验或理论拟合得到的唯象常数。下一节对朗道能量密度函数将进行更详细的讨论。

Cahn-Hilliard 方程是使用场变量对浓度分布的描述。浓度场是一个保守场，因为它的任何变化都必须满足连续性方程，即式

式中, V 为系统占有的体积; $f_i[c(r, t)]$ 是总的自由能密度; $f[c(r, t)]$ 表示 $f_i[c(r, t)]$ 中的均匀部分, 也就是无梯度均匀相的自由能密度; $\kappa[\nabla c(r, t)]^2$ 是梯度项, 它描述了非均匀系统中另外的自由能, 例如界面能等; κ 为正的常数, 它与各个界面的常数相联系。 κ 一般作为权重常数出现在界面“损失”项中, 表示使系统中的总界面面积减少的一种倾向。由于式中的 $\kappa[\nabla c(r, t)]^2$ 项所描述的相当于界面不存在突变的情况, 因而这可以直接用于区别和确定因浓度变化产生的界面, 而对于仅仅由结构变化引起的边界的处理目前还不是很清楚, 像晶粒边界就是如此。对于自由能密度项中的均匀部分 $f[c(r, t)]$, 在处理亚稳边界问题时, 通常假设 f 具有“双阱”的形式(如图 10.3)。应当指出, 对于连续相分离的实际模拟而言, 上述均匀部分的自由能必须与所描述的亚稳界自由能曲线, 甚至包括凸凹部分在内都应当很好地一致。在经典化学方法中, $f[c(r, t)]$ 的近似表达式为:

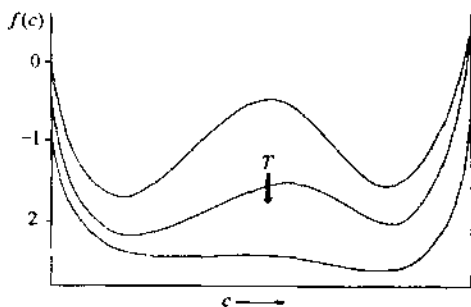


图 10.3 自由能密度 $f[c(r, t)]$ 中均匀部分的“双阱”示意图

图中箭头表示温度增加的方向; 图示为二元固溶体的亚稳系统

$$f[c(r, t)] = f_0[c(r, t)] + f_{\text{loc}}[c(r, t)] - Ts[c(r, t)] \quad (10.51)$$

式中, $f_0[c(r, t)]$ 表示两相理想溶液的平衡自由能密度函数; $f_{\text{loc}}[c(r, t)]$ 是局域自由能密度; $s[c(r, t)]$ 是摩尔熵。对于有涨落的同构系统, 只有在化学场中, 其局域能量密度才等于化学混合能

中,也可以包含有弹性应力对总自由能的影响(参见 10.5 节)(Khachaturyan, 1983; Dreyer, 1995; Löchte 等人, 1998)。

10.3.2 热涨落

就所考察的系统而言,除了其初始的化学及结构空间状态之外,系统的选择通常是随机的,而按照式(10.47)所进行的模拟则是完全确定的。尽管通过上述模拟方法可以恰当地描述生长和粗粒化现象,但是这些方法不能处理成核问题(Wang 等人, 1996)。为了克服这一不足,应在式(10.47)各式的右边分别增加一项随机朗之万力 $\xi(r, t)$, 这样式(10.47)就变成:

$$\begin{aligned}\frac{\partial c(r, t)}{\partial t} &= M \nabla^2 \frac{\delta \tilde{F}}{\delta c(r, t)} + \xi(r, t) \\ \frac{\partial \eta_l(r, t)}{\partial t} &= -\hat{L}_l \frac{\delta \tilde{F}}{\delta \eta_l(r, t)} + \xi_l(r, t) \\ &\dots \\ \frac{\partial \eta_p(r, t)}{\partial t} &= -\hat{L}_p \frac{\delta \tilde{F}}{\delta \eta_p(r, t)} + \xi_p(r, t)\end{aligned}$$

式中,噪声函数 $\xi_p(r, t)$ 和 $\xi(r, t)$ 是高斯分布,并满足涨落耗散定理的要求(Landau 和 Lifshitz, 1980; Wang 等人, 1996)。

事实上,朗之万噪声项相当于把统计表达式重新变成了微观形式。所有这些随机脉冲集中反映了布朗粒子运动的影响和作用。这就是热涨落,并假定热涨落的系综平均为零(Kramers, 1940; Chandrasekhar, 1943; Risken, 1984)。这就意味着朗之万力在大小和符号上均是互不相关的无规则地变化。

利用在 FORTRAN 和 C 程序库中通用的快速傅里叶(Fourier)变换,可以获得上述场的解。关于在倒易空间的解法已有研究者给出了很好的描述,请参见下列作者的文章:Küpper and Masbaum (1994), Chan and Rey (1995), 以及 Copetti and Elliott (1996)。

10.3.3 朗道能量密度泛函

在对近临界点热力学势的描述中,其最简单也最广泛应用的方法之一是由朗道针对磁性系统提出来的(Landau, 1937a, 1937b)。这一方法基于这样一个假说,亦即在临界点附近可以将热力学势按幂级数展开。若以最近邻结合焓及其组态(也称位形)熵表达自由能,则通过简单的物理推导,可以得到朗道二次形式的表达式。

本节将讨论动力学方程与浓度场的朗道热力学势之间的组合(Cahn and Hilliard, 1958)。以 Onsager 和 Ginzburg-Landau 扩散方程[即式(10.18)]为出发点,并利用朗道势以及式(10.50)给出的梯度界面项,推得经典的 Cahn-Hilliard 方程(Cahn, 1961)为:

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = M \nabla^2 \left[\left(\frac{\partial F}{\partial c(\mathbf{r}, t)} \right)_T - k \nabla^2 c(\mathbf{r}, t) \right] \quad (10.59)$$

在临界值 T_c 和 c_{crit} 附近,就局域自由能来说,下列泰勒级数方法与朗道磁性理论是一致的。

$$\begin{aligned} f[c(\mathbf{r}, t)] = & f_0 + \frac{A}{2} [c(\mathbf{r}, t) - c_{crit}]^2 + \frac{B}{4} [c(\mathbf{r}, t) - c_{crit}]^4 \\ & + \frac{C}{6} [c(\mathbf{r}, t) - c_{crit}]^6 + \dots \end{aligned} \quad (10.60)$$

将上式求导则有:

$$\begin{aligned} \left\{ \frac{\partial f[c(\mathbf{r}, t)]}{\partial c(\mathbf{r}, t)} \right\}_T = & A[c(\mathbf{r}, t) - c_{crit}] + B[c(\mathbf{r}, t) - c_{crit}]^3 \\ & + C[c(\mathbf{r}, t) - c_{crit}]^5 + \dots \end{aligned} \quad (10.61)$$

式中,当 T 在临界温度 T_c 以下时, $c(\mathbf{r}, t) \equiv c_B$, $A < 0$, $B > 0$ 。由于上述级数展开依赖于一个小量 $c(\mathbf{r}, t) - c_{crit}$, 当考虑到该小量足够小时,则可写成近似形式:

$$\left\{ \frac{\partial f[c(\mathbf{r}, t)]}{\partial c(\mathbf{r}, t)} \right\}_T \cong A[c(\mathbf{r}, t) - c_{crit}] + B[c(\mathbf{r}, t) - c_{crit}]^3 \quad (10.62)$$

联立式(10.59)和式(10.62),可以得到描述磁介质中相变现象的金兹堡-朗道经典方程(Gunton 等人, 1983):

$$\frac{\partial}{\partial t}[c(\mathbf{r}, t) - c_{\text{crit}}] = M \nabla^2 \{ A[c(\mathbf{r}, t) - c_{\text{crit}}] + B[c(\mathbf{r}, t) - c_{\text{crit}}]^3 - k \nabla^2 [c(\mathbf{r}, t) - c_{\text{crit}}] \} \quad (10.63)$$

10.3.4 线性化 CHGL 理论的求解问题

如果满足浓度涨落比较小的条件, 则可以对亚稳沉淀物的初期阶段进行计算预测。根据这个条件, 式 (10.59) 右边关于浓度的非线性部分是忽略不计的, 同时还规定相分离是同构的。这就意味着所考虑的场是保守场, 而且不需要考虑其他场。

如果假定迁移率 M 是一个常数, 则 Cahn-Hilliard 方程, 亦即式 (10.59) 可按照下式线性化:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = M \left(\frac{\partial^2 F}{\partial c^2} \right)_{c_0} \nabla^2 c - 2\kappa \nabla^4 c \quad (10.64)$$

式中, c_0 是开始时的平均浓度。在非稳定区域, 对于相对较大的扩散距离, 其扩散系数 \tilde{D} 变为负值。这就是说, 此时的浓度涨落不仅没有消失, 反而起伏更加剧烈。

$$\tilde{D} \cong M \frac{\partial^2 F}{\partial c^2} \bigg|_{c_0} \quad (10.65)$$

当 \tilde{D} 的符号由正变为负时, 就是所谓的负扩散 (up-hill diffusion) 现象, 这正是亚稳分解 (亦称失稳分解) 的特征性质所在 (Cahn, 1961)。

采用傅里叶变换可以得到式 (10.64) 的解析解。其通解为:

$$c - c_0 = \sum_k [A(k) \cos(k\mathbf{r}) + B(k) \sin(k\mathbf{r})] e^{R(k)t} \quad (10.66)$$

式中, $R(k)$ 是放大因数, $k_i = \frac{2\pi}{\lambda_i}$, 这里 λ_i 为涨落 i 的波长。

其中 $R(k)$ 满足下式:

$$R(k) = -Mk^2 \left(\frac{\partial^2 F}{\partial c^2} \bigg|_{c_0} + 2\kappa k^2 \right) \quad (10.67)$$

这一放大因数决定着相分离的热力学方向。式 (10.66) 和式 (10.77) 表明, 只有满足 $\partial^2 F / \partial c^2 \big|_{c_0} < 0$ 且有 $|\partial^2 F / \partial c^2 \big|_{c_0}| > |2\kappa k^2|$, 浓度涨落才是增加的; 亦即在非稳定区域,

$R(k)$ 为正值, 以使得 $c - c_0$ 涨落增强。由式 (10.67) 式推出其最快增长波长 λ_{\max} 的表达式为:

$$\lambda_{\max} = \sqrt{8\pi^2} \left[-\frac{1}{2\kappa} \frac{\partial^2 F}{\partial c^2} \bigg|_{c_0} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (10.68)$$

由此可见, 在亚稳界相分离初期阶段, 其基本表现形态是在固定波长情况下, 周期性浓度调制的线性叠加的结果。但要注意, 这时的调制幅度是随机的。

10.4 微观相场动力学模型

基于金兹堡-朗道模型的各种确定性相场方法, 可以从更为统计的角度正确预测相变的主微结构路径, 但通常不能处理原子层次上的结构问题 (Khachaturyan, 1968; Wang 等人, 1996)。

为此, Khachaturyan (1968) 创立了微观晶格扩散理论, 它是对用于相分离现象模拟的 Ginzburg-Landau 连续体场动力学模型的推广和发展。后来, Chen (1995) 利用类似的微观方法模拟了晶粒生长。

对于空间上分布不均匀的合金, 利用 Khachaturyan 提出的微观方法, 能够同时对有序化和分解的扩散动力学进行描述。在这种合金中, 通过一个非平衡自由能泛函把组分和长程有序参数联系起来。这种方法与其相对应的连续体方法最大的不同点就是, 在 Ginzburg-Landau 或 Onsager 方程组中出现的宏观动力学系数, 可以在微观层次上进行计算。为了这一目的, Khachaturyan 建议引入微观场, 用于描述由原子在晶格格座上的初级扩散跃迁引起的位移相变。在相变过程中将发生一系列现象, 诸如: 原子有序化, 反相畴界运动, 浓度分层, 以及多分散沉淀物的 Ostwald 催熟 (从长程有序分布及组分随时间演变的角度理解) 等现象。所以, 根据非理想固溶体中晶格格座扩散的思想, 可把微观场动力学方法公式化、具体化, 这实际上是一个相互作用原子系统的无规行走问题 (Chen and Khachaturyan, 1991a)。最后得到的动力学方程组是非线性有限差分式微分方程组, 对此只能进行数值求解。

代表原子结构和合金构造形貌的微观场，可以由单格座占有概率函数 $\chi(r, t)$ 表征。概率函数 $\chi(r, t)$ 实际上就是占有数 $c(r)$ 在整个时间相关系综上的平均，亦即 $\chi(r, t) = \langle c(r) \rangle$ ，这里 $\langle \dots \rangle$ 表示求平均。由此可见，这一实空间函数的值表示了溶质原子在格座 r 和时刻 t 被观察到的概率。占有数可按照下列规定给出：

$$c(r) = \begin{cases} 1 & \text{当格座 } r \text{ 被溶质原子占据时} \\ 0 & \text{其他情况} \end{cases} \quad (10.69)$$

上述微观场的动力学演化是由 Ginzburg-Landau 或 Onsager 动力学方程式 (10.18) 描述的，亦即：

$$\frac{\partial \chi(r, t)}{\partial t} = \sum_{r'} L(r-r') \frac{\delta \tilde{F}}{\delta \chi(r', t)} \quad (10.70)$$

式中， \tilde{F} 是函数 $\chi(r', t)$ 的自由能泛函； $\delta \tilde{F} / \delta \chi(r', t)$ 是热力学驱动力； t 表示时间； $L(r-r')$ 表示微观动力学对称矩阵。在这一动力学矩阵中出现的系数，与平均扩散时间成反比。这一平均扩散时间是对于由格座 r 到格座 r' 的一系列初级跃迁而言的。这种推导动力学系数矩阵的思想，集中体现了微观晶格扩散理论（相对于传统的连续体场动力学方法）的主要创新点（Khachaturyan, 1968；Khachaturyan 等人，1988；Wang 等人，1996）。在对式 (10.47) 的数值求解时，仅考虑最近邻的作用；与此相比，微观方法 [亦即式 (10.70)] 是在每个时间步都考虑整个浓度场。

溶质原子占据格座的概率满足守恒条件，即有：

$$N_s = \sum_r \chi(r, t) \quad (10.71)$$

式中， N_s 是系统中的溶质原子数。由于存在源或汇，由不同子沉淀物被排除在外的情况，应该有下式成立：

$$\frac{dN_s}{dt} = 0 \quad (10.72)$$

把式 (10.72) 和式 (10.70) 结合起来，从而推出：

$$\frac{dN_s}{dt} = \left[\sum_r L(r) \right] \left[\sum_{r'} \frac{\delta \tilde{F}}{\delta \chi(r', t)} \right] = 0 \quad (10.73)$$

由于所有热力学元驱动力 $\delta \bar{F}/\delta \chi(r', t)$ 之和不一定为零，所以第一个乘数必定为零，亦即：

$$\sum_r L(r) = 0 \quad (10.74)$$

通过对式 (10.70) 进行傅里叶变换，可以得到倒易空间表示，即为：

$$\frac{\partial \overset{\vee}{\chi}(k, t)}{\partial t} = \sum_r \overset{\vee}{L}(k) \left[\frac{\delta \bar{F}}{\delta \chi(r, t)} \right]_k \quad (10.75)$$

式中， $[\delta \bar{F}/\delta \chi(k, t)]_k$ 、 $\overset{\vee}{\chi}(k, t)$ 和 $\overset{\vee}{L}(k)$ 分别表示在实空间对应函数 $\delta \bar{F}/\delta \chi(r, t)$ 、 $\chi(r, t)$ 和 $L(r)$ 的离散傅里叶变换，并由下式给出：

$$\begin{aligned} \overset{\vee}{\chi}(k, t) &= \sum_r \chi(k, t) e^{-ikr} \\ \overset{\vee}{L}(k) &= \sum_r L(k) e^{-ikr} \end{aligned} \quad (10.76)$$

对于没有结构变化的相分离，介观不均匀性的特征波长 d ，一般要比晶格间隔 a 大得多。在这种情况下，只有在以 $k=0$ 为中心的周围附近 $\overset{\vee}{\chi}(k, t)$ 才是有意义的，其中 $|k|$ 是 $2\pi/d$ 的量级。从而，函数 $\overset{\vee}{\chi}(k, t)$ 是介观浓度场 $c(r)$ 的傅里叶变换。对 $\overset{\vee}{\chi}(q, t)$ ($|q|=|k-k_0|$) 进行类似地考虑，则 $\overset{\vee}{\chi}(q, t)$ 是长程参数场 $\chi(r)$ 的傅里叶变换。 $L(r)$ 的傅里叶变换由下式给出：

$$\overset{\vee}{L}(k) \approx -M_g k_i k_j \quad (10.77)$$

其中展开系数张量为：

$$M_g = \left[\frac{\partial^2 \overset{\vee}{L}(k)}{\partial k_i \partial k_j} \right] \quad (10.78)$$

把这些系数重新代入 Onsager 方程的傅里叶变换 [即式 (10.75)]，从而得到：

$$\frac{\partial \overset{\vee}{\chi}(k, t)}{\partial t} = -M_g k_i k_j \left[\frac{\delta \bar{F}}{\delta \chi(r, t)} \right]_k \quad (10.79)$$

其傅里叶逆变换为：

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = M_{ij} \nabla_i \nabla_j \left[\frac{\delta \bar{F}}{\delta \chi(\mathbf{r}, t)} \right] \quad (10.80)$$

这是与 Cahn-Hilliard 方程吻合的。从其微观方法过渡到介观唯象动力学方程可以发现，由元（初级）扩散跃迁可计算出宏观动力学系数，关于这种方法更详细地讨论，请参见下列作者的文章：Chen and Khachaturyan (1991a)，Chen and Wang (1996)，and Wang, Chen, and Khachaturyan (1996)。

10.5 关于弹性应力的考虑

同时考虑弹性项、界面及朗道型化学部分对自由能泛函贡献项的综合处理方案，已经在 Eshelby (1957) 和 Khachaturyan (1983) 的研究中进行了描述。本书将在第十七章中给出经典 Eshelby 相关公式的推导。

弹性项的推导是以连续体均匀性假说为基础的。显然，这一假说应该与弹性性质密切联系，亦即弹性常数与原子浓度无关。弹性场是以应变源的按对相互作用思想给以描述的，因而弹性场可由叠加原理计算给出。

按照 Khachaturyan (1983) 的做法，其推导可分五步完成。第一步，把所考虑的系统分成 s 个相等的子单元，每个子单元都具有均匀的浓度。这些小单元可由下列形状函数 (form-function) 表示：

$$\theta(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1 & \text{在体积元 } \Omega_p \text{ 之内} \\ 0 & \text{在体积元 } \Omega_p \text{ 之外} \end{cases} \quad (10.81)$$

其系统总体积可表示为 $\Omega = \sum_{p=1}^s \Omega_p$ 。

第二步，从均匀基体中移走所感兴趣的体积元 Ω_p^0 ，以便使其不受外界应力作用，并使其内部状态有一个变化，例如浓度变化等，这时将会产生一个本征应变 $\varepsilon_p^0(p)$ 。这一应变把所考虑的体积元变成了 Ω_p^* 。

应该指出，这前两步并没有改变其弹性能。这是因为在第一步

并没有形成真实表面，在第二步并没有因为碰着外界应力而引起体积的扩张或收缩。

第三步，以一定方式对体积元 Ω_p^0 施加应力，使其恢复为原来 Ω_p^0 的形状。利用各向异性弹性理论的胡克线性定律 [亦即式 (9.29)]，使体积元变形所需的机械功 [见式 (9.63) ~ 式 (9.68)] 可根据下式计算：

$$\begin{aligned} F_1^* &= \frac{1}{2} \sum_{p=1}^s \int_{\Omega} \theta_p(\mathbf{r}) \sigma_{ij}^0(p) [-\epsilon_{ij}^0(p)] d\mathbf{r}^3 \\ &= \frac{1}{2} \sum_{p=1}^s \int_{\Omega} \theta_p(\mathbf{r}) C_{ijkl} [-\epsilon_{ij}^0(p)] [-\epsilon_{kl}^0(p)] d\mathbf{r}^3 \quad (10.82) \end{aligned}$$

式 (10.82) 中采用了爱因斯坦求和约定。

正如表达式 $\sigma_{ij}^0(p)$ 和 $\epsilon_{ij}^0(p)$ 所显示的，应力和应变状态在每个体积元可能是不同的； C_{ijkl} 是弹性劲度常数的四阶张量（见第九章，表 9.1）。

第四步，把含应变的体积元 Ω_p^0 严格按照其本来位置放回到原基体。在这一步由于没有涉及与基体的弹性相互作用，所以在该步没有产生对弹性能的贡献。

最后一步，考虑体积元 Ω_p^0 与周围基体之间的弹性相互作用。这种相互作用是施加于该体积元上的应力 $\sigma_{ij}^0(p)$ 由于弛豫而产生的。弛豫导致力学平衡，而平衡依赖于用于表征 Ω_p^0 状态特性的变量取值，例如依赖于原子浓度、或者非同构相变情况下各种可能结构变量的值。

若用 $\sigma_{ij}(p)$ 和 $\epsilon_{ij}(p)$ 分别表示弛豫之后在材料中存在的真实应力和应变场，则弛豫对弹性能的贡献的表达式可写为：

$$\begin{aligned} F_2^1 &= \frac{1}{2} \sum_{p,q=1}^s \int_{\Omega} \left\{ \int_{\Omega} \theta_p(\mathbf{r}) [-\epsilon_{ij}(p)] \bar{A}_{ijkl}(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) \right. \\ &\quad \left. [-\epsilon_{kl}(q)] \theta_q(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'^3 \right\} d\mathbf{r}^3 \quad (10.83) \end{aligned}$$

式中， \bar{A}_{ijkl} 为四阶作用张量，它与不同体积元之间按对计算的相互作用相联系。式中因于 1/2 来自于相互作用均只能计算一次。

对于二元合金,总弹性对自由能的贡献作为浓度场的函数,其解析求解是由 Gitt (1997) 给出的:

$$F^{\text{el}}(c) = F_1^{\text{el}}(c) + F_2^{\text{el}}(c) = \frac{1}{2} \int_{F_0} [\bar{A}(k) - \bar{A}_{\min}] |\tilde{c}(k)|^2 \frac{dk^3}{(2\pi)^3} \quad (10.84)$$

式中, F_0 表示在傅里叶空间的积分; $\tilde{c}(k)$ 表示浓度场 $c(r)$ 的傅里叶变换。亦即:

$$\tilde{c}(k) = \int_{\Omega} \frac{dk^3}{(2\pi)^3} c(r) e^{-ikr} \quad (10.85)$$

相互作用张量是弹性常数的复杂函数 (Khachaturyan, 1983; Dreyer, 1995; Gitt, 1997); 常数 \bar{A}_{\min} 表示 $\bar{A}(k)$ 的最小值。

若把弹性项添加到朗道泛函式中,则可将适用于同构相变现象的 Cahn-Hilliard 式 (10.49) 改写更为通用的形式,即有:

$$\frac{\partial c(r,t)}{\partial t} = \nabla \left\{ M \nabla \left[\frac{\delta F^{\text{chem}}}{\delta c(r,t)} + \frac{\delta F^{\text{el}}}{\delta c(r,t)} \right] \right\} \quad (10.86)$$

10.6 相场动力学模型在材料科学中的应用

关于相场动力学模拟在不同材料领域里的应用,本节给出了一些经典的和新近发表的参考文献。显然,这里不可能包括全部有关的文献,但作为文献索引,对于我们跟踪和把握该研究领域的理论背景和发展现状还是有益的。

应用领域	参考文献
经典学说及其原理	Onsager(1931a)
	Onsager(1931b)
	Landau(1937a)
	Landau(1937b)
	Cahn and Hilliard(1958)
	Cahn(1961)
	Cahn(1962)
	Cahn and Hilliard(1965)
	Landau(1965)

应用领域

参考文献

Khachaturyan(1968)

Chan(1977)

Khachaturyan(1983)

Allen and Cahn(1979)

Gurtin(1989)

Penrose and Fife(1990)

Chen and Khachaturyan(1991a)

Chan and Rey(1995)

Gurtin(1996)

同构亚稳分解

Khachaturyan(1967)

Khachaturyan and Shatalov(1969)

Morral and Cahn(1971)

Langer, Bar-On, and Miller(1975)

Hohenberg and Halperin(1977)

Rogers, Elder, and Desai(1988)

Onuki(1989)

Rogers(1989)

Chen and Khachaturyan(1991b)

Chen and Khachaturyan(1991c)

Wang, Chen, and Khachaturyan(1991)

Wang, Chen, and Khachaturyan(1992)

Takenaka and Hashimoto(1993)

Dreyer(1995)

Löchte, Gitt, and Gottstein(1998)

非同构相变,有序化现象

Johnson, Howe, Laughlin, and Soffa(1994)

Kobayashi(1994)

Wang and Khachaturyan(1995a)

Wang and Khachaturyan(1995b)

Fan and Chen(1995)

Chen, Wang, and Khachaturyan(1992)

Wang, Chen, and Khachaturyan(1996)

Chen and Wang(1996)

凝固和枝晶生长

Caginalp and Fife(1986)

应用领域

参考文献

- | | |
|-----------|--|
| | Caginalp(1989) |
| | Caginalp and Socolowski(1991) |
| | Wheeler, Boettinger, and McFaden(1992) |
| | Caginalp and Xie(1993) |
| | Wheeler, Boettinger, and McFaden(1993) |
| | Warren and Boettinger(1995) |
| 同相及异相晶粒生长 | Chen and Yang(1994) |
| | Chen(1995) |
| | Chen and Wang(1996) |
| | Chen and Fan(1996) |
| | Fan and Chen(1997) |
| | Fan, Geng, and Chen(1997) |
| 数值及其计算方面 | Küpper and Masbaum(1994) |
| | Copetti and Elliott(1996) |

10.7 相场模拟在材料科学中的应用举例

10.7.1 亚稳分解模拟

在这一节, 将介绍铝-铜合金系统中的亚稳分解和竞争性同构催熟过程的二维连续体 Cahn-Hilliard 场动力学模拟。模拟时考虑了各粒子之间的各向异性弹性应力的影响。

基于铝-铜系的轻合金, 是在其中首先发现亚稳分解及合成硬化 (resultant hardening) 现象并进行过全面研究的合金。作为一类轻质可淬硬传统合金, 特别是在航空航天工程领域, 它们是必不可少的。

图 10.4 所示, 是由 Löchte (1997) 给出的模拟结果。在二维方法 (如图 10.4) 中, 考虑了化学、弹性及界面诸因素对自由能密度的贡献。完成这一模拟计算所采用的参数为: 初始溶质基体浓度为 0.050% (摩尔) Cu; 温度为 423K; 梯度能量系数取 0.07^{-10} J/m。采用经过不同退火时间所预测计算的铜的浓度, 给出了在催熟早期和后期阶段的动力学及微结构路径。计算结果是用有限差分方法获得的。可接受的最大格栅尺寸取决于扩散的异相界面的宽

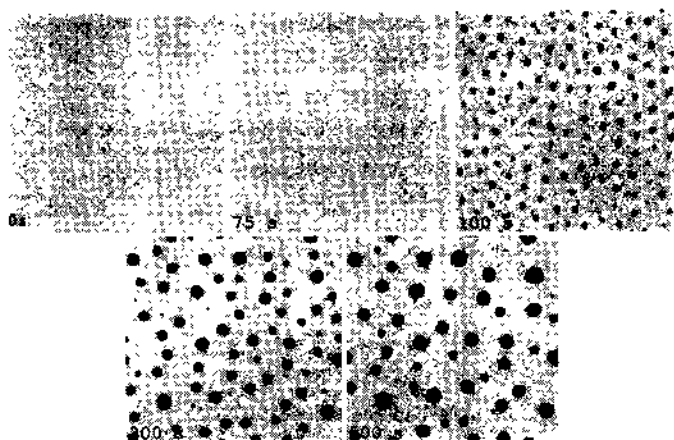


图 10.4 铝-铜系合金中催熟及亚稳分解的 2D 模拟
 [T=423K, 通过计算不同退火时间 ($t=0s, 75s, 100s, 300s$ 和 $500s$) 后的铜浓度进行模拟]

度, 通常这一尺寸相当于原子大小的量级。

10.7.2 晶粒生长模拟

多晶材料的一系列力学性质以及许多电磁学性质, 大多依赖于由晶粒生长现象产生的微结构。对此, 在应用中要具体讨论诸如晶粒形状、晶粒粒度分布以及结晶结构形貌等问题。

由于晶粒生长所包含各种过程的复杂性, 不可能严格解析地对与晶粒生长现象有关的所有拓扑和结晶问题进行足够详尽地预测。所以, 本节介绍了扩散相场模型在晶粒生长方面的应用。

如图 10.5 所示, 是 Ginzburg-Landau 型扩散场方法在预测二维晶粒生长方面的应用, 这一结果是由 Fan 和 Chen (1997) 给出的。经典 Cahn-Hilliard 模型在非相干相变中的推广扩展, 就是我们常说的改进型 Ginzburg-Landau 或 Allen-Cahn 模型。在非相干相变中存在着长程有序、晶体结构及其晶体取向等方面的变化。原来意义的 Cahn-Hilliard 方法是利用保守场变量 (如化学浓度) 处理有关的相变动力学; 而改进后的广义 Ginzburg-Landau 或 Allen-Cahn 模拟则采用非保守变量 (如长程有序或结晶结构) 模拟描述

相变现象。在模拟中，自由能密度是所有取向或结构分量 η_i 的函数。每一结构分量的变量场以 $[0, 1]$ 之间的取值表示（参见图 10.2）。

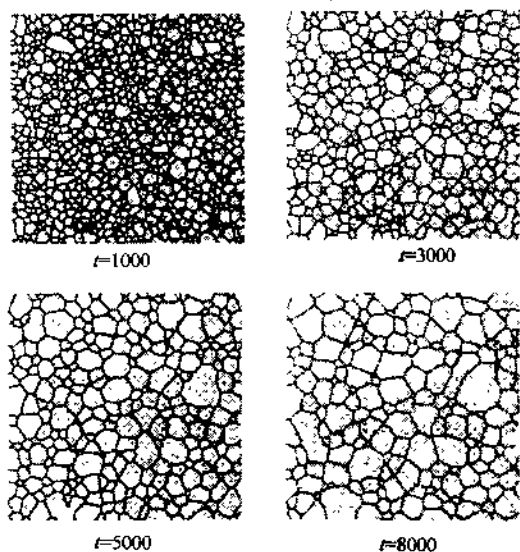


图 10.5 利用 Ginzburg-Landau 扩散场方法对晶粒生长进行的二维模拟 (Fan 等人, 1997)

第十一章 元胞自动机 (CA) 方法

11.1 基本原理

元胞自动机 (Cellular Automata) 作为描述处理复杂系统在离散空间-时间上演化规律的算法, 通常采用对晶格格座的局域或整体的确定性和概率性变换规则进行具体操作^①。空间变量可以代表实空间、动量空间或波矢空间。其晶格定义为具有固定数目的点。这些点可以看作是有限差分场中的结点。晶格一般是规则晶格, 但其维数及大小可以是任意的。它表述了系统由基础实体 (elementary entities) 形成的构象。这些“基础实体”被认为与所用模型密切相关, 它们可以是任意大小的连续体型体积单元、原子颗粒、晶格缺陷或生物界中的动物等等。这些构成系统的基本实体, 可以由广义态变量 (诸如无量纲数、粒子密度、晶格缺陷密度、粒子速度、颜色、血压或动物种类等) 进行量化表述。在每一个独立的格座, 这些态变量的实际取值都是确定的。并且认为, 每一个结点代表有限个可能的离散状态中的一个态。

通过将某些变换规则应用于每个结点状态, 就会发生自动机的演化。这些规则决定着晶格格座的状态; 对于局域规则, 格座状态是其前一状态及近邻格点 (座) 状态的函数, 而在整体变换规则下, 则为所有格座状态的函数。传统元胞自动机大多采用局域变换规则。

这种方法对于在规则晶格结构方面的应用是比较容易接受的。特别对于非均匀介质, 在讨论的晶格区域采用较小的晶格间距比较

① 常规元胞自动机采用局域规则, 某些现代派生方法也会涉及到中程或长程相互作用。

妥当；而且，还必须考虑对变换速率进行合理修正和重正化。元胞自动机以离散时间步发展演化。经过一个时间间隔，要对所有结点的态变量值同时更新。

近年来，通过对 Wolfram (1986) 创立的经典元胞自动机 (CCA) 方法的合理拓展，人们已经建立起一批更广义的元胞自动机 (GCA) 方法。后者作为元胞自动机方法的变种，它比原来的方法有更强的适应性，尤其是在计算材料学中的一些特殊应用方面优点突出。广义微结构元胞自动机可以采用元胞或格座的离散空间格栅，这时的空间既可以是实空间，也可以是动量空间或波矢空间。然而，在空间上通常被认为是均匀的，亦即所有格座都是等价的，并被排布在规则晶格上，其中的变换规则在各处都是一样的。同时，像常规自动机那样，假定它们是有限个可能状态中的一个，并对所有元胞状态同步更新。此外，它们与常规自动机不同的是，格座变换既可以按照确定性定律，也可以按照概率性定律。因而，广义微结构元胞自动机在计算材料学中的发展势头日益强劲。

鉴于这些特点，元胞自动机方法为模拟动力学系统的演化提供了一种直接的手段，这些动力学系统包含有大量基于短程相互作用或长程相互作用的相似组元 (Schulman and Seiden, 1978; Wolfram, 1983; Vichniac, 1984; Wolfram, 1986; Stauffer, 1991)。对于一个简单的物理系统，时间是其惟一一个独立变量 (自变量)。这种直接方法，就相当于对多少有些复杂的偏微分方程组，利用有限差分近似法给出其离散解。

而且，应该强调指出，这些元胞自动机方法对“基础实体”类型和选用的变换规则没有任何限制。它们可以对不同的处理状况进行描述，诸如：简单有限差分模拟中态变量值的分布，混合算法的色问题，“教室里的儿童健康情况”，在任何变换条件下的模糊集合元素 (参见附录 C. 2)，以及元胞的初级生长与衰减过程等[●]。

例如，用于计算高次多项式系数或斐波那契数 (Fibonacci)

● 例如有效期中的康伟 (Conway) 游戏。

numbers) 的帕斯卡三角形, 可以作为一维元胞自动机。其中规则三角晶格各个格座对应的值, 可通过在其上方的两个数之和给出 (见图 11.1)。在这种情况下, 自动机的“基础实体”是一些无量纲的整数, 其变换定律是求和法则。

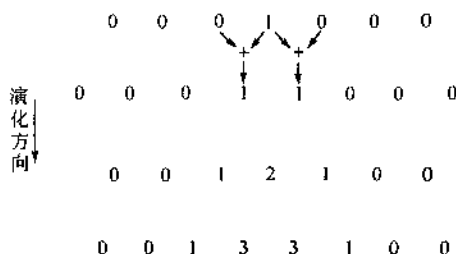


图 11.1 被当作一维元胞自动机的
帕斯卡 (Pascal) 三角形示意图
(其变换规则如图中箭头所示)

另一种自动机是由立方晶格组成的, 这时每个点具有一种颜色, 并能按照下述简单的变换规则进行转换: “如果某点有超过 50% 的近邻格点 (座) 是蓝色, 则该点就由原色变成红色”; 或者 “当有超过 75% 的近邻格点是红色时, 那么所考察格点的颜色也转换为红色”。若要描述学校里孩子们之间的相互传染问题, 我们可以通过一个规则, 亦即 “如果一个教室里有 50% 的孩子得病, 则该教室里其他所有孩子就被感染”, 定义一个元胞自动机。为了使上述简单唯象模型变得更加合理、真实、可信, 应该增加更多的变换规则。上面的例子可补充这样的规则: “经过一定数目的时间步之后, 受感染的孩子已康复” 或 “每个孩子只能被感染一次” 等等。

在计算材料学领域, 元胞自动机的变换规则一般存在于有限差分、有限元, 以及关于时间和 2 个或 3 个空间坐标的偏微分耦合方程组的蒙特卡罗近似之中。同时, 局域变换描述近邻格座之间的短程相互作用, 而整体变换规则能够处理长程相互作用。通常, 根据

各个态变量的取值可以给出相应格座的状态。

这些初步的例子表明，元胞自动机并不简单地等同于普通模拟方法，例如各种有限差分法、有限元法、伊辛（Ising）法、波茨（Potts）方法等，而具有更加广泛的适用性和多功能的特点。元胞自动机通常被认为是离散计算方法的普遍化推广。这种灵活适用性是基于这样一个事实：除了采用简明的数学表达式作为变量和变换规则之外，如果需要的话，自动机能够实际地包括任何元素或规则。

例如，在材料科学中，有时对常规有限差分计算方法补充一些“如果…就…”规则是很有意义的。例如，在塑性学、断裂力学或晶体生长等领域遇到的情况。上述附加规则的方法为处理“数学上的奇点（即非光滑函数表述中的临界或自发效应）问题提供了一种简单有效的途径。事实上，这些规则经常出现在微结构模拟中。例如，离散位错动力学模拟经常包含有这样一个规则：“如果两个反平行螺位错相互靠近到其间距小于5个伯格矢量时，它们就会自发湮没”；在断裂力学或弹簧模型中，会经常包含这样的规则：“如果裂纹速度达到某一个值，试验样品将自发损坏”；在重结晶模拟中，会经常遇到这样的规则：“如果晶体局域取向误差达到某一个值，格座将满足成核的动力学非稳定性临界条件。”或“局域储存的弹性能达到某个临界值，格座将满足成核的热力学非稳定性条件”。

如果对主微分方程补充上述所说的“如果…就…”的变换规则，我们就可以对复杂系统的动力学行为特性进行模拟。通常而言，所考察粒子之间的局域相互作用是这一问题的根本基础。

元胞自动机是冯·诺伊曼（Von Neumann）和乌拉姆（Ulam）在对自重复图灵（Turing）自动机和粒子数演化问题的模拟时引入的。在他们的开创性工作中，第一次在元胞空间表示这些方法。其他作者使用了像棋盘格形自动机（tessellation automata）、均匀结构、棋盘格形结构以及重复排列等概念和术语。后来，被专门应用于描述流体非线性动力学特性和反应-扩散系统（Grosbas,

1988; Mareschal and Lemarchand, 1996)。

只是到了最近,元胞自动机才成为预测微结构演化的重要技术和方法。在这方面,人们已经处理描述了一系列不同的问题。比如说,初次静态再结晶 (Hesselbarth and Göbel, 1991; Pezzee and Dunand, 1994; Marx and Raabe, 1995; Marx 等人, 1995; Marx 等人, 1996; Sheldon and Dunand, 1996)、凝固过程中的枝晶粒结构的形成 (Brown 等人, 1994; Gandin and Rappaz, 1994)、位错扭结的形成 (Lépinoux, 1996)、烧结 (Pimienta 等人, 1992)、两相晶粒结构的径向生长 (Spittle and Brown, 1994)。

元胞自动机与动力学蒙特卡罗积分方法具有一定的相似性 (参见第六、十二章)。然而,对预测微结构来说,后一种方法通常代表了概率方法,而从原意上来讲,元胞自动机则是作为确定性模型提出来的。此外,带有概率变换规则的随机自动机将越来越重要 (Grassberger 等人, 1984; Kinzel, 1985; Raabe, 1998b)。原来,在微结构模拟中,引入元胞自动机方法的目的与引入波茨蒙特卡罗模型是一样的,这就是根据局域相互作用,对微结构演化进行直接模拟和描述。为了实现这一目的,无论所考察系综是微观的 (Monte Carlo)、介观的 (Potts Monte Carlo) 还是任意尺寸的基础单元 (cellular automata),都要完成大量的确定性 (cellular automata) 或统计性 (蒙特卡罗, 概率性元胞自动机) 计算步。根据所构建物理模型的基本原理,可以在统计力学 (Monte Carlo) 的框架下或通过获得的微结构参数 (Potts Monte Carlo, cellular automata) 对模拟结果进行评估分析。

尽管元胞自动机模拟一般是在基本尺度层次 (例如原子、原子团簇、位错段、亚晶粒) 上完成的,但是必须强调指出,这些方法尤其对连续体空间进行离散化和映射处理的派生方法,不存在物理特征线度或时间刻度的内禀标定问题 (Wolfram, 1983)。这就是说,对连续体系统的元胞自动机模拟,需要定义相应的基本单元和对应的变换规则,以便恰当地展现系统在给定层次上的行为特性。这就解释了为什么将元胞自动机方法放在本章关于介观-微观方法

中介绍,而不是与蒙特卡罗方法(第六章)或分子动力学方法(第七章)放在一起。同时,从物理角度看,分子动力学表示的是真正的微观模型,而在使用元胞自动机方法时,并不局限任何特定体系,可适用于任何系统。与蒙特卡罗方法相比,由元胞自动机方法得到的平衡系综的热力学量,在物理上更缺少依据和基础(Binder and Stauffer, 1987; Binder, 1991a; Mareschal and Lemarchand, 1996)。由于这个原因,在进行元胞自动机计算机实验之前,一个重要工作就是,检验基本模拟单元是否切实体现了“基础物理实体”的特性。由于元胞自动机的应用并不局限于微观体系,所以它为在微结构模拟中实现不同空间及时间尺度的方法之间的跨越,提供了一个非常方便的数值工具。

11.2 元胞自动机在材料科学中的多面性

在对由再结晶、晶粒生长及相变现象等形成的微结构进行模拟时,元胞自动机方法表现出特有的多面性。这种多面性归因于其在考虑大量可能的空间态变量及变换规则时所展现的广泛适用性和灵活性。

例如,对于再结晶和晶粒生长,元胞自动机可以离散化方式同时描述局域结晶结构及其形成过程。为了实现对这些特性的描述,一般是将局域晶体取向 g 、储存的弹性能(即某种近似可测量,诸如位错密度 ρ 或局域泰勒因子 M) 以及温度 T 作为态变量。这些变量都是因变量,也就是它们依赖于自变量,诸如空间坐标 (x_1, x_2, x_3) 和时间 t 等。

就所研究的特定现象来说,上述确定的状态参量应包含在所使用的各种局域结构演化定律之中。这一思想表明,根据局域的信息、数据及变换规律,可以对诸如复原、成核及其生长等现象的机理给出相应合理的唯象解释。

通过确定二维或三维空间格栅所对应的态变量,元胞自动机模拟可以应用于对微结构的非均匀性质的研究,其中包括诸如第二相、微带、剪切带、过渡带、异相界面、晶界和孪晶等。这些局域性缺陷结

构,可以借助其态变量的相应值或梯度值进行表述;用高位错密度和大的局域晶格曲率表征剪切带的特性。对于一个给定杂质含量的晶界迁移率 m ,可以采用相邻晶粒之间的取向偏差 $\Delta g(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$ 和晶界法线的空间取向 n 来表征^①,亦即 $m=m(\varphi_1, \phi, \varphi_2, n)$ 。

11.3 关于元胞自动机的一般表述

在元胞自动机中,邻接格座的局域相互作用,是通过一套确定性或概率性变换规则具体确定的。在时间 $(t_0 + \Delta t)$ 时,对应于某特定格座的态变量值 ζ ,将由目前状态 (t_0) (或最接近的几个态 $t_0, t_0 - \Delta t$ 等)及其邻近态决定。若只考虑最邻近的两个时间步,则对于一维元胞自动机的演化来说,可以用公式写成下式形式:

$$\zeta_j^{t_0 + \Delta t} = f(\zeta_{j-1}^{t_0}, \zeta_j^{t_0}, \zeta_{j+1}^{t_0}, \zeta_j^{t_0 - \Delta t}, \zeta_{j+1}^{t_0 - \Delta t}) \quad (11.1)$$

式中, $\zeta_j^{t_0}$ 表示在时间 t_0 时对应于结点 j 的态变量值;位置 $j+1$ 和 $j-1$ 是位置 j 的两个最近邻结点位置。函数 f 具体规定着一套变换规则,例如由标准有限差分算法给出的规则。

如果结点的状态仅依赖于它的最近邻 (Nearest Neighbors-NN),这种排列就叫做冯·诺伊曼 (von Neumann) 邻接,即式 (11.1);如果由 NN 和次最近邻 (简称为 NNN) 共同决定该邻接结点的状态,则这种排列就被称为摩尔邻接 (Moore neighboring),如图 11.2 所示。在这方面应该强调指出,由于空间离散化,邻接类型影响着局域变换速率。例如,在高维数的情况下,假如用直角坐标表述三个独立空间变量、摩尔邻接以及立方元胞,即可实现对均匀介质的元胞自动机模拟,这时预测结果变为依赖于元胞的形状。当用于确定格座之间相互作用的物理规则为各向同性时,则平行于 $\langle 110 \rangle$ 的变换速率预测值有一个归一化因子 $\sqrt{2}$,而平行于 $\langle 111 \rangle$ 方向时归一化因子为 $\sqrt{3}$ 。

① 为全面描述晶界特性须有 8 个独立参量,亦即:关于取向的 3 个,晶粒界面的 2 个 (归一化) 以及作为平移矢量的局域弛豫矢量的 3 个分量。由于后面三个自由度只有通过分子动力学模拟才可能引入,所以在这里它们是被忽略的。

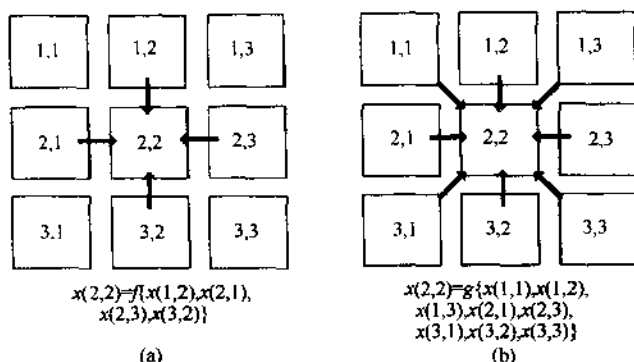


图 11.2 冯·诺伊曼邻接和摩尔邻接

(a) 二维冯·诺伊曼配置的例子 (仅考虑最近邻);

(b) 二维摩尔配置结构的例子 (同时考虑最近邻和次最近邻)

为了把这些属于自动机的多少有些抽象的规则和性质转变为与材料模拟相关的概念,一是要把有关态变量值的描述与自动机格栅(由独立空间坐标决定)的元胞对应起来;二是根据模型建立偏微分方程,将这些方程的局域有限差分近似解作为局域变换规则使用。

对于摩尔配置,引入格座之间的中程相互作用,从而式(11.1)可以改写为:

$$\zeta_p^{t+\Delta t} = f(\zeta_{p-2}^{t-\Delta t}, \zeta_{p-1}^{t-\Delta t}, \zeta_p^{t-\Delta t}, \zeta_{p+1}^{t-\Delta t}, \zeta_{p+2}^{t-\Delta t}, \zeta_{p-2}^{t-\Delta t}, \zeta_{p-1}^{t-\Delta t}, \zeta_p^{t-\Delta t}, \zeta_{p+1}^{t-\Delta t}, \zeta_{p+2}^{t-\Delta t}) \quad (11.2)$$

上述例子表明,一个元胞自动机的状态可由各个格座变量的值及变换规则完全描述。在一般自动机中,使用的变换规则是非常简单的,例如:“如果在相邻格座中有三个格座处于状态 X,则目标格座就变成 Z”。此外,如果所采用的格座间相互作用符合相互作用物理本质的确定性微结构模拟,则其变换规则基本上就相当于由局域有效的偏微分方程所得到的离散化有限差分近似解。

甚至对于很简单的自动机,也令其存在众多可行的变换规则,在具有冯·诺伊曼排列的一维二进制元胞自动机中,假设每个结点

处于两个可能状态中的一个，比如说 $\zeta_j = 1$ 或 $\zeta_j = 0$ 。对于这种情况把式 (11.1) 写成下列形式：

$$\zeta_j^{p+\Delta t} = f(\zeta_{j-1}^p, \zeta_j^p, \zeta_{j+1}^p) \quad (11.3)$$

根据这种简单的配置，马上可以给出 2^3 个可能的确定性或概率性变换规则 f ，其中之一就是：

$$\begin{aligned} (\zeta_{j-1}^p = 1, \zeta_j^p = 1, \zeta_{j+1}^p = 1) &\rightarrow \zeta_j^{p+\Delta t} = 0 \\ (\zeta_{j-1}^p = 1, \zeta_j^p = 0, \zeta_{j+1}^p = 1) &\rightarrow \zeta_j^{p+\Delta t} = 1 \\ (\zeta_{j-1}^p = 1, \zeta_j^p = 0, \zeta_{j+1}^p = 0) &\rightarrow \zeta_j^{p+\Delta t} = 0 \\ (\zeta_{j-1}^p = 0, \zeta_j^p = 1, \zeta_{j+1}^p = 1) &\rightarrow \zeta_j^{p+\Delta t} = 1 \\ (\zeta_{j-1}^p = 0, \zeta_j^p = 1, \zeta_{j+1}^p = 0) &\rightarrow \zeta_j^{p+\Delta t} = 0 \\ (\zeta_{j-1}^p = 0, \zeta_j^p = 0, \zeta_{j+1}^p = 1) &\rightarrow \zeta_j^{p+\Delta t} = 1 \\ (\zeta_{j-1}^p = 0, \zeta_j^p = 0, \zeta_{j+1}^p = 0) &\rightarrow \zeta_j^{p+\Delta t} = 0 \end{aligned}$$

采用简化方式，则这种组合可以改写为：

$$\begin{aligned} (1, 1, 1) &\rightarrow 0 \\ (1, 1, 0) &\rightarrow 1 \\ (1, 0, 1) &\rightarrow 0 \\ (1, 0, 0) &\rightarrow 1 \\ (0, 1, 1) &\rightarrow 1 \\ (0, 1, 0) &\rightarrow 0 \\ (0, 0, 1) &\rightarrow 1 \\ (0, 0, 0) &\rightarrow 0 \end{aligned}$$

这一规则记成编码形式，即 01011010₂。变换规则的这种数字化表述，其有效性只是对相应基的特定次序而言。一般在十进制行中选择其值为递减的次序，即 $(1, 1, 1) = 111$ ， $(1, 1, 0) = 110$ 等等，若用下列方式将二进制数码变为十进制的数：

2^7	2^6	2^5	2^4	2^3	2^2	2^1	2^0
0	1	0	1	1	0	1	0

则得到对应的十进制编码为 90₁₀。在元胞自动机方法中，一般采用

数字编码方式简化地表述相关变换规则 (Schulman and Seiden 1978; Vichniac, 1984)。

如果一个结点的状态可由其邻近格座的变量值求和简单地确定, 这种模型被称为总和元胞自动机 (totalistic cellular automata); 如果其结点的状态, 由其状态自身及其近邻格点相应变量的值之和共同确定, 这样的模型就是所谓的外总和 (Outer totalistic) 元胞自动机 (Wolfram, 1986)。

由上面给出的例子可以看出, 在某结点处变量的取值可以通过变换规则根据近邻结点的状态求出。这些规则在所有结点都是相同的。如果把这一条件推广到非均匀介质, 看起来是非常有用的。而且, 通过把相关性质与结点状态组合, 以及采用大量可行的转变规则 (而不是局域地更改变换定律), 可以很容易地对这些材料进行模拟。对考虑随机过程的微结构演化模拟, 只要将确定性变换规则更换成概率性转变规则就可以了 (Grassberger 等人, 1984; Kinzel, 1985; Raabe, 1998b)。如果变换规则分别属于不同的实际时间刻度 (例如, 再结晶和复原, 体扩散和晶界扩散), 就必须对整个系统找到一个正确的共用标度。之所以需要在不同规则之间对时间标定进行人为调整, 是因为这些变换的性质通常取决于非耦合布尔法则, 而不是由耦合微分方程的严格局域解决定。因而, 在非线性系统的模拟中, 标度问题变得重要了。显而易见, 在模拟过程中, 根据动力学 (时间重标度) 和空间分辨率 (空间重标度) 的要求, 细化或粗化相应的标度是很有用的。

11.4 概率性元胞自动机

为了避免在讨论非确定性元胞自动机时发生混淆, 应该清楚地标明在算法中出现的统计元素。有两种基本方法可以将确定性元胞自动机变为非确定性的。第一种方法就是随机地选择所研究的晶格格座, 而不是系统化地按顺序选择, 但是要使用确定性变换规则; 第二种方法就是用概率性变换代替确定性变换, 但要系统地研究所

有格座。第一类自动机的基本建立过程类似于波茨模型^①。在这一节将专门讨论上述第二种方法，并将之归类为概率性或随机性元胞自动机。

概率性元胞自动机，就其基本过程和要素方面而言，非常相似于普通的元胞自动机，只不过转变规则由确定性的换成了随机性的 (Grassberger 等人, 1984; Kinzel, 1985; Raabe, 1998b)。

由下面的例子可以较容易地说明概率元胞自动机的原理。设有 N 个格座组成一个一维链，其中每个格座有 k 个可能的状态 $S_v = 0, 1, 2, \dots, k-1$ 。从而整个链共有 k^N 个不同的排列方式。下面，由 (S_1, S_2, \dots, S_N) 描述的某给定晶格状态用下式整数标记：

$$i = \sum_{v=1}^N S_v k^{v-1} \quad (11.4)$$

在概率性元胞自动机中，现在假定每个状态 i 的存在概率为 P_i 。这个概率是时间的函数，即有 $P_i(t)$ ，并按照其转变概率 T_{ij} 以离散时间步 $t=0, 1, 2, \dots$ 的方式变化发展。如果只考虑靠近的时间步 $(t-1)$ ，这一规则可用下式给出：

$$P_i(t) = \sum_{j=0}^{(k^N-1)} T_{ij} P_j(t-1) \quad (11.5)$$

因此，如果系统在前一个时间处于 j 状态的话，转移概率 T_{ij} 就表示得到链配置组态 i 的概率。

因为所考虑的是离散型元胞自动机方法，所以转移矩阵 T_{ij} 是由局域规则决定的，亦即：

$$T_{ij} = \prod_{v=1}^N p(S'_{v-1}, S'_v, S'_{v+1} | S_v) \quad (11.6)$$

式中， S'_v 和 S'_i 分别表示状态 j 和 i 的格座变量；因而，变量 S'_v 的转换只与其最近邻及其自己的状态有关。直接把这一思想由

① 在波茨模型中，同时使用了格座的随机序列选择和概率性变换算法（蒙特卡罗法）。

von Neumann 推广到 Moore 邻接是很简单的。时间演化可由 k^3 阶矩阵 p 完全确定。

在概率元胞自动机中，总和型或分离型变换规则均可以使用。虽然概率性元自动机与 Metropolis 蒙特卡罗算法之间具有一定的相似性，但二者之间还是有差别的。这种差别主要表现在两个方面：第一，蒙特卡罗方法每个时间步只更新一个格座，而概率元胞自动机像大多数自动机一样，每次要全部一齐更新；第二，总体上说，元胞自动机都没有本征的长度或时间标度。

尽管大多数元胞自动机，尤其它们的概率性变体（派生的）方法经常被用于处理在微观层次上的模拟问题；但是，它们的标定参数主要是由构成物理模型的基础来决定，而不是由所采用的元胞自动机算法来决定。

11.5 晶格气元胞自动机方法

晶格气的定义以及相应的哈密顿量已在第六章中作了介绍。使用晶格气元胞自动机，通常可以在考虑统计涨落的情况下，能够对反应-扩散这类现象进行时间-空间离散化模拟处理。

尽管这些概率性自动机通常被用于微观体系的模拟，但是正像属于自动机类的所有模型那样，它们的使用并不仅限于在微观层次上的应用。如果能找到合适的元胞自动机变换规则，它们还可以用于介观或宏观系统的模拟^①。

当用于微观层次时，晶格气元胞自动机模拟能够提供关于反应-扩散系统的拓扑结构演化的基本信息。但所需要的计算工作量要比诸如分子动力学方法少得多。

晶格气元胞自动机，最早是由 Hardy 等人（1976）在进行复杂反应-扩散系统的时间关联函数及长期特性行为模拟时提出的。目前，在微结构模拟中，使用晶格气元胞自动机的势头日渐高涨，

① 没有内禀物理标度这一点表明：本章描述的关于介观和微观尺度层次的方法是晶格气元胞自动机，而不包括蒙特卡罗（见第六章）或分子动力学模拟（见第七章）。

尤其在扩散系数预测 (Lemarchand and Mareschal, 1996) 和类纳维-斯托克斯问题 (Navier-Stokes-type problems) 的求解 (Wolfram, 1986; Rothman and Zaleski, 1994; Mareschal and Lemarchand, 1996) 等方面, 其应用势头更为强劲。

同普通自动机一样, 晶格气元胞自动机也具有系列性质。诸如: 它们在时间和空间上都是离散的; 它们使用离散晶格; 通过简单的局域次近邻变换、反应及扩散定律, 它们还可以用于宏观和介观层次上的复杂动力学系统特性的模拟。

晶格气元胞自动机格栅 (grid) 是由结点与其最近邻相互连接的规则排列组成, 格栅可能具有立方或六角系对称性。格座之间的连接通常被称为“键”。

一般地认为, 变换规则和反应定律与结点相联系, 而与连接键无关。在传统的元胞自动机方法中, 晶格格座是根据态变量的取值配置的, 其态变量值被认为代表了所有允许状态中的一个态。在晶格气自动机中, 这些态变量由一个粒子组成的离散集合代替。这些粒子集通常具有一定的速度, 但没有质量和相互作用能。在模拟中粒子数是守恒的, 这反映了质量守恒定律。在晶格气自动机中, 结点的状态是由局域粒子密度决定的, 而不是由场变量决定。这一粒子的集合就被称为晶格气。

在具有立方格栅对称性的简单二维晶格气元胞自动机中, 每个结点最多被 4 个粒子占据。这些粒子可以有 4 个速度, 但其绝对值相等, 其不同点在于它们分别指向 4 个可能的方向 (图 11.3 所示)。在具有平而六角对称性的格栅中, 每个结点被占据的粒子数可以达到 6 个, 这 6 个粒子可有 6 个不同的速度矢量 (如图 11.4 所示)。无论是上述哪一种情况, 每个给定的状态最多只能填充一个粒子。这就是说, 不可能有两个粒子具有相同的格栅位置和相同的速度 (矢量) 方向, 请注意, 一定不要把此规则同泡利 (Pauli) 原理相混淆。由于这一规则的引入, 大大提高了计算效率 (Mareschal and Lemarchand, 1996)。

晶格气元胞自动机的动力学演化将按下面的方式进行。在离散

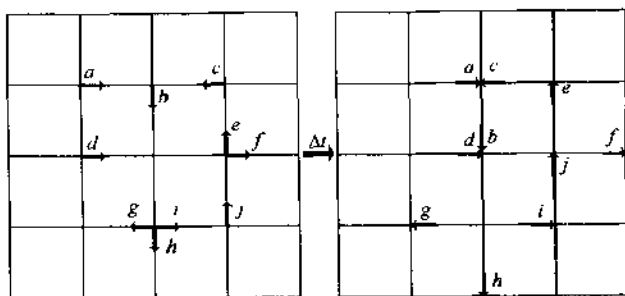


图 11.3 具有立方格栅的二维晶格气元胞自动机

[图中描述了两个按时间顺序排列的无碰撞的粒子，其动量（粒子速度的大小）、移动方向和质量（粒子数）保持不变；接下来，当服从一套给定的碰撞规则条件时，将发生碰撞；碰撞是在粒子对之间发生，如（a，c）和（b，d）]

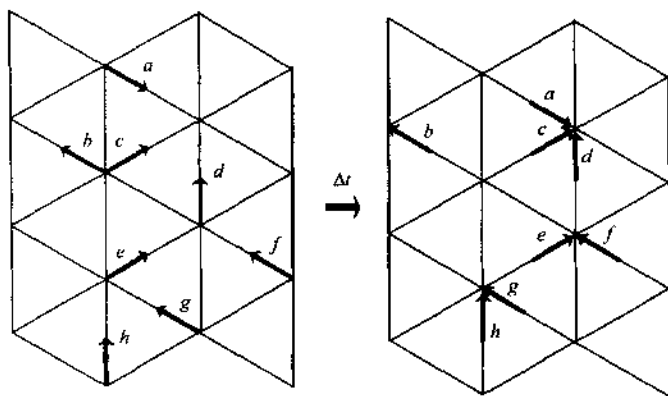


图 11.4 具有六角格栅的二维晶格气元胞自动机

[图示为两个按顺序排列的没发生碰撞的粒子，其动量（粒子速度的大小）、移动方向、质量（粒子数）保持不变，在下一步，粒子将按照给定的碰撞定律发生碰撞，碰撞将在粒子团簇之间发生，如（a，c，d）、（e，f）和（g，h）]

时间 Δt 间隔内，粒子将从它们所占据的格座运动到它们所指向的格座。在结点，将发生弹性碰撞，其中在新的组态，质量（粒子

数)、动量(速度大小)是守恒的。图 11.3 和图 11.4 给出了这种按时间顺序排列的情况,但这只是实际发生碰撞之前的状态。根据入射粒子的排列状态,可能会有几个碰撞后的组态。最终的结点状态,通常是在这些组态中随机地给出,也可以通过给定的确定性碰撞定律进行选取。按照 Frisch、Hasslacher 和 Pomeau (1986) 的早期工作,这些碰撞定律通常被称为 FHP 碰撞规则。图 11.5 给出了这些规则的一些例子,对于惰性粒子的情况,只考虑碰撞就可以了;对于改进型化学形式的晶格气元胞自动机,同时还要考虑反应问题,这时的碰撞将会形成具有不同性质的新的反应产物。

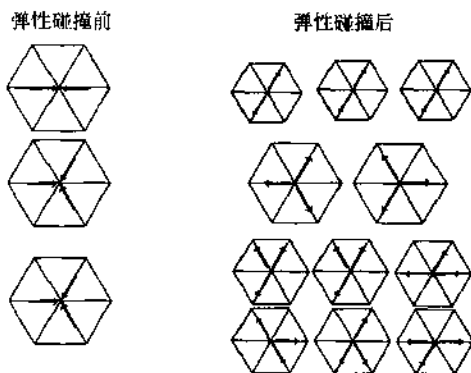


图 11.5 具有六角格栅的二维晶格气元胞自动机方法

[图中给出了结点处在碰撞前各种可能的组态,以及碰撞规则;这些规则就是弹性碰撞之后粒子可能给出的顺序排列方式;在一些晶格气自动机方法中,这些组态是随机选择而不是从固定表中选取;在碰撞中,动量(粒子速度的大小)和质量(粒子数)是守恒的。移动方向通常是变化的]

所有可能的各种两粒子、三粒子、四粒子、五粒子甚至是六粒子碰撞后,其形成的产物和新组态,包括那些普通粒子与反应产物之间的碰撞在内,通常在模拟之前均被记录在数据库中。上述这些信息描述了粒子相互作用的微观物理及化学特征。

近年来,人们提出了各种改进型晶格气元胞自动机方法。例如:晶格玻耳兹曼方法、使用不同速度幅值的温度相关性晶格气自

动机、在运动之前考虑近邻粒子特性的各种多相模型等 (Wo 1983; Mareschal and Lemarchand, 1996)。

11.6 关于元胞自动机模拟的网格类型

在计算材料学中使用的大多数元胞自动机, 通过采用周期性边界条件, 可用于描述简单立方二维或三维格栅的态变量分布。在变换中所考虑的近邻壳层结构和网格对称性将对系统的拓扑结构演化产生显著影响。例如, 对于简单立方和面心立方晶格, 当只考虑第一和第二最近邻壳层时就人为地禁止了晶粒生长, 其驱动力一般通过采用 Gibbs-Thomson 方程的离散形式来计算。

为了人为地促使在三角点形成平衡角, 许多处理界面现象的二维元胞自动机模拟是采用具有六角对称性的网格结构 (见 12.2 节)。

一般而言, 元胞自动机没有本征标定长度。其标度必须通过对应子所要研究问题的物理原则确定。

11.7 考虑到存储器限制对元胞自动机的优化

为了减少元胞自动机所需要的计算机内存, 在某些情况下, 可考虑应用这样一个事实: 储存于元胞内部膨胀体积部分的信息, 通常与后面的计算过程是没有关系的。这尤其可应用于原级、二次及三次再结晶现象、凝固、薄膜沉积等问题的模拟处理。

在这些情况下, 比如原级静态再结晶 (Primary static recrystallization), 可将所需要的信息分成两类: 第一类包括具有高信息密度 (如局域位错密度和晶体取向) 非再结晶元胞的数据; 第二类包括具有较低信息密度再结晶元胞的数据, 其中包含有描述新生成晶粒均匀性质所需要的信息。这种方法通过采用格栅整体分辨率, 允许把畸变微结构的性质存储在硬盘上, 这样尽管存取时间相对长一些, 但由于硬盘是一种低价存储介质, 从而可以有效降低费用。在程序运行过程中, 硬盘上的信息可以检索调回主存储器使用, 这种做法只增加很少一部分计算时间。在整个模拟过程中, 这一信息

只需在硬盘上存储一次，亦即对所考虑的生长元胞应舍去其以前的信息。与此相反，对于成长晶粒的表面，即每次再结晶之前的信息要在整个再结晶过程中一直保留。正是这个缘故，晶粒表面的位置信息应当以比较快的速度存储在较昂贵的主存储器（main memory）上。而且，当存储的是表面数据而非体积数据时，所需随机存取存储（RAM）的容量仅依赖于格栅线度的平方。这与普通三维模型中的立方关系不同。因此，以较小的计算机内存可以进行较大结构的模拟计算。

设每个格栅含有 a^3 个元胞，并且这个格栅由 n 个立方晶粒组成，则在这些晶粒表面的元胞数 N 由下式给出：

$$N \leq 6 \sqrt[3]{na^2} \quad (11.7)$$

例如，若格栅的基本线度相当于 $a=500$ 个元胞，且有 $n=100$ 个晶粒，与普通模型要处理 $500^3 = 125 \times 10^6$ 个元胞相比，这时只需要考虑 7×10^6 个元胞。同时，需要指出，后者表示的是所涉及元胞的最大数，这只有在晶格被互不影响的晶粒填满时才可以达到 (Marx, 1998)。

11.8 元胞自动机与蒙特卡罗方法

元胞自动机经常与波茨蒙特卡罗自旋模型发生混淆。然而，在这两种方法之间确实存在着本质上的区别。首先，元胞自动机方法对微观体系不存在内禀标度；如果选择有合适的基础单元，且能建立与场变量相匹配的代数、微分或积分方程，那么元胞自动机可以用于任意空间和时间尺度上的问题处理。但是，对于蒙特卡罗模型则不是这样的，因为它关于微观体系是有内禀标度的；第二点，在所有 Metropolis 和波茨蒙特卡罗方法中，广义自旋格座是用随机抽样顺序考察的，而元胞自动机则是同步一齐更新；第三点，元胞自动机比多态波茨模型使用了更多的确定性或概率性变换规则。表 11.1 列出了波茨型 Metropolis 蒙特卡罗和元胞自动机算法之间的主要异同点。

表 11.1 元胞自动机和 Metropolis 蒙特卡罗
(波茨晶格模型) 两种算法的比较

蒙特卡罗(波茨模型)	元胞自动机
顺序更新	同时更新
微观线度标定	任意线度
概率性	确定性、概率性
适合于应用统计力学	不能应用统计力学
能应用于微结构模拟	能应用于微结构模拟

11.9 非平衡现象的模拟

11.9.1 热力学方面

在金属的热变形过程中,要遇到一系列非平衡转变现象和微结构瞬态问题,诸如再结晶、连续与非连续性晶粒生长、三次再结晶和不连续沉淀等。按照微结构的观点,这些转变现象都是由于高角晶界的运动引起的。由于吉布斯自由焓存在梯度,原子或原子团将从一个晶粒跃迁转移到其近邻晶粒,根据这一思想,对同相界面的运动可以进行唯象地描述。其净驱动压强 p 可以写为:

$$p = \frac{dG}{dV} \quad (11.8)$$

式中, G 为吉布斯自由焓; V 为作用的体积。在实际材料中,各种贡献都将影响到局域自由焓的值。

在冷加工金属中,由于位错密度 ρ 增加后对所储存的弹性能的贡献,将在对驱动压强的贡献中占最大的份额。应用经典统计态变量方法,这个贡献 $p(\rho)$ 可表示为:

$$p(\rho) \approx \frac{1}{2} \Delta \rho \mu b^2 \quad (11.9)$$

式中, $\Delta \rho$ 是界面两边的位错密度差; μ 为各向同性极限下的体剪切模量; b 表示伯格矢量的大小。有时,将存在于元胞壁的位错 (ρ_w) 和元胞内的位错 (ρ_i) 的贡献分别表述。同时,后者 ρ_i 的贡献可直接写入公式,而前者 ρ_w 只能用亚晶粒尺寸 D 和亚晶粒壁

的界面能 γ_{sub} 表达, 即有:

$$p(\rho_i, \rho_w) \approx \frac{1}{2} \Delta \rho_i \rho b^2 + \frac{\alpha \gamma_{\text{sub}}}{D} \quad (11.10)$$

式中, α 是常数。利用 Read-Shockley 方程, 亚晶粒壁的贡献可以作为取向偏差角度的函数计算出来。尽管这种方法比在式 (11.9) 给出的情况更详细一些, 但它仍然忽略了内部长程应力的贡献。

第二项贡献通常是由作用于各晶粒上的拉普拉斯压强或毛细压强引起的。这将产生一种增加总界面面积的倾向, 对于球状晶粒可以用界面的局部曲率表示这一贡献。对于常见的晶粒粒度分布和球形晶粒, 可以假定有下式成立:

$$p(\gamma) = \frac{\alpha \gamma}{R} \quad (11.11)$$

式中, α 为 2~3 阶的常数; γ 为界面能; $1/R$ 为曲率。

对于薄膜, 还有来自表面能梯度的贡献, 即:

$$p(\gamma_s) = \frac{2(\gamma_1 - \gamma_2) B dx}{h B dx} = \frac{2 \Delta \gamma B}{h} \quad (11.12)$$

式中, B 表示薄膜宽度; h 为膜厚; $\Delta \gamma$ 代表表面能变化量。

在过饱和态, 对驱动压强还有一项化学贡献。其对应的转变称为非连续沉淀。对于较小的浓度, 这一化学驱动力就等于:

$$p(c) \approx \frac{k_B}{\Omega} (T_0 - T_1) c_0 \ln c_0 \quad (11.13)$$

式中, k_B 为玻耳兹曼常数; Ω 为原子体积; T_1 为 (数值) 实验中的实际温度; T_0 为相应于 T_1 时过饱和浓度的平衡温度; c_0 为浓度。在总的驱动压强中, 还要考虑冷加工或硬化金属间化合物中由于损失长程有序而产生的贡献。更进一步还应当考虑来自于磁性、弹性及温度场等梯度的贡献, 但是这类贡献在实际应用中意义不大。可能的反驱力主要来自以下几个方面: 杂质阻力 (Lücke and Detert, 1957; Lücke and Stüwe, 1963)、粒子阻力 (Hu 等人, 1966; HaeBner, 1978; Gottstein, 1984; Doherty 等人, 1990), 以及在有序合金中高角晶界运动在原处产生畴的结构 (Hum-

phreys and Hatherly, 1995)。

11.9.2 动力学方面

为使原级再结晶（亦称为初次再结晶）能够启动，要在热力学、力学和动力学方面有一定的不稳定性（Cahn, 1966; HaeBner, 1978; Gottstein, 1984; Humphreys and Hatherly, 1995）。第一类不稳定性就是成核，第二类就是有净驱动力，第三类就是高角晶界的运动。

如果是热力学上的均匀过程，则在初次再结晶过程中不生成成核。这就是说，由于局域弹性减少而使晶粒得到的自由焓，没能有效的补偿在核周围形成新的高角晶界所需要的表面能。由此可见，在再结晶过程中，主要是非均匀成核。可能成核的格座所处的区域应该具有非常高的位错密度和较小的子晶粒尺寸，以及具有较大的局域晶格取向偏差。例如：剪切带、微带、迁移带、存在高角晶界、在沉淀物周围的形变区等（Himmel, 1963; Cahn, 1966; Hansen 等人, 1995）。

在原级再结晶过程中，沿垂直于新形成晶界的方向上，其净驱动力分量的临界值通常是被满足的。如果所考虑的驱动力是比较小的情况，诸如在二次和三次再结晶或晶粒生长中所遇到的情况，其过程中固有的驱动压强则可以通过诸如杂质和沉淀物引起的反驱动力给予补偿。

在初次再结晶的早期阶段，通过变形基体形成的具有高角晶界的晶核，有一个反映非相干界面的运动学自由度。根据原子和原子团簇在上述一个或多个驱动力作用下通过界面的简单物理图像，可以描述高角晶界的运动。若采用垂直通过均匀晶界的各向同性单原子扩散过程，则用于描述界面运动的对称速率方程可以写为：

$$\dot{x} = \nu_D \lambda_{gb} n_c \left\{ \exp\left(-\frac{\Delta G - \Delta G_i/2}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta G + \Delta G_i/2}{k_B T}\right) \right\} \quad (11.14)$$

式中， \dot{x} 表示界面速度； ν_D 是德拜频率； λ_{gb} 表示通过界面时的跳变宽度； c 表示平面内自扩散载体缺陷的固有浓度（如晶界空

位或源的重组); \mathbf{n} 表示晶界片的法向矢量; ΔG 是通过界面时引起的吉布斯焓变; ΔG_i 是与转变有关的吉布斯焓; k_B 为玻耳兹曼常数; T 为绝对温度; 黑体符号表示矢量。德拜频率的量级为 $10^{11} \sim 10^{14} \text{ s}^{-1}$, 跳变宽度具有伯格矢的大小。将焓、熵及驱动压强代入式 (11.14), 则有:

$$\begin{aligned} \dot{x} = & \nu_D \lambda_{gh} \mathbf{n} \exp\left(\frac{\Delta S^f}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^f}{k_B T}\right) \\ & \cdot \left\{ \exp\left[-\frac{\Delta H^m - T\Delta S^m - (p/2)\Omega}{k_B T}\right] \right. \\ & \left. \exp\left[-\frac{\Delta H^m - T\Delta S^m + (p/2)\Omega}{k_B T}\right] \right\} \end{aligned} \quad (11.15)$$

式中, p 为驱动力 (如储存的弹性能或界面曲率); Ω 为原子体积; ΔS^f 表示形成熵; ΔH^f 表示形成焓; ΔS^m 表示运动熵, ΔH^m 表示运动焓。原子体积是 b^3 的量级, 这里 b 为伯格矢的大小。 ΔS^f 主要是振动熵, 而 ΔS^m 包含有组态和振动两者的贡献。综合这些项的贡献, 则式 (11.15) 变为:

$$\dot{x} = \nu_D b \mathbf{n} \exp\left(\frac{\Delta S^f + \Delta S^m}{k_B}\right) \sinh\left(\frac{p\Omega}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^f + \Delta H^m}{k_B T}\right) \quad (11.16)$$

考虑到双曲正弦函数中的 $\frac{p\Omega}{k_B T}$ 是个小量, 则式 (11.16) 采取线性近似可得到:

$$\dot{x} \approx \nu_D b \mathbf{n} \exp\left(\frac{\Delta S^f + \Delta S^m}{k_B}\right) \left(\frac{p\Omega}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^f + \Delta H^m}{k_B T}\right) \quad (11.17)$$

为方便相互比较, 这里给出用于晶界迁移率实验数据阿伦乌斯 (Arrhenius) 分析的著名唯象表达式:

$$\dot{x} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{m} \cdot \mathbf{p} = m n_0 \exp\left(-\frac{Q_{gb}}{k_B T}\right) p \quad (11.18)$$

式中, m 表示迁移率, Q_{gb} 表示晶界运动的激活能。比较式 (11.17) 和式 (11.18) 两式中的系数, 则有:

$$\begin{cases} m_0 = \frac{\nu_0 b \Omega}{k_B T} \exp\left(\frac{\Delta S^i + \Delta S^m}{k_B}\right) \\ Q_{gb} = \Delta H^i + \Delta H^m \end{cases} \quad (11.19)$$

式(11.14)~式(11.19)给出了关于晶界运动的经典动力学图像。

在退火过程中,初次再结晶是其要达到的状态与某一定范围内的复原倾向相互竞争的结果。在原级再结晶的初级阶段,局域复原过程促进了晶核的形成。而且,在其最后阶段,位错湮灭及重新排列将引起所储存能量的不断降低,从而使局域驱动力明显变小,最终导致再结晶速度减慢。若假设复原速率 $\dot{\rho}$ 与所储存的位错密度 ρ 成比例关系,则由此可得到一个简单的指数定律,亦即:

$$\rho(t) = \rho_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (11.20)$$

式中, $\rho(t)$ 是作为时间 t 的函数的位错密度, ρ_0 表示形变后的位错密度, τ 为弛豫时间。

11.9.3 确定性元胞自动机解法

本节将讨论用于冷加工金属中原级再结晶模拟的确定性元胞自动机方法。假定成核和新晶晶粒生长所需驱动力均来源于局域位错密度的梯度;并且当有碰撞时生长终止。对于复原和成核,元胞自动机允许引入任意的条件(Reher, 1998)。起始数据应包括格栅几何参数和态变量取值等信息,例如,温度、成核概率、晶界迁移率、位错密度和晶体取向。这些数据必须以三维基体的角度提供。也就是说,这些数据能够描述作为空间函数的初始微结构的主要特征。为降低对计算机存储器的要求,可以指定所研究的晶粒数,并且每个元胞所储存的晶粒数只能是这个指定的数目。

在计算机主存储器中储存以供使用的排列数组,这就是所谓的晶粒表格(grain list)和表面表格(surface list)。其中,首先应含有晶粒结晶取向的信息。输入数据由晶粒数目和描述其晶粒取向的三个欧拉角组成。其次,描述那些只拥有同一个晶粒表面的元胞。为了进一步降低所需要的存储量,在上述表中只储存两个独立的数据组,亦即元胞的坐标和共用同一个元胞的晶粒数目。

在模拟静态原级再结晶时，设元胞自动机主循环从时间 t_0 启动。按照原级再结晶的物理过程，可以将其分为在每个时间步 t_i 均是顺序发生的三个主要路线，亦即所谓的复原、成核和晶核成长。

在复原阶段，与驱动力相联系并对成核速度有潜在影响的位错密度，可以按照式 (11.20) 所给出的动力学描述进一步简化。在简单的有限差分公式中，可以计算出 $f < 1$ 的因子，这个因子 f 与弛豫时间 τ 、温度 T 和时间 t_i 有关。这时，在时间 t_i 时的位错密度就可表示为：

$$\rho(x_1, x_2, x_3, t_i, T, \tau, \varphi_1, \phi, \tau_2) = f_p(T, \tau, t_i) \rho(x_1, x_2, x_3, t_0, T, \tau, \varphi_1, \phi, \varphi_2) \quad (11.21)$$

在更为复杂的方法中，函数 f 还将依赖于局域取向 ($\varphi_1, \phi, \varphi_2$)，也就是把普通的复原转变为与取向相关的复原。

在成核阶段，各个元胞或元胞团簇应该由变态态转变为再结晶状态。

对所建立模型的体材料样品，可考虑给定半径球的排列情况，从而以几何学的角度给出所使用的格栅。同时，合理规定各种不同的确定性或统计性成核临界条件。在最简单的可能方法中，若不考虑特定的临界条件，可以采用变形基体中晶核晶粒 (Nucleus grains) 的格座饱和的统计空间排列。根据所构造模型的物理基础，相对周围的形变基体，其晶核取向可有三种情况：即相同取向、相似取向 ($\Delta g \leq 15^\circ$) 或不同取向 ($\Delta g > 15^\circ$)。相同或相似取向的晶核只能存在于高角晶界，而当取向偏差明显不同时晶粒会生长进入近邻晶粒。在某些更为物理的方法中，在形变基体中可只选择元胞作为成核格点，以便具有最大的储存能量和最大的局域取向偏差。把这些反映晶粒取向特性的临界条件，以及产生的晶核应与基体有相似取向的规则结合起来，就相当于给出一个取向成核的假说。通过采用确定性规则或蒙特卡罗步可以证实这个假说的正确性。若采用后一种方法，转变规则将使得确定性元胞自动机变成一个混合自动机。“混合”意味着自动机是由随机成核、确定性生长

和复原等组成。

在成核阶段之后,晶核晶粒应添加到晶粒表中,一般假定其形状为球形。所有属于这个球表面的元胞都要增补到表面清单表格中。球内部的元胞被记作属于再结晶的。在使用这些球状晶粒时,必须避免格栅几何因素对成长晶粒的形状产生大的影响。成核条件决定了在时间 t_i 时所产生的晶核数 N_i 。为讨论问题之方便,可适当地补充其他成核条件,诸如格座饱和、固定成核速率等。

在生长阶段,对于每一个晶粒可执行一个循环,这个循环就是遍及所有属于目标晶粒表面的元胞。在这个循环中,可以确定表面元胞与其非再结晶近邻元胞两者结晶取向之间的偏差。晶界迁移率是这个取向偏差 Δg 和温度 T 的函数。迁移率的数值一般可以从现成表中查得,但对于 Read-Shockley 型小角晶界和李晶晶界,其值一致性较差,例如 $\Sigma=3$ 或 $\Sigma=9$, 这时常通把迁移率设置为零。

在原级结晶的情况下,局域驱动力取决于非结晶元胞的实际位错密度 ρ 。驱动力和迁移率决定着晶界运动的速度;晶界速度即是指在单个时间增量内的生长量(以元胞直径为单位)。事实上,由于是在其近邻方向上进行元胞数目的计算,因而所考察的表面元胞会横向转移到周围环境当中。这一运动可以通过适用于三维环境的 Bresen-ham 算法进行处理。在这种转移运动中所遇到的所有元胞均记作再结晶的。当再结晶元胞发生相互碰撞时,生长即刻终止 (Hesselbarth and Gober, 1991; Peggee and Dunand, 1994; Marx and Raabe, 1995; Raabe 等人, 1996; Marx 等人, 1996)。

11.9.4 概率性元胞自动机解法

由式 (11.17) 和式 (11.8) 给出的微方程类型,可直接用作宏观动力学元胞自动机的变换规则。与上面描述的确定性方法不同,在概率性元胞自动机方法中,通过采用权重随机抽样方案把确定性积分用统计积分代替,为此,必须把式 (11.17) 或式 (11.18) 分解成确定性部分 \dot{x}_0 和概率性部分 w , 即有:

$$\dot{x} = \dot{x}_0 w = n \frac{k_B T m_0}{\Omega} \frac{\rho \Omega}{k_B T} \exp\left(-\frac{Q_{st}}{k_B T}\right) \quad (11.22)$$

其中 \dot{x} 为晶界速度，并且：

$$\dot{x}_c = n \frac{k_B T m_0}{\Omega} \quad \text{和} \quad w = \frac{p\Omega}{k_B T} \exp\left(-\frac{Q_{gb}}{k_B T}\right) \quad (11.23)$$

模拟应是在空间网格上进行，其给定标度 λ_m 大于原子尺度 (λ_m 与位错元胞尺寸有关，多少有些像一个任性选择的量)。如果有转变现象发生，则晶粒将按 λ_m^3 生长（或收缩），而不是 b^3 ，为了校正标定尺度，应把式 (11.22) 改写为：

$$\begin{cases} \dot{x} = \dot{x}_c w = n(\lambda_m \nu) w \\ \nu = \frac{k_B T m_0}{\Omega \lambda_m} \end{cases} \quad (11.24)$$

而且，根据 λ_m 及时间标度 ($1/\nu$) 可知，对统计积分施加这样一个频率是不合适的。因此，有必要利用冲击频率 ν_0 把上述方程归一化，使得有：

$$\dot{x} = \dot{x}_0 w = n \lambda_m \nu_0 \left(\frac{\nu}{\nu_0}\right) w = \hat{x}_0 \left(\frac{\nu}{\nu_0}\right) w = \hat{x}_0 \hat{w} \quad (11.25)$$

其中：

$$\hat{x} = n \lambda_m \nu_0 \quad \text{和} \quad \hat{w} = \left(\frac{\nu}{\nu_0}\right) \frac{p\Omega}{k_B T} \exp\left(-\frac{Q_{gb}}{k_B T}\right) = \frac{m_0 p}{\lambda_m \nu_0} \exp\left(-\frac{Q_{gb}}{k_B T}\right) \quad (11.26)$$

式中， \hat{x} 由网格大小及选取的冲击频率决定； \hat{w} 由温度及实验输入数据确定。例如，晶界特征性质依赖于取向偏差和平面倾角，驱动力取决于所储存的弹性能和局部曲率。由式 (11.5) 给出的耦合微方程组可以统计地进行积分求解。

11.10 元胞自动机在材料科学中的应用

本节提供了一批经典的和新近发表的参考文献。这些文献论述了元胞自动机模拟在材料科学相关领域里的应用。这里给出的文献不可能包罗完全，但它可以作为我们了解和把握该研究领域历史背景和现状趋势的文献索引。与材料相关的元胞自动机模拟方兴未艾，尤其在对转变现象的研究方面，诸如在凝固和再结晶过程中所

遇到的一系列转变现象。应该强调指出, 其中一部分文献还讨论了反应-扩散系统和晶格气自动机。

应用领域	参考文献
基本原理, 数学性质	Schulman and Seiden(1978) Wolfram(1983) Vichniac(1984) Packard and Wolfram(1985) Wolfram(1985) Wolfram(1986) Stauffer(1991) Mahnke(1996)
静态原级再结晶	Hesselbarth and Göbel(1991) Pezzee and Dunand(1994) Marx and Raabe(1995) Marx, Raabe, and Gottstein(1995) Marx, Raabe, and Gottstein(1996) Sheldon and Dunand(1996) Raabe(1998b) Reher(1998)
反应-扩散和晶格气自动机	Frisch, Hasslacher, and Pomeau(1986) Berryman and Franceschetti(1989) Gerhardt and Schuster(1989) Dab, Lawniczak, and Boon(1990) Kong and Cohen(1991) Mai and von Niessen(1991) van der Hoef and Frenkel(1991) Sahimi(1993) Chopard, Luthi, and Croz(1994) Cheng, Chan, and Chau(1995) Cohen and Wang(1995) Wang and Cohen(1995) Lemarchand and Mareschal(1996) Mareschal and Lemarchand(1996) Raabe, Roters, and Marx(1996)
晶格缺陷复原	

应用领域	参考文献
断裂力学	Ossadnik(1993) Henderson, Main, and Norman(1994)
枝晶和晶体凝固	Packard(1986) Cortie(1993b) Gandin and Rappaz(1994) Brown, Williams, and Spittle(1994) Spittle and Brown(1995) Rezende, Ludwig, and Sahn(1996) Gandin and Rappaz(1997)
位错结构和割阶形成	Hesselbarth and Steck(1992) Nummelin(1994) Lépinoux(1996)
烧结	Pimienta, Garboczi, and Carter(1992)
相变现象	Alexander, Edrei, and Garrido(1992) Karapiperis(1995) Bussemaker, Deutsch, and Geigant(1997) Petersen and Alstrom(1997)
晶体及畴生长	Langer(1980) Kessler, Levine, and Koplik(1984) Willson(1984) Ber-Jakob, Goldenfeld, Langer, and Schon(1985) Takahashi and Suzuki(1990) Kohyama(1991) Willson(1992) Braga, Cattaneo, and Vogliatti(1995) Liu, Baudin, and Penelle(1996) Davies(1997b)
两相晶粒结构	Spittle and Brown(1994)

11.11 元胞自动机 (CA) 模拟方法应用举例

11.11.1 CA 方法应用于再结晶的模拟 (服从确定性变换规则)

这一节将给出有关确定性三维元胞自动机模拟的例子。对于强

冷加工金属 (strongly cold-worked metals) 的原级再结晶, 已经建立了相应的模拟方法 (Marx and Raabe, 1995; Marx 等人, 1995; Gottstein, 1996; Reher, 1998)。

成核及再结晶晶粒生长所需要的驱动力来自于变形基体的位错密度。生长过程将在发生碰撞时终止。这一模型允许对复原、成核及晶粒生长引入不同的条件。利用这一模型可以对再结晶过程中的动力学、微结构及结构演变进行模拟。图 11.6 是再结晶样品按照时间顺序给出的不同阶段的断面情况; 图 11.7 给出了三个断面, 这是模拟得到的再结晶微结构中心区的情况。模拟中采用了在实空间具有 $200 \times 200 \times 200$ 个点的格栅。图 11.8 描述了所模拟的再结晶微结构的两个区域, 模拟是在采用不同成核速率的情况下进行的。

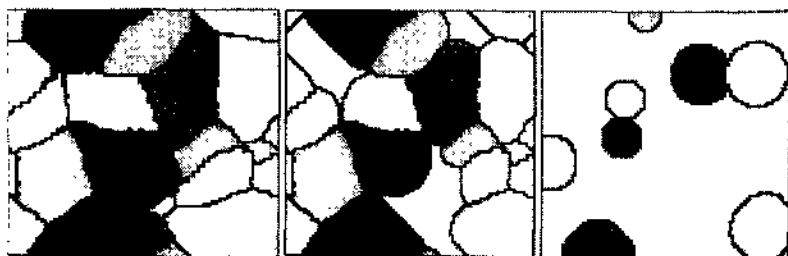


图 11.6 再结晶样品按时间顺序给出的不同阶段的断面
[确定性 3D 元胞自动机模拟, 格栅尺寸为 $200 \times 200 \times 200$ 个点 (Reher, 1997)]

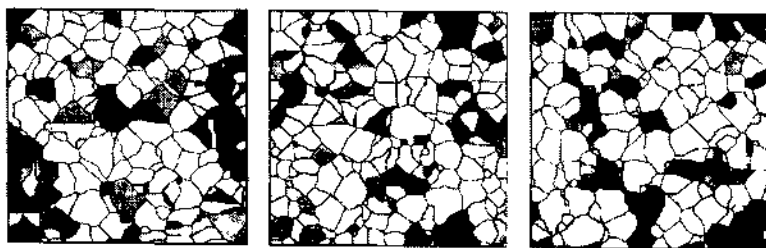


图 11.7 确定性 3D 元胞自动机模拟给出的三个相垂直的断面
[格栅大小为 $200 \times 200 \times 200$ 个点 (Reher, 1997)]

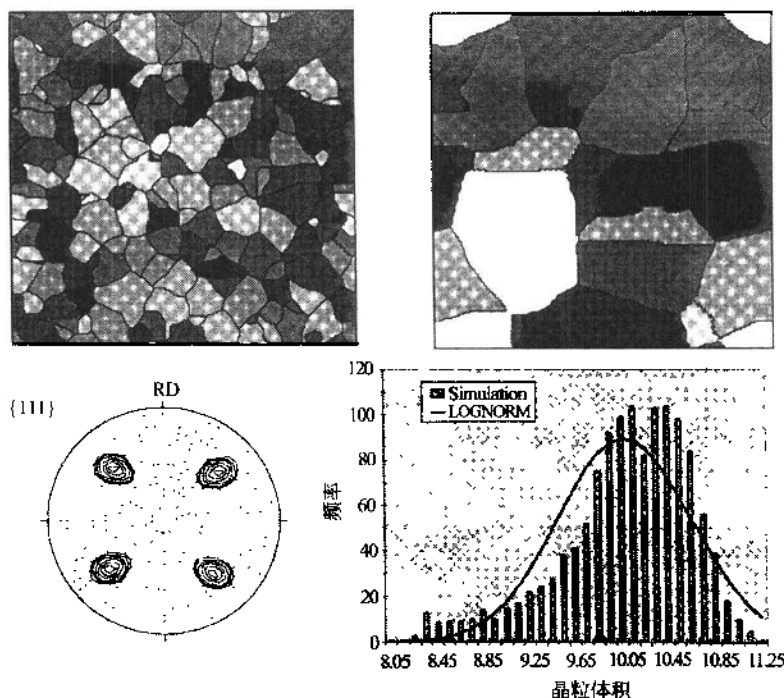


图 11.8 确定性 3D 元胞自动机模拟给出的 2D 断面；基础数据为形变数据以及有限元模拟的一些数据；模拟分为高成核速率区和低成核速率区
[图中还给出了最终组织和晶粒粒度分布 (Keher, 1997)]

11.11.2 CA 对再结晶和晶粒粗化的模拟 (服从随机性变换规则)

本节给出一个关于离散动力学三维随机元胞自动机应用的例子。自动机的局域变换规则存在于对经典线性对称速度方程的概率性求解之中，这些方程是三维晶格中每个格座上晶界片（段）的运动方程 (Raabe, 1998b)。速率方程变换为另一种形式，以便可以在介观尺度上使用。微分方程的时间积分是通过权重蒙特卡罗方法求解的^①。随机元胞自动机在对介观转变现象进行空间、动力学和

① 同时把随机性变换规则应用于每个格点（座），要注意不能与波茨模型相混；在波茨模型中，格座是随机选择，而更新是顺序进行。

结晶学模拟时，允许包括非守恒取向场变量和陡变界面运动。自动机在时间、实空间和取向空间均是离散的。这种方法没有经验性参数，但允许混合使用理论上和实验上关于结构、迁移率和晶界能等数据。

图 11.9 描述了大形变 (heavily deformed) 铝单晶的二维再结晶模拟结果，其样品为均匀近立方取向，初始位错密度为 10^{15} m^{-2} 。驱动力来源于所储存的弹性能。没有考虑晶体复原以及由于晶界曲率引起的反驱动力。

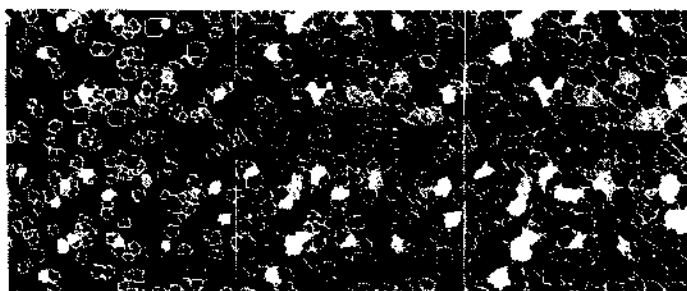


图 11.9 铝单晶的二维再结晶模拟结果

($T=800\text{K}$, 分别有 30%、51% 和 82% 再结晶, 正方形线度 $20\mu\text{m}$,
3D 概率性元胞自动机模拟, Raabe, 1998)

模拟采用格座饱和成核条件，同时，考虑在实空间和取向空间晶核是统计分布。在模拟时处理三种晶界类型：近 $35^\circ \langle 112 \rangle$ 特定晶界，其特征参数 $Q_1 = 1.58\text{eV}$, $\ln m_{01}/\gamma = 16.4\mu\text{m}^2/\text{s}$ ；近 $40^\circ \langle 111 \rangle$ 特定晶界， $Q_2 = 1.56\text{eV}$, $\ln m_{02}/\gamma = 16.8\mu\text{m}^2/\text{s}$ ；平均晶界， $Q_a = 1.60\text{eV}$, $\ln m_{0a}/\gamma = 16.0\mu\text{m}^2/\text{s}$ 。 Q 是迁移激活能， m_0 为迁移率中与温度无关的部分， γ 为晶界能。系数 m_0/γ 被称为约化迁移率。 γ 的取值为 0.7J/m^2 。其晶界平面可以有任意的倾角。

对再结晶铝单晶三维晶粒生长模拟得到的二维断面如图 11.10 所示。这一关于三维立方晶格的自动机，在计算局域拉普拉斯驱动压强时考虑了第一、第二和第三个近邻壳层，其驱动压强通过晶界弯曲作用于界面的每一部分。利用权重随机抽样积分方法，对所有

运动方程同步进行积分求解。在这里介绍的例子中，其模拟是在温度 $T=800\text{K}$ 和格栅线度为 $30\mu\text{m}$ 的情况下完成的。其断面图分别表示 0s 、 75s 、 755s 和 1510s 时的形态。

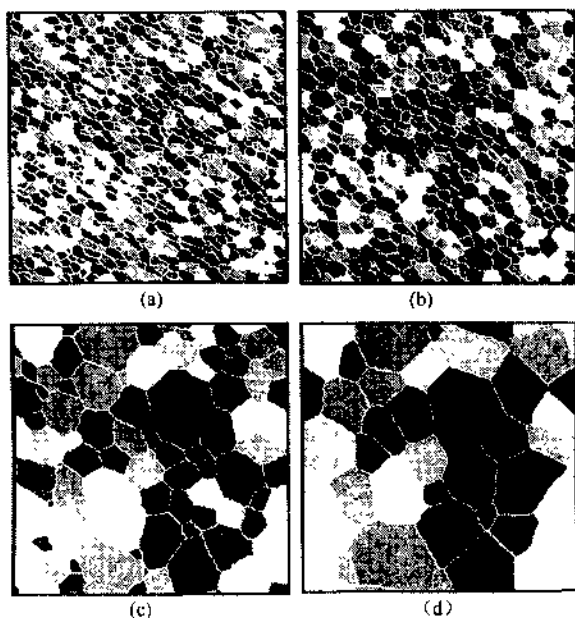


图 11.10 再结晶铝单晶 3D 晶粒生长模拟顺序给出的 2D 断面
 ($T=800\text{K}$, 断面区域线度为 $30\mu\text{m}$; 概率性
 3D 元胞自动机模拟, Raabe, 1998)
 (a) 0s ; (b) 75s ; (c) 755s ; (d) 1510s

第十二章 介观尺度动力学

蒙特卡罗和波茨模型

12.1 引言与原理

Metropolis 蒙特卡罗方法（见第六章）在微结构模拟中具有广泛的应用前景，尤其是把关于磁自旋系统模型化的伊辛晶格模型扩展为动力学多态波茨晶格模型（Potts, 1952; Wu, 1982）以来，其发展态势日益高涨。

原始伊辛模型是一种 $1/2$ 自旋晶格模型。在该模型中，磁性系统的内能是作为附着于规则晶格结点的原子或分子之间按成对相互作用能的总和计算的（Huang, 1963; Binder, 1984; Koonin, 1986; Binder, 1991a; Yeomans, 1992）；其哈密顿量定义为式 (6.31) 的形式；在其原始的版本中，伊辛模型以准热力学的观点处理局域磁性相互作用，这时没有考虑时间（量化）问题（见第六章）。

作为更广义的波茨模型，它与伊辛模型的差别主要表现在广义化的自旋和使用不同的哈密顿量。在波茨模型中，用广义自旋变量 S_i （ S_i 可以取其 q 个可能离散态中的任一个态）代替只有两个允许态（“自旋向上”和“自旋向下”）的布尔自旋变量。同时，波茨模型仅考虑由式 (6.36) 给出的“不同类”近邻之间的相互作用（Potts, 1952; Wu, 1982; Fernandez, 1984; Hu and Hsiao, 1992; Bassler and Zia, 1994; Chen and Hu, 1994; Chen 等人, 1995; Janke and Villanova, 1995; Eichorn and Binder, 1996）。

引入自旋可能取值的这种离散谱之后，我们就可以用相同自旋的区域（或称为“好态”）代表畴（domains）。例如，在微结构模拟中，这种“畴”可以理解为晶体材料中具有相似取向的区域。每

一个这样的自旋取向变量，都可以用一个特征态变量值的集合表述，而这些态变量值描述了诸如晶格能量、表面能、位错密度、泰勒因子或任何其他与结构和取向相关的基本参量等。晶粒可以理解为，是那些具有相等自旋或相同状态的畴所组成的晶格区域（如图 12.1 所示）。态变量的这些取值是波茨模型哈密顿量的组成部分。这一能量算符的最大特点就是：如果结点自旋相同，则其相互作用能定义为“0”；如果自旋不同，则结点之间相互作用能等于“1”[见式(12.4)]。利用这一规则，对于每一个晶界段（片），其作为邻接畴的函数，可以进行界面识别和界面能的定量计算。

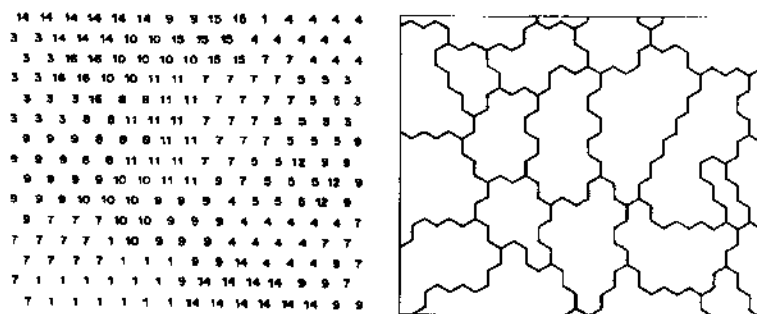


图 12.1 波茨晶格模型中对应于格座的广义自旋数示意图
[根据这种方法，其畴可用离散化的等自旋区域表示。可以把这种区域理解为晶粒；从而每个格座具有一定的能量，比如它表示了由塑性形变产生的储存弹性能 (Tavernier and Szpunar, 1991)]

波茨模型的这一性质，使其在描述晶粒粗化现象等方面具有广泛的适用性。在这方面，采用了晶粒生长（或催熟）的准微观冶金学观念。从而认为，晶体内部是由等能（如取向）晶格点（如原子团）组成，晶界就是不同类型的畴之间的界面。正如在一个实际的催熟现象中那样，界面弯曲引起凸面一侧壁能增加，从而产生界面壁迁移（如图 12.2）（Srolovitz 等人，1984；Grest 等人，1988；Glazier 等人，1990；Holm 等人，1996）。在波茨模型中，那些描述系统向热力学平衡态演变（即动力学演化）的离散模拟步，一般

是通过以 Metropolis 蒙特卡罗抽样方式随机地变换晶格格座和权重地改变总界面能进行预测计算的。在单纯的粗粒化模拟中，对于与界面不联结的畴，其内部的格座变换是互不相关的，从而可以被看做涨落。如果波茨模拟还包括用以表述取向相关的储存弹性能的态变量，在其晶粒内部的涨落就可理解为初次再结晶的偶然成核事件。

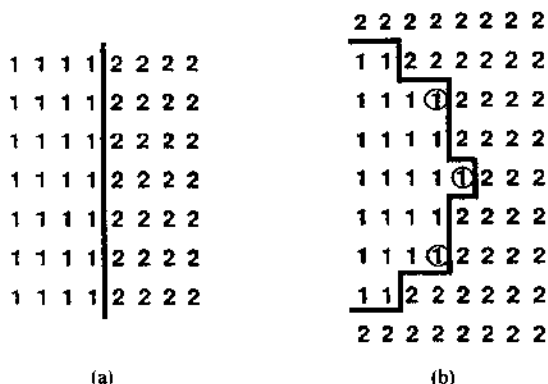


图 12.2 波茨模型中晶界表征示意图

(a) 平面型界面 [最近邻 (NN) 和次最近邻 (NNN) 之间存在相互作用；所有分布于晶界段 i 的自旋有一个能量 γ^i ；通过单个翻转使其膨胀而引起结构变化，进而能量增加，即由 3 个变为 5 个“相互作用”对；如果不计几何关联（即对 NN 和 NNN 采取不同的权重函数），则其膨胀元胞的能量将由 3γ 增加到 5γ]；(b) 凸型界面 [相互作用存在于 NN 和 NNN；晶界元胞 i 具有一个能量 γ^i ；圆圈圈着的自旋通过翻转使其能量降低 ($5\gamma \rightarrow 3\gamma$)，自旋为 2 的晶粒生长将以牺牲自旋为 1 的晶粒为代价 (Srolovitz 等人, 1984; Glazier 等人, 1990)]

只有在近界面的格座取向发生变化时，才会存在与粗粒化有关的转换事件。这就是说，变换两个界面畴 A 和 B 之后，如果其新组态总能量小于原来组态的能量，则这一运动将使系统处于总界面能更低的状态。从而，这一运动被接受，两个被变换的畴停留在它们各自的新位置。然而，如果新的能量大于原来的能量，或者说组态能量变化 ΔE 是一个正值。这时，运动将以一定的概率被接受，

亦即：

$$p_{A \rightarrow B} \propto \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (12.1)$$

然后，在区间 $[0, 1]$ 产生一个伪随机数 ξ ，并按照下述规则确定新的界面组态：

$$\xi \begin{cases} \leq \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right): \text{变换被接受} \\ > \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right): \text{变换不被接受} \end{cases} \quad (12.2)$$

如果新的组态被拒绝，就把原位置作为新位置，接着任意地选择其他两个近界面畴进行交换，如此重复上述过程直到满意为止。

就多态波茨模型而言，在穿过晶界时，其晶体取向是以加权变化的方式进行的；尽管这样一来，它能正确地描述晶粒粗化现象及内禀拓扑瞬变现象，但是它没有给出关于这些变化的动力学判据和可测物理量。

通过引入动力学多态波茨模型，在某种程度上可以克服这一缺点。像所有蒙特卡罗方法那样，把以随机方式排列的 N 个格座作为研究对象，然后把这 N 个格座的每一次重排试验称为一个蒙特卡罗步（Anderson 等人，1984；Rollett 等人，1989）。这种将动力学单元引入模型的方法，就相当于把这 N 个格座再取向的尝试看作是一个同时抽样步，而不是一系列关于 N 的连续抽样步。这种蒙特卡罗步数因而可以作为一个与时间成比例的“单位”使用。事实上，微结构演化，可以通过畴的大小及形状随时间的发展变化来表征。传统的蒙特卡罗方法局限于对态函数值的时间不相关预测；而通过这里介绍的动力学波茨模型，在模拟微结构演化方面，蒙特卡罗方法则变为一种非常方便的手段（Srolovitz 等人，1984）。

材料相关的波茨型模拟已经应用于很多方面。诸如：成核（Tavernier and Szpunar, 1991b）、静态初次再结晶（Srolovitz 等人，1986，1988；Rollett, 1989；Tavernier and Szpunar, 1991a；Holm 等人，1996）、正常晶粒生长（Anderson 等人，1984；Srolovitz 等人，1984）、二次再结晶（Rollett 等人，1989；Holm

等人, 1996)、动态再结晶 (rollett 等人, 1992; Peczak, 1995; Holm 等人, 1996)、存在粒子时的再结晶 (Doherty 等人, 1990; Holm 等人, 1996) 以及凝固 (Müller-Krumbhaar, 1989) 等。

12.2 格栅大小及其对称性的影响

根据 Glazier、Anderson 和 Grest (1990) 给出的结论, 如果晶格中每个晶面 (Lattice side) 至少有 1000 个自旋, 基于波茨模型能够获得可靠的模拟结果。他们在使用波茨模型时, 同时考虑了冯·诺伊曼邻接 (最近邻相互作用) 和摩尔邻接 (第一、第二及第三最近邻相互作用 (三维情况)) (见第十一章, 图 11.2)。

在早期的波茨模拟中, 大多数采用了六角平面格栅。这种对称性人为地促成在晶界三角点形成 120° 角, 这个角度表示了二维结构中, 当所有界面能均相等时的晶界平衡构造。与此不同, 在采用简单正方晶格时, 若考虑第一和第二最近邻壳层, 将会在晶界三角点形成 135° 和 90° 的角 (如图 12.3)。在最近的大多数模拟中, 尤其在三维情况下, 人们更喜欢选用简单立方晶格。

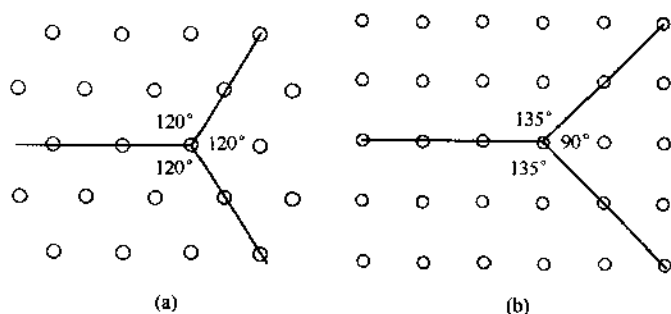


图 12.3 二维情况下晶格对称性对三角点形成角度的影响

[六角平面格栅在晶界三角点形成 120° 角 (a); 采用简单正方晶格并考虑第一和第二最近邻壳层, 则在晶界三角点形成 135° 和 90° 的角 (b)]

对称性以及所考虑的邻接类型, 均对相应的能量及其系统的拓扑结构演化有着重要影响。例如, 对于简单立方和面心立方晶格,

如果只考虑第一、第二最近邻壳层，则将人为地禁止晶粒生长。然而，若考虑第一、第二和第三最近邻壳层，简单立方晶格则不存在禁止晶粒生长的问题。

12.3 多态及动力学波茨模型在材料科学中的应用

这一节将给出有关波茨模拟在材料科学中应用的一些参考文献。下面所列只是其中一部分，目的在于将其作为一个文献索引，以期更好地了解 and 把握这一研究领域的历史背景和原创思想。材料有关的波茨模型的应用包括下列一些方面：成核、静态初次（亦称原级）再结晶、正常晶粒生长、二次再结晶、动态再结晶、有粒子存在的再结晶、凝固和扩散。

应用领域	参考文献
经典理论, 基本原理	Potts(1952) Wu(1982) Binder(1984) Binder(1991c)
成核	Tavernier and Szpunar(1991b)
初次(原级)再结晶	Srolovitz, Grest, and Anderson(1986) Srolovitz, Grest, Anderson, and Rollett(1988) Rollett, Srolovitz, Doherty, and Anderson(1989) Tavernier and Szpunar(1991a) Holm, Rollett, and Srolovitz(1996)
正常晶粒生长	Anderson, Srolovitz, Grest, and Sahni(1984) Srolovitz, Anderson, Sahni, and Grest(1984) Mehnert and Klimanek(1998)
二次再结晶	Rollett, Srolovitz, and Anderson(1989) Holm, Rollett, and Srolovitz(1996)
动态再结晶	Rollett, Luton, and Srolovitz(1992) Peczak(1995) Holm, Rollett, and Srolovitz(1996)
有粒子的晶粒生长	Doherty, Li, Anderson, Rollett, and Srolovitz(1990)
凝固	Müller-Krumbhaar(1989)

12.4 波茨模拟应用举例

12.4.1 晶粒粗化现象

在波茨模型的最基本的变体方法中,其结点之间的相互作用能,对于相同自旋,则规定为0;若是不同自旋则等于1。因此,相应的哈密顿量包含有 Kronecker 符号分量的求和,并乘以最近邻(NN)之间的变换相互作用能 J (Binder, 1984)。对于多态波茨模型,其基本思想就是采用 q 个广义自旋数集合。那么,在二维情况下,其哈密顿量可以写为:

$$H_{\text{Potts}} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} (\delta_{s_i s_j} - 1) \quad s_i = 1, 2, \dots, q \quad (12.3)$$

式中, q 是可能的状态数, $\langle i, j \rangle$ 表示遍及晶格中所有最近邻对进行求和。

在微结构模拟中,上述能量算符可以扩展应用于内部界面的鉴别。这是因为:在不同广义自旋的晶格格点之间,有非零的相互作用能;而在相同自旋的格点之间则相互作用能为零。按照 Rollett、Srolovitz、Doherty、Anderson 和 Grest (1990) 等人的理论,对于取向相关问题的模拟,其波茨型算符可以写成下面的形式:

$$H_{\text{ss}} = -\frac{J}{2} \sum_i^N \sum_j^m (\delta_{s_i s_j} - 1) \quad s_i = 1, 2, \dots, q \quad (12.4)$$

式中, q 是所考虑织构组元数; s_k (脚标 k 表示 i 或 j) 是其相应的每个格座的自旋数,这时脚标 k 表示在某特定晶体取向 g_k , 其格座被埋入其中; \sum_i^N 表示遍及所有格座求和; \sum_j^m 表示对所有最近邻求和。原来,格座 s_i 与其具有不同晶粒取向的格座 $s_{j \neq i}$ 毗连,现在, s_i 与 $s_{j \neq i}$ 之间通过高角晶界被分开 (如图 12.1 所示)。那些由具有相同取向格座包围的格座被局域在晶粒内部。因而,对用于鉴别晶界的每一对不相同的格座,都将在式 (12.4) 中贡献 1 份能量 J 。

在更为广义的 q 态波茨模型中,其界面能 J 的真正取值,实际上是依赖于所考虑的各个近邻格座的能量或取向变量值面变化。这

样的广义方法一般也被称为微观多态界面模型。

基于这种方法进行了晶粒生长模拟，其结果示于图 12.4；在图 12.5 中，给出了一种类似的晶粒生长模拟，但这时另外考虑了粒子存在的情况。

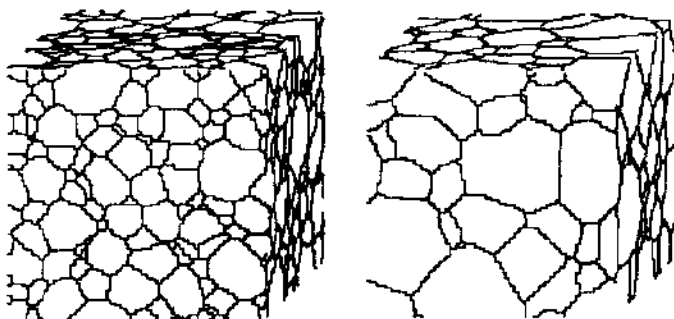


图 12.4 利用动力学波茨蒙特卡罗模型对
三维晶粒生长的模拟结果 (Mehner, 1998)

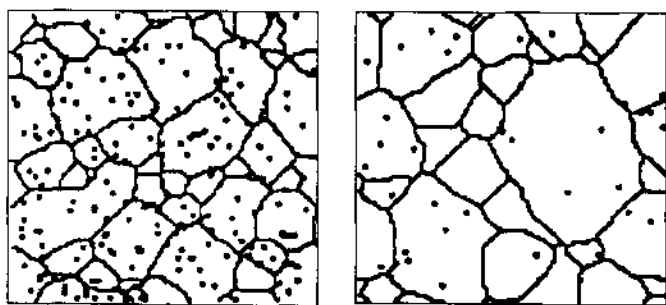


图 12.5 应用动力学波茨蒙特卡罗模型当存在粒子时
对二维晶粒生长的模拟 (Doherty 等人, 1990)

12.4.2 再结晶

在上一节，我们介绍了通过经典波茨型哈密顿量〔即式 (12.4)〕预测晶粒粗化现象的方法。为了使这一方法经过适当扩展以后，能够同时对结晶和晶粒生长现象进行模拟，另外还要考虑在

塑性形变过程中所积聚的能量，从而建立一个相应于改进完善后的新算符（Srolovitz 等人，1986；Rollett 等人，1990），亦即：

$$H = \sum_i^N \left[E f(s_i) + \frac{J}{2} \sum_j^m (\delta_{s_i s_j} - 1) \right] \quad s_i = 1, 2, \dots, q \quad (12.5)$$

式中， q 是织构组元（texture components）的数目； s_k （ k 表示 i 或 j ）表示格座具有特事实上取向 g_k 时的自旋数； $f(s_i)$ 是一个阶跃函数，对于非再结晶格座 $f=1$ ，对于再结晶格座 $f=0$ ； E 表示在前导塑性变形过程中每个格座积聚的储存弹性能； \sum_i^N 表示对所有晶格格座求和； \sum_j^m 表示遍及所有最近邻求和。Rollett 和 Srolovitz 等人（1990）曾经就成核速率及成核位置的影响进行过较详细的讨论。这里不再赘述。

图 12.6 表示了由 Srolovitz 和 Grest 等人（1986）基于上述算符对结晶进行模拟的结果。从式（12.5）可以看出，由于再结晶与普通的晶粒粗化同时发生，其动力学和拓扑结构演化依赖于储存弹性能与界面能的比值 E/J 。在金属系统，位错的能量贡献一般要比

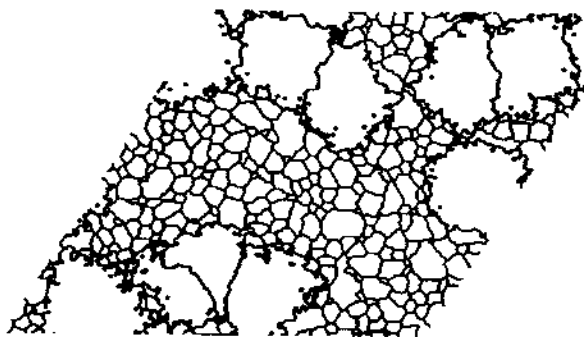


图 12.6 晶粒粒度双峰分布的局部再结晶微结构
[2D 计算时， $E/J=3$ ，饱和格座成核条件采用 4000 格座上分布 10 个晶核（Srolovitz 等人，1986）]

晶界的贡献大一个数量级。图 12.6 给出了晶粒粒度具有双峰分布的局部再结晶微结构。这是在二维情况下完成的，其计算时取比值 $E/J=3$ ，格座饱和成核条件为 40000 格座上有 10 个晶核。图 12.7 表示了用阿夫拉米 (Avrami) 动力学对晶核数目进行的二维模拟预测。

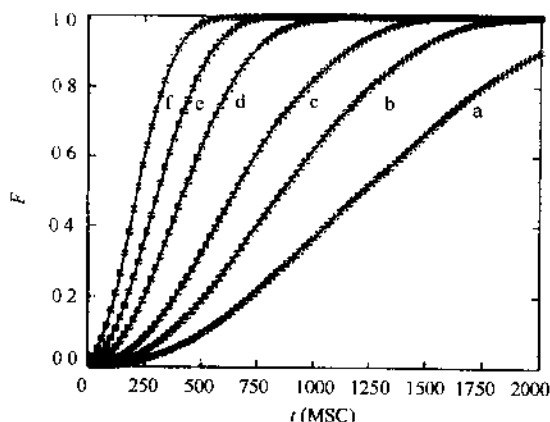


图 12.7 不同晶核数时 2D 模拟得到的 Avrami 曲线 (Srolovitz 等人, 1986)

[F 为再结晶面积分数, t 为蒙特卡罗 (MC) 单元数, 计算时采用格座饱和成核条件, 并取 $E/J=3$; 格座拥有 40000 晶格格座; 由线 a~f 对应的晶核数目分别为 5、10、20、50、100、200]

第十三章 几何及组分（元）模型

13.1 引言

本章将介绍两类基于几何考虑的模型，这些模型可用于再结晶和晶粒生长问题的模拟。第一类模型就是由 Mahin、Hanson 和 Morris Jr (1980) 以及 Frost 等人 (1986) 提出的所谓几何模型，或称为拓扑（结构）模型，它主要是以包含有成核、生长及碰撞的基本几何要素为基础。几何模型主要用于薄膜结构的模拟。第二类模型就是由 Juul Jensen (1992) 建立的具有更多功能的组分（元）方法。前一类模型专门用于预测晶粒结构形态及其粒度分布对成核条件的依赖关系；而第二类模型在成核、碰撞及结构等空间方面补充完善了普通的晶粒生长解析表达式。

13.2 几何模型

同所有介观尺度上的再结晶和晶粒生长模型一样，几何模型是一种连续体方法。这种方法基本上可分为三个主要阶段：成核、晶体生长到碰撞发生，以及在某些情况下接着发生的晶粒粗化。其中最后一个阶段将在第十四章讨论。

正如在大多数相关模型中那样，或者晶核最初的分布采用饱和格座方式给出，或者认为晶核恒定地使非晶体积分数增加，而体积分数是时间的线性减函数。这些晶核形成之后，假定所有晶核在空间上以恒定的生长速度进行各向同性地生长。这就是说，所有存在的晶核均变大为相等的球形，直到互相碰撞接触为止。

对于饱和格座成核条件，其最终晶粒结构形态可以直接用几何考虑构建 (Frost 等人, 1986; Frost and Thompson, 1987; Frost 等人, 1990)。如果两个邻接的晶粒是同时成核，并且在径向以相

同的恒定速度生长，则他们之间最终形成的界面将是一直线。这一晶界就相当于两个原始成核位置（格座）之间连线的垂直平分线。这一简单的几何结论就是 Wigner-Seitz 元胞的作图规则，当三个邻接的晶核在相同条件下生长时，其最终的结构拓扑将是一个三角点，这个点就是成核位置连线三角形三个边的垂直平分线的交点（如图 13.1）。如果这三个晶核不是在同一时刻产生，但以相同的速率生长，它们最终碰接在一起将形成具有双曲线形状的界面线（如图 13.2）。上述三角点的最终位置由下式具体确定：

$$r_1 + Gt_1 = r_2 + Gt_2 = r_3 + Gt_3$$

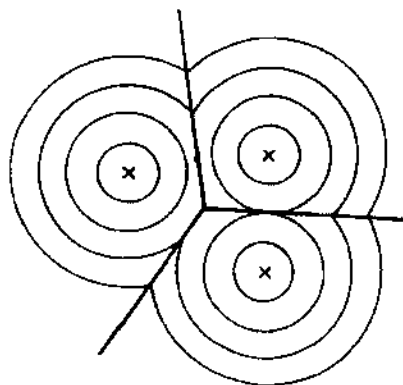


图 13.1 三个同时成核的晶粒形成的直线型界面示意图

（各向同性和恒定生长速率条件下生长）

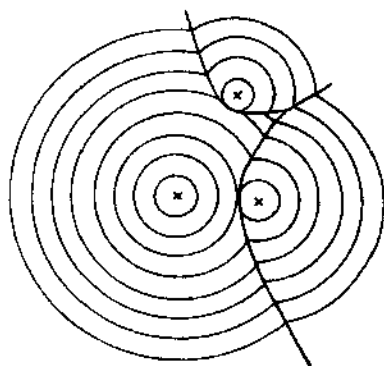


图 13.2 在不同时刻成核的三个晶粒形成的双曲界面示意图

（生长条件为各向同性和恒定生长速率）

式中， r_i 表示晶粒 i 的成核位置到三角点的距离； G 表示各向同性生长速率； t_i 是晶粒 i 对应的成核时间。采用这种算法以及在格座饱和成核条件下，将产生出著名的沃罗努瓦（Voronoi）结构，这就相当于在空间上随机地选取格点构造 Wigner-Seitz 元胞（见图 13.3）。Voronoi 拓扑构造有时也称为 Dirichlet 或 Thiessen 结构。在上述几何模型中，以恒定的成核速率产生的类似结构，通常被称为 Johnson-Mehl 拓扑结构（如图 13.4）。

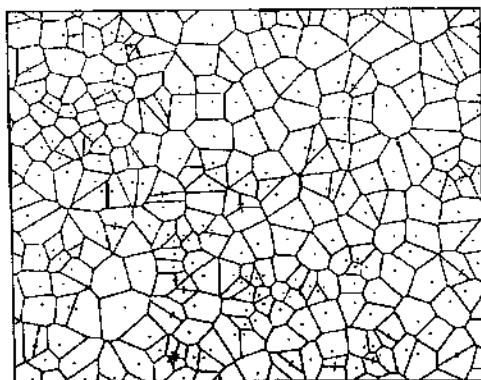


图 13.3 通过在随机格点上构造 Wigner-Seitz 元胞产生的 2D 沃罗努瓦或狄利克雷 (Dirichlet) 晶体拓扑构造示意图 (这是在饱和格座条件下成核以及恒定速率各向同性生长时, 对其成核-生长过程进行冶金学模拟的结果。可以看出, 这种情况仅有直线界面存在, Frost 等人, 1986)

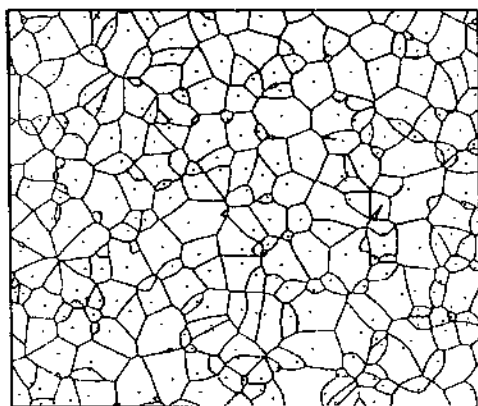


图 13.4 在成核速率和生长速率均为常数并进行各向同性生长时通过模拟成核-生长过程给出的 2D Johnson-Mehl 晶体拓扑结构图 [可以看出, 这种条件下直线型和双曲型界面同时存在, Frost 等人, 1986]

13.3 组分模型

将上述几何模型推广扩展，并作为再结晶预测的一种模拟方法，是由 Juul Jensen (1992) 完成的。这种被称为组分模型的方法，在结构、生长及碰撞等空间方面进一步补充完善了常规的生长解析表达式 (Juul Jensen, 1997b)。这种模拟是在所谓“计算机样品”的三维空间立方格栅上进行的 (图 13.5)。格栅的尺寸由晶核密度和模拟中的晶粒数目决定。在模拟时所需输入的数据包括：晶粒数 N ，各种不同结构组分数 i ，总的成核密度，晶核尺寸 $r(i)$ ，成核速率 $\dot{n}(t, i)$ ，晶核的空间分布 [这一分布也依赖于取向 (i)]，作为组分 (i) 函数的晶粒形状以及生长速率 $G(i, t)$ 。下面列出一些参考文献。

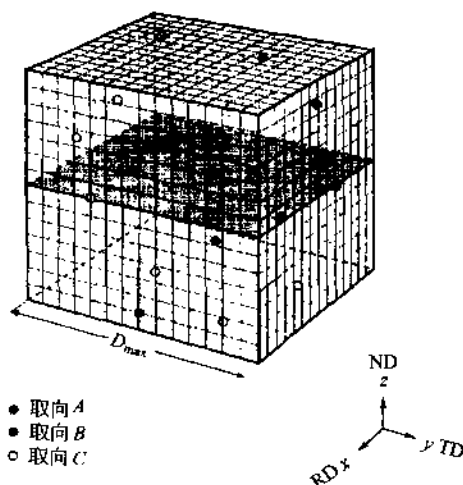


图 13.5 在 Juul Jensen (1992) 组分模型中使用的 3D 计算格栅
(格栅包括三种不同晶体取向的晶核，阴影平面表示了
由统计分析如何获得 2D 薄片的情况)

应用领域

几何模型化的经典方法

参考文献

Getis and Boots (1979)

应用领域	参考文献
	Mahin, Hanson, and Morris Jr. (1980)
	Frost, Whang, and Thompson (1986)
	Frost and Thompson (1987a)
	Frost and Thompson (1987b)
	Frost, Thompson, and Walton (1990)
组分或多组分模型	Juul Jensen (1992)
	Juul Jensen (1997b)

其模拟按下列步骤进行。首先,按照成核信息给出 N 个晶核的分布,这样每个晶核有一个位置 (x_1, x_2, x_3) 和成核时间 t_0 ;接着,对有限差分格栅中的每一个非再结晶格点,计算这 N 个晶核分别到达这个格点的时间;根据这一信息,检索记录第一个到达所考察格点位置的特定晶粒,以及它到达的时间。这种方法就等于排除了新形成晶粒互相重叠的可能性,或者一般来说它们之间一旦碰撞其生长就停止。然后,碰撞晶粒在所有其他非结晶方向上的继续生长并不受到限制。

根据这一几何定则,并将其系统化地应用于所有晶格格点,可以得到部分或全部再结晶材料的整体结构形态。这些组分或多组分方法有其特有的多面性,可以包含实验信息,例如具体的成核条件和起始结构。

13.4 几何及组分模型在材料科学中的应用

本节列出了材料科学不同相关领域几何及组分模拟的经典和新近发表的一些文献。表中所列不可能是全部,但可作为文献索引,以更好地了解 and 把握这一研究领域的发展脉络,几何及组分模型通常应用于不同成核和生长条件下的微结构和结晶组织的快速计算。最近以此为基础发展起来的一些先进方法还允许包含起始结构等信息。

13.5 应用举例

根据式 (13.1),由成核时间或生长速率通过几何模型中的直

线规则可以导出界面形状 (Frost and Thompson, 1987a)。图 13.6 给出了两个二维 (2D) 晶体结构, 它们是分别具有不同禁区通过连续成核模拟得到的。如图 13.7 所示, 是在两个不同时刻对静态原级再结晶进行三维 (3D) 模型得到的两个二维 (2D) 区域 (Juul Jensen, 1992; Juul Jensen, 1997b)。不同尺度的“灰色区”表示不同的结构组分。

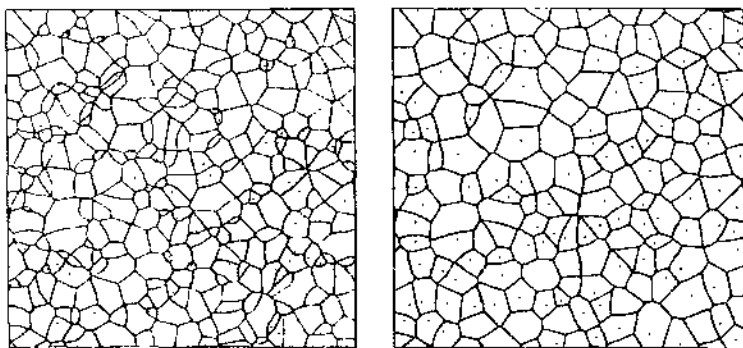


图 13.6 由 Frost 和 Thomson (1987) 对具有不同禁区的连续成核计算得到的两个 2D 拓扑结构图



图 13.7 Juul Jensen (1997) 根据组分模型所得到的再结晶模拟结果

第十四章 拓扑网格和顶点模型

14.1 引言和原理

拓扑(结构)网格和顶点模型,是把固体材料或类皂(soap-like)结构理想化为在顶点(即晶界结)相交并相互联结的晶界段的均匀连续体模型。由于其依赖于晶界结或晶界段运动的系统动力学,它们有时也被称为晶界动力学模型。晶界在二维模拟中是直线或直线段,在三维情况下晶界表现为平面或平面段。这些连接的界面或界面段以及顶点的动力学决定了整个网格的演化。对于晶界的运动(有时也指顶点的运动),既可以用含摩擦项的牛顿运动方程描述[见式(19.160)],也可以根据线性化一阶速率方程[见式(11.14)~式(11.18)]进行处理。

按照模拟所基于的物理模型,晶界段和顶点可以有不同类型的运动方程,例如所考虑的方面可能是:有效质量、摩擦项或速率方面、特性活化焓等。

采用带有强阻尼项的经典运动方程的摩擦力形式,将会得到稳态运动,这时的缺陷速度只依赖于局域力面与其以前的速度无关。过阻尼稳态描述类似于选择线性化速率方程,这时的缺陷速率取决于温度相关的迁移率和局域驱动压强。

在大多数顶点模型中,基于在界面结处高角晶界与亚晶粒壁的线能量平衡,根据 Herring 方程可以进行局域力的计算。若要在这些扭结处(即三角点)实现局域力学平衡,从拓扑结构方面来理解,只有在邻接界面允许弯曲时才是可能的。这种弯曲面反过来又通过指向曲率中心的表面张力作用于结,如图 14.1 所示,对此求和就可得到它们的位移。为了避免在邻接扭结之间人为的造成恒量晶界弯曲,通常把界面分解成一段一段的直晶界段,如图 14.2 所

示。在目前流行的拓扑结构模型中，对整个网格上的每个段和扭结依次建立运动方程，并进行积分求解。这种对原来的耦合微分方程进行“去耦合”的方法，将导致不准确的预测结果，因为这使得模拟依赖于所求解微分方程的“阶”。因而，要采用较为复杂的编码对所有耦合运动方程同时进行求解。

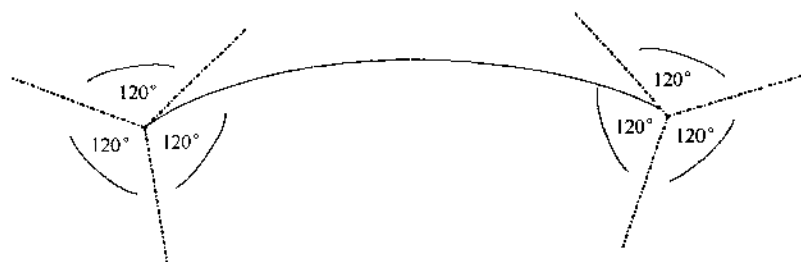


图 14.1 在扭结处实现局域力学平衡时造成的恒量界面弯曲

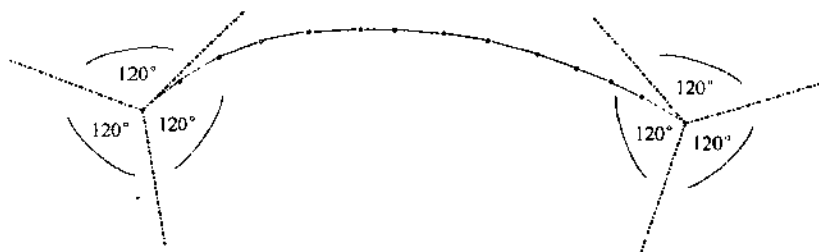


图 14.2 在扭结处实现局域力学平衡时造成的非恒量界面弯曲

就大多数顶点及网格模型来说，都是采用相应变换规则描述靠近顶点附近的拓扑结构重组与复合。这就像在位错动力学中出现的唯象湮没及锁结形成的规则。与在其他连续体模型的情况一样，采用上述多少带有人为因素的结构复合定律，代替分子动力学方法在原子水平上的严格处理。根据关于二维元胞结构的 Mullins-von Neumann 定律，少于六个边的晶体将倾向于收缩。图 14.3 表示了一些可能的复合反应，当近邻顶点靠近到某个自发的临界间距时，这种复合反应就会发生。值得指出的是，这些复合尤其是具有不同临界复合间距的情况，将显著影响到拓扑结构的模拟结果。按照构

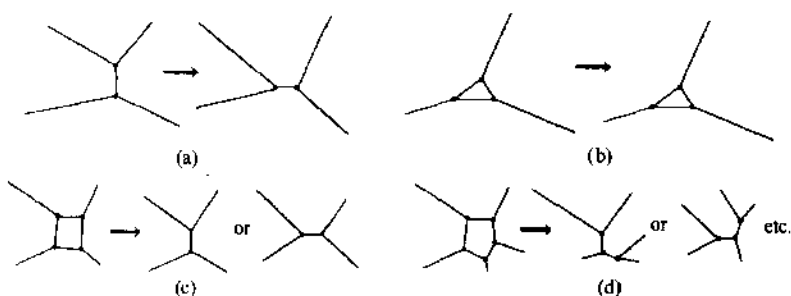


图 14.3 用于描述晶界网络中近顶点结构重排的变换和复合规则
 [具有多于三个边的元胞 (c, d) 重组后变成双边 (a) 和三边 (b) 复合结构]

(a) 双顶点的翻转; (b) 三角元胞的坍缩 (collapse);
 (c) 四边元胞的坍缩; (d) 五边元胞的坍缩

成连续体描述的物理基础, 在顶点模拟时要考虑的基本方面包括: 晶体取向及穿过晶界的取向偏差, 界面迁移率, 邻接晶粒之间的弹性性能之差等。在这些方法中, 由于晶界排列的空间复杂性和所遇到的大量的自由度, 现在流行的大多数网格模拟均限于对二维体系的处理 (见图 14.4)。当假设用某个晶格缺陷去确定系统的动力学演化时, 就是所谓的纯顶点模型或纯网格模型, 前者只考虑结的运动, 后者仅考虑晶界段的运动。由于它们都不是内禀标度的, 因而在介观尺度上, 它们作为较为方便的方法, 可用于模拟界面系综动力学及其产生的拓扑结构重排。

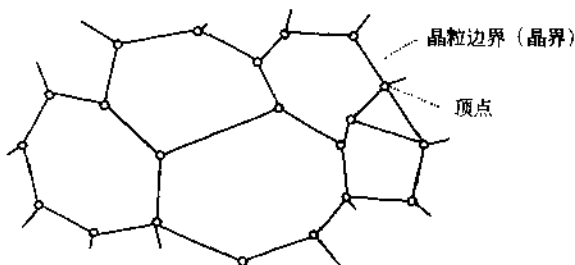


图 14.4 亚晶粒网格模型的基本模式

拓扑(结构)界面或晶界动力学模拟, 包括位错动力学模拟在内都可归类为连续体动力学方法, 因为在这些方法中, 是用每个连续体缺陷(位错段, 界面段, 顶点)的动力学计算代替了对系统总能量求最小值。与此不同, 由于分子动力学模拟是通过计算各个原子动力学而实现的, 因而分子动力学方法主要用于原子动力学系统的模拟。

拓扑晶界动力学模型不同于动力学波茨模型, 它不是以求总能量最小值为基础, 而是直接计算晶格缺陷的运动, 这种计算通常是基于表面张力和弹性力; 同时, 它也不同于相场 Ginzburg-Landau 型界面模型, 在拓扑晶界力学模型中采用锐晶界而不是扩散晶界。

14.2 拓扑及顶点模型在材料科学中的应用

关于拓扑网格及顶点模拟方法在不同材料科学领域里的应用, 本节将列表给出与之相关的经典和新近发表的文献。虽然这个目录不可能包含全部文献, 但可以作一个文献索引, 以方便我们了解和把握这一研究领域的原创思想及其最新进展。顶点及拓扑网格模型一般通过下列方面用于晶体复原和成核的模拟。这些方面包括: 亚晶粒生长, 膨胀(隆起)现象, 连续再结晶, 非连续再结晶的初始阶段, 连续与非连续晶粒生长, 低周疲劳(low-cycle fatigue)和超塑性形变。

应 用	作 者
拓扑结构与动力学原理	Weaire and Kermode (1983)
	Weaire and Kermode (1984)
	Ceppi and Nasello (1986)
	Scaviuzzo, Ré, and Ceppi (1990)
普通高角晶界晶粒生长	Weair and Kermode (1983)
	Frost and Thompson (1988)
	Kawasaki (1989)
	Pan and Cocks (1993)
亚晶粒生长, 成核	Humphreys (1992b)

	Humphreys (1992a)
	Humphreys (1993)
	Svoboda (1996a)
低周疲劳	Draheim (1995)
	Draheim and Gottstein (1996b)

14.3 应用举例

14.3.1 用于结构复原和再结晶的顶点模型

在用于结构复原和再结晶早期阶段模拟的二维顶点方法中,其界面被理想化的作为线缺陷,它们的迁移率及能量一般与取向偏差角度有关,例如采用 Read-Shockley 方程。晶界将根据其局域曲率和储存的能量重新排列。这时,是否存在保持连接性质的结的总体运动,将取决于总净力和这些晶界的迁移率。

用于描述晶核生长和碰撞(而不是初始转变阶段)的大多数解析再结晶模型(Marthsinsen 等人,1989;Furu and Nes,1990;Marthsinsen 等人,1990;Vandermeer and Rath,1990;Vandermeer 等人,1991)和数值模拟(Srolovitz et al. 1986;Srolovitz et al. 1988;Rollett et al. 1989;and Dunand 1994;Marx and Raabe 1995;Marx et al. 1995;Holm et al. 1996;Raabe et al. 1996;Sheldon and Dunand 1996;Reher 1998)都是重新排列亚晶粒结构,这样一来就会导致成核。

对于这些亚晶粒粗化成核事件的模拟,Humphreys (1992a)引入了顶点模型,用于模拟再结晶和复原的早期阶段而不是后期阶段。从物理图像上讲,这类模型是通过亚晶粒生长的非均匀性来模拟成核过程,而亚晶粒的生长又通过形变引入的局域取向误差积累,产生具有一定临界尺寸的元胞。这就是说,把亚晶粒看作再结晶现象中晶核形成的一个基本单位(Humphreys,1992b)。这一概念与亚晶粒合并的经典图像是一致的(Hu,1962;1963)。因此,在顶点模拟中,把亚晶粒壁作为构造基本晶格缺陷的基础,通过它

们各自的迁移率来决定晶核的形成。把亚晶粒生长考虑为静态初次再结晶的一个主要成核机制，这与在铝 (Doherty, 1978; Gottstein, 1984; Juul Jensen 等人, 1985; Lan 等人, 1990; Ananthan 等人, 1991; Rosen 等人, 1995) 及各种体心立方合金 (Swann and Nutting, 1961; Dillamore and Roberts, 1965; Dillamore 等人, 1972) 中，对位错元胞生长动力学的大量微结构的观察结果是一致的；然而，对于具有低堆垛层错能量的材料（如奥氏体不锈钢或黄铜），以及具有非均匀微结构的材料（如许多金属间合金），这一点是不明显的。由 Humphreys (1992a) 建立的顶点模型，就是把微结构作为亚晶粒的一种排列配置。元胞配位数根据它们的结点数确定（见图 14.4 所示）。这种方法与波茨型 Metropolis 蒙特卡罗或确定性元胞自动机方法相比，它所需要的随机存储器 (RAM) 容量较小，因为后两种方法必须把整个体积离散化。初始亚晶粒网格可以作为规则排列或沃罗努瓦排列进行构造^①。如图 14.4 所示，每个亚晶粒都规定有一个取向。

为了实现亚晶粒生长，元胞壁必须在驱动作用下移动。根据稳态过阻尼晶界运动的粘滞流动定律，可得到 Humphreys (1992a) 模型中的界面移动速度 v 为：

$$v = m \frac{dG}{dV} \quad (14.1)$$

式中 G 是吉布斯自由焓， V 为体积， m 为界面迁移率。由界面曲率可以给出自由焓变化的表达式：

$$\frac{dG}{dV} = \frac{2\gamma^c(g)}{R^c} \quad (14.2)$$

式中， $1/R^c$ 表示元胞壁曲率； $\gamma^c(g)$ 表示某个特定的界面能，它是晶界取向偏差 g 的函数。由在每个结点合力的平衡条件，可以推出亚晶粒壁的曲率。这就是下式给出的著名关系式：

① 沃罗努瓦排列相当于狄利克雷棋盘形布置，它是按照维格纳-赛茨方法并以随机分布起始点而构造的。

$$\frac{\gamma_{23}}{(1+\epsilon_2\epsilon_3)\sin\Psi_1+(\epsilon_3-\epsilon_1)\cos\Psi_1} = \frac{\gamma_{13}}{(1+\epsilon_1\epsilon_3)\sin\Psi_2+(\epsilon_1-\epsilon_2)\cos\Psi_2} \\ = \frac{\gamma_{12}}{(1+\epsilon_1\epsilon_2)\sin\Psi_3+(\epsilon_2-\epsilon_3)\cos\Psi_3} \quad (14.3)$$

式中, γ_{ij} 表示分开晶粒 i 和晶粒 j 的特定晶界能; $\epsilon_i = \partial \ln \gamma^{AB} / \partial \Psi_i$ 表示依赖于晶界平面 Ψ 空间取向的能量。如果亚晶粒能与 Ψ 无关, 则式 (14.3) 可以写为:

$$\frac{\gamma_{ij}}{\Psi_k} = \text{常数} \quad (14.4)$$

这里应该指出, 不能把局域曲率同晶粒大小相混淆, 这两个值可能相差几个数量级。

在三维情况下, 亚晶粒取向偏差可以由欧拉角 $g = g(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$ 或 Rodrigues 矢量 $q = \pi \text{tg}(\Theta/2)$ 描述, 亦即使用三个独立参数表示。在二维模拟中, 使用一个参数即取向偏差角 Θ 就足够了, 因为转动轴一般都垂直于晶界法向。在网格模型中, 由于邻接亚晶粒的取向是已知的, 局域取向偏差也就是已知的。所以, 对于取向偏差角小于 15° 的情况, 可以使用 Read-Shockley (RS) 方程。另外, 所考虑的元胞壁由于不可能在位错层次上处理, 若采用普通形式的 RS 方程, 则意味着只有一类位错对取向偏差有贡献:

$$\gamma_{2D}^s(\Theta) \cong \Theta[A_c - B_c \ln(\Theta)] \\ A_c = \frac{E_d}{b} - B_c \ln \alpha_d, \quad B_c = \frac{\mu b}{4\pi(1-\nu)} \quad (14.5)$$

式中, Θ 表示二维情况中的两个近邻亚晶粒之间的取向偏差角; E_d 为位错芯能量; b 表示伯格矢的大小; μ 为剪切模量; ν 为泊松比; α_d 表示在位错芯附近的内截止半径, 它以 $|b|$ 为单位给出 (Hirth and Lothe, 1968)。

若认为各个亚晶界相交于结处的力提供了作用于所考虑结点的总的驱动力, 就可以由粘滞流动方程式 (14.1) 确定出结的整体运动速度。结点迁移率可由晶界在驱动力方向上的含取向偏差的迁移率确定, 而晶界迁移率则由移动晶界迁移率的平均值得

到，同时要考虑晶界投影在垂直于运动方向上的长度，并在计算平均值时考虑这一长度的权重因子（Humphreys, 1992a）。这样，结点将按其实际速度移动一个小的距离，如图 14.5。在理论上，预测作为取向偏差函数的低角晶界迁移率，并不像预测它们的能量那样直接明了。在不同的研究中，Humphreys (1992a) 检验了各种迁移率定律，其结果表明，若取向偏差小于 15° 时，迁移率随着取向偏差角增加而变大；若取向偏差角达到 15° ，则迁移率保持为常量。

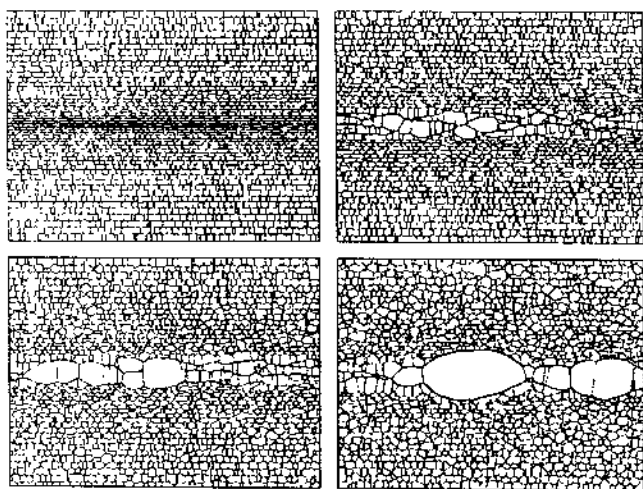


图 14.5 网格模型中由亚晶粒粗化描述的成核
初级阶段的例子（Humphreys, 1992）

14.3.2 用于晶粒生长的拓扑网格模型

根据 Svoboda (1996a) 方法对均匀晶粒粗化进行了二维网格模拟，其结果示于图 14.6、图 14.7 和图 14.8。这种方法的基本出发点是，假设在三角结点晶界线力达到力学平衡。其晶界在三角点相应的正切角决定了晶界的曲率。界面是由一系列一段一段顺序排列的直线段组成。对这些直线段施加的表面能力求和，从而决定结的总的位移。在模拟中使用了粘滞流动定律。

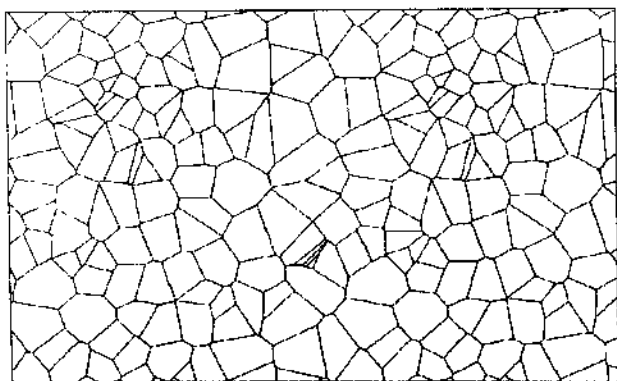


图 14.6 网格模型给出的初始微结构 (Svoboda, 1996)

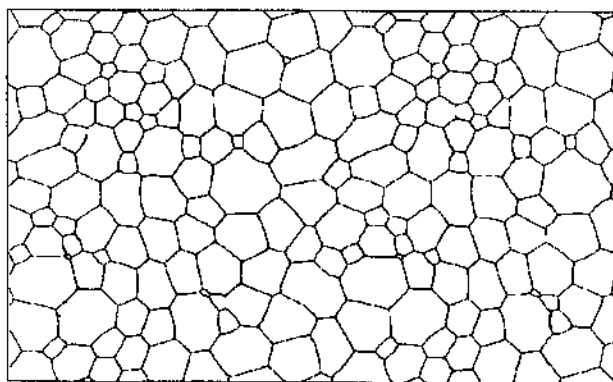


图 14.7 退火网络的中间微结构 (Svoboda 模型, 1996)

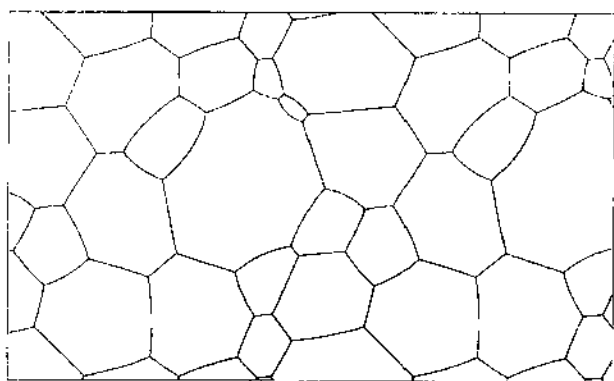


图 14.8 退火及粗粒化网格的最终
微结构 (Svoboda 模型, 1996)

第 四 部 分

介观至宏观尺度的 模拟方法

第十五章 导 论

在这一部分将讨论介观（晶粒及亚晶粒尺度）和宏观（整个样品）层次上有关材料微结构及性质的模拟计算问题。当然，这种划分并不是绝对的，根据所研究问题和所处理的长度标度的不同，在计算材料学中对此可以有很多种更为细致的划分方法。

下面几章将分别介绍有限元、有限差分及各种多晶弹性和塑性方法在宏观尺度上的应用。同时，重点讨论有限元法在塑性方面的应用，以及有限差分方法在热方程和扩散方程宏观求解方面的应用。最后，还将阐述基于均匀化假说的多晶模型。

通过对介观和宏观尺度上材料模拟的讨论评述，将可以看出这里所选择的几种具体模拟方法是合适的。

对于边值和初值问题，有限元方法是获得其近似解的一种通用数值方法。这种方法的“近似”表现在：一是把所感兴趣的样品分成许多子区域；二是在每个子区域上用多项式函数近似表示分段方式确定的真正态函数（Courant, 1943; Zienkiewicz and Morgan, 1983）。因此，有限元方法在物理线度和时间尺度上没有内幕标度。关于有限元方法的数学基础及其对微分方程的数值求解，已在前面第三章中作了介绍。众所周知，有限元方法在材料科学中的应用，尤其在介观至宏观尺度的模拟，包含了平均化的经验和唯象结构定律。需要强调的是，在计算力学中，尤其当所考虑的为复杂形状时，材料的响应是非线性的，或者说作用力是动态的（Rowe 等人，1991; Nemat-Nasser and Hori, 1993）。上述三个特征性质，一般在大尺度结构和塑性形变的计算中都会遇到。当把计算经典固体力学扩展应用于微结构力学或计算微观力学时，需要考虑在所处理的尺度上建立反映微结构特性的与标度相关的物理公式（Gittus and Zarka, 1986; Audersen 等人，1994; Krausy and Krausy,

1996; Schmauder and Welchert, 1996; Schmauder and Raabe, 1996)。

对这一问题的处理，与分子动力学有某种相似性。在分子动力学中，必须求解关于大量相互作用粒子的运动方程，这些计算需要知道原子间作用势的近似表达式。显而易见，所采用势的精确性决定了预测的可靠性。在材料科学中应用的计算固体力学，也有类似的结论。结构定律的有效性，以及在哪个尺度层次上把微结构合并到有限元格栅中，决定着模拟预测的实用性、正确性。作为一个规则，固体力学的计算精度，应该随着包含微结构基本数据的尺度的降低而增加。最近发展起来的先进有限元方法，可以在更细小的微结构尺度上对扩散和转变现象进行预测。

除了上述固体力学及其用有限元法处理的领域范围之外，许多存在于材料中的问题，是作为初始问题而不是边值问题进行求解。这种与时间相关的模拟，是以控制微分方程含有时间导数和对起始时刻初始条件的描述为特征的。利用各种有限差分近似法可以求解含有时间导数的数值化积分方程 (Forsythe and Wascow, 1960; Richtmyer and Morton, 1967; Dettman, 1969; Marsal, 1976; DeVries, 1994; Bellomo and Preziosi, 1995)。有限差分方法包含有多种用于求解初值问题的广义数值方法。在材料科学中最典型的例子，就是关于扩散方程和热方程、分子动力学中的原子运动方程以及位错动力学中运动方程的求解。正如在这些例子中所看到的那样，有限差分算法的使用并不限于任何特定的标度。有限差分法的基本原理已在第三章中作了介绍。这里主要对有限差分方法在介观至宏观尺度上的潜在应用进行讨论。

求解初值和边值问题的数值方法，一般是采用自变量（通常为空间和时间）离散化，并把连续导数转变为有限差商的形式。这种离散化处理就等于把具有无限个未知函数值微分方程表述的连续性问题，重新变换为具有有限个待定参数的代数问题，这些待定参数可由近似方式计算得到。尽管有限差分和有限元方法都主要用于求解边值和初值问题，但后一种方法由于采用了多项式形状函数和

最小化程序，而被认为是更为广义的方法。按照 Zienkiewicz 和 Morgan (1983) 的说法，有限差分技术可以作为有限元近似方法中的一个“子集”。

与这些标度无关的方法不同，多晶模型是经典的均匀化方法，它可在宏观和介观尺度上考虑特定结晶构造的情况下，用于模拟多晶体和多相材料的弹性和塑性响应。作为多晶弹性和塑性模拟的例子，将讨论 Voigt、Reuss、Hashin-Shtrikman、Taylor-Bishop-Hill、弛豫约束 Taylor 型、晶粒相互作用高级模型、掺杂及自洽近似方法等。

第十六章 介观至宏观尺度上的有限元 (FE) 及有限差分 (FD) 法

16.1 引言与原理

关于有限元方法的数学基础，已经在第三章中作了介绍和评述。对于在介观和宏观尺度上具有特殊意义的大应变材料的塑性问题，本节将专门讨论有限元法在对这些问题模拟中的具体应用。

有限元技术作为一种数值方法，它通过采用多项式内插函数可以获得边值及初值问题的近似解。与解析方法不同，有限元技术还可以应用于求解具有复杂形状的问题。有限元方法的基本特征就是对所考察区域的离散化处理，也就是把任意几何形状的区域分解成具有相对简单形状并相互连接的单元。

有限元方法，是通过拟设或内插多项式对每个离散单元中态变量实际变化过程的一种近似求解。这种在每个元胞内插入变量的近似，就相当于对整个考察区域进行的分段地多项式求解。对于弹性和大形变塑性的情况，材料响应通常是用态变量取值的变化来表征。多项式通常也作为形状函数，通过函数值的改变来更新有限元素的形状类型。与这种网格更新相联系的坐标变换，例如在模拟大应变塑性变形过程时，通常被当作一个“成功”有限元解法的最重要的组成部分。这一问题对介观和宏观尺度上的模拟来说，具有特别的重要性。

为了导出在力学上相容的有关位移的控制方程，有限元方法包含有某些附加的准则和条件，它们一般是由满足力平衡条件给出。在固态形变的场合，通常是通过把位移场变量引入拟设多项式，并对相应能量泛函求极小而获得。根据材料对内外载荷的响应特点，在固体力学中有三个准则是广泛使用的，这就是微分运动方程的

“强读式 (strong form)”、虚功原理的“弱读式 (weak form)”以及由最小势能或最小机械能得到的稳定平衡。振动虚位移原理经常用于非线性材料响应,而最小势能原理则广泛应用于线性材料响应。后一种方法也称为狄利克雷变分原理^①。

为了得到近似解,要把未知态变量(如位移)的多项式试探函数转变为用于能量计算的积分泛函。这一方法并不一定要求在每个具体的结点都取最小值,但对整个能量(亦即整个积分偏差)而言是取极小值。因而,有限元方法的着眼点在于对整个系统而言,追求其近似解与正确解之间的一致性。需要指出,包含有试探函数的积分泛函是一系列方程,这些方程表示了由连续偏微分方程离散化后得到的对应微分方程,这些方程在结点的解是离散解(Courant, 1943; Livesley, 1983; Zienkiewicz and Morgan, 1983; Rao, 1989; Rowe 等人, 1991)。在计算材料学中使用的大多数早期有限元方法,其所处理的是各向同性、均匀、线性和连续性材料的性质(Zienkiewicz and Taylor, 1989),而现代方法则考虑材料的非均匀性、晶体各向异性、非线性材料响应及非线性几何特性等(Gittus and Zarka, 1986; McHugh 等人, 1993a; Dawson 等人, 1994; Fleck 等人, 1994; Schmauder, 1994; Wang 等人, 1994; Beaudoin 等人, 1995, 1996; Sarma and Dawson, 1996; Schmauder and Weichert, 1996; Schmauder and Raabe, 1996; Stouffer and Dame, 1996; Raabe and Bunge, 1997)。

在确定性系统、空间坐标与时间之间存在着本质的差别,亦即对称性破缺。在空间上是各向同性的,而时间总是在同一个方向上飞逝,即为不可逆的。从这一定性差别来说,在孤立系统中,不同于空间相关的情况,其时间相关问题必须按初值问题处理,而不是边值问题。因此,时间相关的初值模拟,其基本特点就是在控制方程中含有对时间的导数,以及对起始时间初始条件的描述。这种含时微分方程的典型例子包括:牛顿运动方程、波动方程、热方程和

① 可以证明,狄利克雷的变分势能原理等价于虚位移原理(Curnier, 1994)。

扩散方程。在热及扩散方程中，含有时间的一阶导数；在波动方程中则含有对时间的二阶导数（见第三章）。

由于对这些方程利用解析积分方法求解非常繁琐，有时甚至不可能得到严格解，因而使用数值近似方法通常是必不可少的。有限差分方法是关于含时积分方程的通用求解技术。而且，它还可以用于求解边值及混合问题（Forsythe and Wasow, 1960; Richtmyer and Morton, 1967; Dettman, 1969; Marsal, 1976; Boas, 1983; DeVries, 1994）。关于数值求解初值问题的一些基本算法已在第三章中讨论过，这里不再重复。

针对在大尺度材料模拟中的应用，有限差分算法通常是用于求解热流及其体扩散问题。进而言之，它们也是在分子动力学和位错动力学领域对其运动方程进行时间积分求解的标准方法。在这些范畴内的典型衍生方法就是 Verlet 算法和 Gear 预测-校正算法（见第七章）。

尽管在本章中介绍的大部分材料与其他工程原理相关，但需要强调，这里讨论的有限元（FE）和有限差分（FD）方法的技术细节，仍是以满足固体力学、热流和固体扩散等领域的预测要求为目的。

16.2 有限元（FE）模拟中的平衡方程

就材料动力学而言，具体采用微分运动方程的“强读式”、虚功原理的“弱读式”和“最小机械能”确定的稳定平衡中的哪一种进行合理描述，这要由材料对外部和内部载荷的响应特性来确定。

推导满足有限元算法要求的位移型方程，最简单直接的方法就是广义虚功原理。这一虚功是作用在固体上的力（或力矩）在任意小的虚位移内所做的功，其中服从连续性和位移边界约束条件。对于最广义的情况，这一原理可以表达为：

$$\delta \hat{W} = \iiint_V \sigma_{ij} \delta \epsilon_{ij} dV = \iiint_V P_j \delta u_j dV + \iint_S T_j \delta u_j dS + F_j \delta u_j \quad (16.1)$$

式中, $\delta \hat{W}$ 是由应力 σ 作用引起虚位移 $\delta \hat{\epsilon}$ 时所产生的虚功。这个功等于三个力即体力 P 、牵引力 T 和点力 F 作用下由于产生虚位移 $\delta \hat{u}$ 所做的虚功之和。 S 为包围体积 V 的表面积。

一般来说, 式 (16.1) 对于任意物体都是有效的。然而, 在有限元方法中, 要把所研究的物体分解成 n (n 为足够大的整数) 个具有简单形状的体积元, 并且这些体积元在结点处相互连结。因此, 在满足平衡和相容性条件下, 式 (16.1) 适用于每一个独立的段。在每一个有限元内, 其位移的过程, 可以由内插多项式插入具有式 (16.1) 形式的所有 n 个方程来近似。这就等于, 遍及每个有限段分别计算体积分和面积分, 然后对所有有限元进行求和。假如点力只在结点有效, 则式 (16.1) 可以改写为:

$$\sum_n \oint_V \sigma_v \delta \hat{\epsilon}_v dV = \sum_n \oint_V P_j \delta \hat{u}_j dV + \sum_n \oint_S T_j \delta \hat{u}_j dS + \sum_n F_j \delta \hat{u}_j \quad (16.2)$$

式中, S 为包围各个有限元体积 V 所对应的表面积^①。

16.3 有限元和形状函数

传统的有限元技术都是基于各向同性、均匀性、线性和连续的材料特性等假设。而对于在现代计算材料学中流行的较为复杂的方法, 越来越多的要考虑非均匀性、晶体各向异性和非线性材料响应等。

然而, 有限元算法通常是连续体型近似方法, 它不能严格地包含单个晶格缺陷 (比如, 用于描述晶体塑性的位错) 的真正动力学特性, 而通常采用的是对材料的本构定律求平均的方法。为克服这一困难, 通常采用带有固有变量的态度量方法 (Gittus and Zarha, 1986; Stouffer and Dame, 1996)。这种更为唯象的方法对于在合适的计算时间内完成宏观和介观尺度上的模拟是非常有用和必要的。当所构造的晶格缺陷的典型间隔比物体的特征尺寸小很多时, 连续

① 每个有限元可以有不同的体积。

体近似作为一种简单化方法仍是可以接受的。

在微观模拟中，每个晶格缺陷被认为是独立的；而在解析方法中，每个所考虑的体积元的周围环境被平均作为有效介质；与这两类方案不同，在有限元方法中，必须把所研究的对象物体离散化为具有简单形状的体积元的集合。图 16.1 和图 16.2 分别给出了在二维和三维模拟中可能采用的几种有限元形状。有限元的形状及大小是根据它们结点的空间坐标来确定。所谓有限元结点，是指在那些点上所研究的态变量（比如说位移场 u ）可以由有限元算法实际地计算得到。

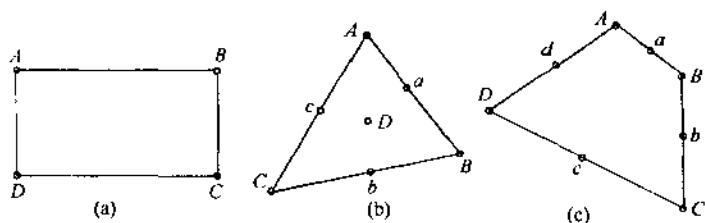


图 16.1 二维有限元计算中有限元形状的几个例子

(a) 矩形元；(b) 三角元；(c) 四边形元

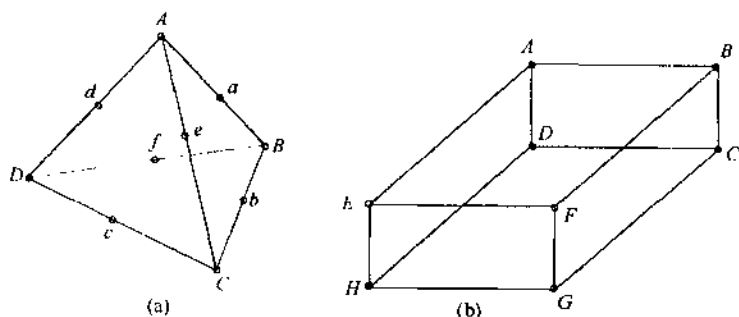


图 16.2 在三维有限元计算中两个有限元形状的例子

(a) 四面体元；(b) 直角六面体元

为了保证应变相容性，在有限个上述结点处，有限元是相互连接的。这就是说，大多数结点属于一个以上的有限元所有。空间态变量场 $u(x_1, x_2, x_3)$ 在第 i 个结点的值 u_i ，可以作为内插值点，用于计算属于该结点的有限元素内部任何地方态变量的变化过程。如果有这样的有限元素，它允许在其元素内部任一点的坐标和场变量的变化过程可以作为结点坐标的函数进行近似计算，同时也允许通过简单多项式函数来近似计算态变量在结点的取值；那么，这样的有限元就被称为等参数有限元。这种多项式通常被设计为可同时描述有限元的态变量变化过程及其有限元形状。因而，近似函数通常被称为多项式函数、形状函数、拟设 (ansatz) 函数或内插值函数。就有限元的准确求解而言，采用等参数有限元在计算和收敛方面具有许多优点。因而在计算材料学中，大多数有限元方法都是采用等参数元进行具体操作。

例如，对于具有 4 个结点的简单二维等参数有限元，可以使用下列线性形状函数系：

$$\begin{aligned} K_1(\zeta, \kappa) &= \frac{1}{2}(1+\zeta)(1+\kappa) & K_2(\zeta, \kappa) &= \frac{1}{2}(1+\zeta)(1-\kappa) \\ K_3(\zeta, \kappa) &= \frac{1}{2}(1-\zeta)(1+\kappa) & K_4(\zeta, \kappa) &= \frac{1}{2}(1-\zeta)(1-\kappa) \end{aligned} \quad (16.3)$$

式中，变量 ζ 和 κ 的取值范围为： $-1 \leq \zeta \leq 1$ ， $-1 \leq \kappa \leq 1$ 。从而所考虑的场变量 $u(\zeta, \kappa)$ 的值可由下式计算：

$$u(\zeta, \kappa) = \sum_{i=1}^{n=4} K_i(\zeta, \kappa) u_i \quad (16.4)$$

式中， n 是结点数； u_i 表示在结点处的场变量值。形状函数通常用于把代数应变-位移关系式变为更为方便的矩阵表示。更严格地讲，形状函数应用于态变量，可以通过一个等参数映射变换，把每个有限元变成具有固定长度的通用标准元来描述。如图 16.3 所示，描述了把二维三角元和二维四边形元由物理空间变换到映射空间 (mapped space)。

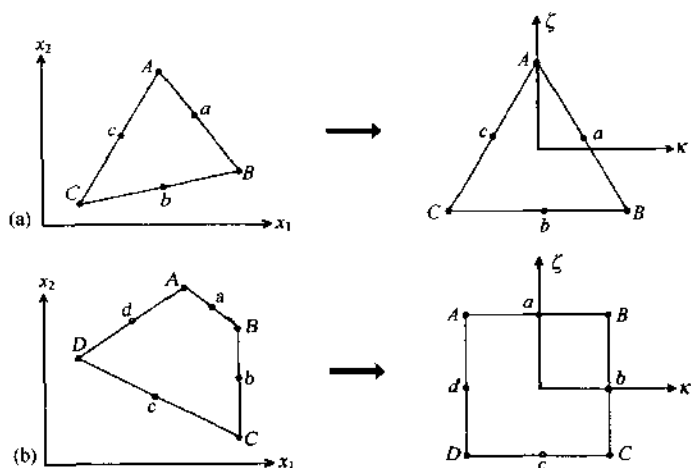


图 16.3 把二维三角元 (a) 和二维四边形元 (b) 从物理坐标系 (x_1, x_2) 变换到映射坐标系 (ζ, κ)

16.4 劲度矩阵体系

本节将对有限元及系统劲度矩阵体系以及弹性和弹塑性本构材料响应进行讨论。

若定义沿 x_j 方向的空间导数为 $K_{i,j} = \partial K_i / \partial x_j$, $j=1, 2, 3$ 表示 n 个不同拟设函数 $i=1, 2, \dots, n$ 中的其中 3 个, 则 $(3, n)$ 阶矩阵 B 可以写为:

$$B = \begin{pmatrix} K_{1,1} & 0 & 0 & \cdots & K_{n,1} & 0 & 0 & \cdots & K_{n,1} & 0 & 0 \\ 0 & K_{1,2} & 0 & \cdots & 0 & K_{i,2} & 0 & \cdots & 0 & K_{n,2} & 0 \\ 0 & 0 & K_{1,3} & \cdots & 0 & 0 & K_{i,3} & \cdots & 0 & 0 & K_{n,3} \\ K_{1,2} & K_{1,1} & 0 & \cdots & K_{i,2} & K_{i,1} & 0 & \cdots & K_{n,2} & K_{n,1} & 0 \\ 0 & K_{1,3} & K_{1,2} & \cdots & 0 & K_{i,3} & K_{i,2} & \cdots & 0 & K_{n,3} & K_{n,2} \\ K_{1,3} & 0 & K_{1,1} & \cdots & K_{i,3} & 0 & K_{i,1} & \cdots & K_{n,3} & 0 & K_{n,1} \end{pmatrix} \quad (16.5)$$

无穷小应变张量可以写成一个矢量形式:

$$\boldsymbol{\varepsilon}^T = \left(\frac{\partial u_1}{\partial x_1}, \frac{\partial u_2}{\partial x_2}, \frac{\partial u_3}{\partial x_3}, \frac{\partial u_2}{\partial x_3} + \frac{\partial u_3}{\partial x_2}, \frac{\partial u_1}{\partial x_3} + \frac{\partial u_3}{\partial x_1}, \frac{\partial u_1}{\partial x_2} + \frac{\partial u_2}{\partial x_1} \right) \quad (16.6)$$

式中, u_i 和 x_i 分别表示位移和三个正交方向; 相应地, 具有 $3n$ 个分量的位移矢量可以写为:

$$\mathbf{u}^T = (u_{x_1}^1, u_{x_2}^1, u_{x_3}^1, u_{x_1}^2, u_{x_2}^2, u_{x_3}^2, \dots, u_{x_1}^n, u_{x_2}^n, u_{x_3}^n) \quad (16.7)$$

式中, n 为有限元结点数。从而, 存在于应变和位移之间的关系式可以约简为下列的形式:

$$\varepsilon_{(i=1, \dots, 6)} = B_{(i=1, \dots, 6)(j=1, \dots, 3n)} u_{(j=1, \dots, 3n)} \quad (16.8)$$

其中的指标表示矩阵的阶数。根据矩阵 B , 有限元的劲度矩阵可由下列积分得到:

$$\begin{aligned} \mathbf{K}^{\text{elem}} &= \int_{V_{\text{elem}}} \mathbf{B}^T \mathbf{C}^{\text{El}} \mathbf{B} dV_{\text{elem}} \\ \mathbf{K}^{\text{elem}} &= \int_{V_{\text{elem}}} \mathbf{B}^T \mathbf{C}^{\text{El,Pl}} \mathbf{B} dV_{\text{elem}} \end{aligned} \quad (16.9)$$

式中, \mathbf{C}^{El} 是弹性劲度张量; $\mathbf{C}^{\text{El,Pl}}$ 表示弹塑性张量, 这些张量描述了材料的本征特性。每个有限元劲度矩阵 \mathbf{K}^{elem} 的阶相当该有限元的自由度数目。总劲度矩阵 \mathbf{K} 可以由所有有限元劲度矩阵 \mathbf{K}^{elem} 之和给出, 它既描述了系统的实际几何特征, 也描述了整个系统的材料行为特性, 总矩阵 \mathbf{K} 的阶描述了整个有限元系统的自由度数目。

对于各向同性线性弹性材料响应, 矩阵 $\mathbf{C}^{\text{El,Pl}}$ 简化为 \mathbf{C}^{El} 并可以写为:

$$\mathbf{C}^{\text{El}} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \begin{pmatrix} (1-\nu) & \nu & \nu & 0 & 0 & 0 \\ \nu & (1-\nu) & \nu & 0 & 0 & 0 \\ \nu & \nu & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{(1-2\nu)}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{(1-2\nu)}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{(1-2\nu)}{2} \end{pmatrix} \quad (16.10)$$

式中采用了约简指标, 其完全描述需要一个四阶张量表示。关

于各向同性和各向异性线性弹性材料响应更详细地讨论已在第九章中陈述, 这里不再重复。

如果材料变形既有弹性的也有塑性的, 应该用 $\mathbf{C}^{el,pl}$ 代替矩阵 \mathbf{C}^{el} 。作为对于矩阵 $\mathbf{C}^{el,pl}$ 的典型近似, 可以采用下列形式:

$$\mathbf{C}^{el,pl} = \mathbf{C}^{el} - \mathbf{D}(\Gamma) \quad (16.11)$$

反应力 (backstress) 矩阵 $\mathbf{D}(\Gamma)$ 可近似写为:

$$D_y = \Gamma_i \Gamma_j \frac{3}{2k_i^2} \left[1 + \frac{2EE_T(1+\nu)}{3E(E-E_T)} \right]^{-1} \quad (16.12)$$

式中, Γ_n ($n=1, \dots, 6$) 是以矢量形式表示应力偏量的第 n 个分量; E 是弹性模量; E_T 是应变硬化系数 $d\sigma/d\epsilon$; k_i 表示屈服应力。由式(16.12) 可以看出, 它与典型冶金学本征描述是不同的, 因为它是从弹性部分中减去了塑性, 而不是加上塑性。然而, 这种描述与常规方法相一致, 因为它是简单地把弹性应力线性地外插入塑性状态, 使其超出了实际的屈服曲面, 从而应减去过高估计的部分, 以便严格实现其最后应该达到的屈服曲面。关于包含非线性材料响应更详细的讨论可以参阅下列作者的研究论文: Gittus and Zarka (1986), Stouffer and Dame(1996), Krausz and Krausz(1996)。

现在, 可以由实际应力, 并根据下列积分求出有限元结点的作用力, 即为:

$$\mathbf{F}^{elem} = \int_{V_{elem}} \mathbf{B}^T \mathbf{d}V_{elem} \quad (16.13)$$

总的内力矢量 \mathbf{F} 可以通过求和计算。在式 (16.9) 和式 (16.13) 中的积分, 可利用高斯积分公式进行计算。

最终在结点处的无穷小位移 $\Delta \mathbf{u}$ 可以通过求解下列方程系给出:

$$\begin{bmatrix} K_{1,1} & \cdots & K_{1,m} \\ \vdots & \cdots & \vdots \\ \vdots & \cdots & \vdots \\ \vdots & \cdots & \vdots \\ K_{m,1} & \cdots & K_{m,m} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_1 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ u_m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathcal{F}_1 - F_1 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \mathcal{F}_m - F_m \end{bmatrix} \quad (16.14)$$

式中, $m=3n$ 表示系统的自由度数, 亦即结点数乘以维数 (2D, 3D); \mathcal{F} 表示外部施加于结点的载荷矢量; \mathbf{F} 是有限元之间

内应力产生的内部作用力矢量； $\mathcal{F}-F$ 表示满足平衡条件所需施加作用力的最小判据^①。由于刚度矩阵自然地依赖于结点的位移，因而式 (16.14) 是一个非线性方程，对之必须采用迭代法进行求解。

16.5 固体运动学

关于描述与复杂载荷状态相联系的有限形变运动学，目前存在着两种被普遍接受的基本方法。第一种方法，亦被称为拉格朗日形式，它描述了作为时间和空间函数的每个基本单元的运动；因而它尤其适合于描述非稳态过程。如果对于每个单元和形变阶段的运动方程，可以由初始样品坐标系来描述，那么这种方法就称为完全型拉格朗日描述。如果场变量是用各个先前状态表示的，这种方法就被称为更新型拉格朗日描述。第二种方法，也称为欧拉描述方法，它考虑了通过给定区域的物质流。因而，它是描述稳态过程的较合适的方法。尽管拉格朗日方法没有欧拉方法那么灵活适用，但它流行于对非稳态形变过程的描述。欧拉方法则广泛用于具有相对简单的物质流运动学形变过程的研究。

为了计算增量形变方便起见，引入两个张量，这就是形变梯度张量 $F(x, t)$ 及其相关的位移梯度张量 $H(x, t)$ 。按照在连续体力学中的通用符号表示方法，黑体大写字母用于表示二阶张量，而黑体小写字母表示一阶张量。

在 $t > t_0$ 时材料中每个点的空间坐标 $r(x, t)$ ，可以用 $t = t_0$ 时的坐标 $x(t_0)$ 和含空间坐标的位移 $u(x, t)$ 表示，亦即：

$$r(x, t) = x(t_0) + u(x, t) \quad (16.15)$$

从而，形变梯度张量 F 由下式定义：

$$F_{ij} = \frac{\partial r_i}{\partial x_j} \quad (16.16)$$

以及位移梯度张量 H 定义为^②：

① 完整形式表示， $\mathcal{F}-F$ 应该写为 $\mathcal{F}(t + \Delta t) - F(t)$ 。

② 在弹性理论中，经常采用缩写形式 $u_{i,j}$ 表示位移梯度张量，其中逗号表示对空间坐标的导数。

$$H_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \quad (16.17)$$

这两个张量之间的关系可以表示为：

$$\mathbf{H} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{I} \quad (16.18)$$

式中， \mathbf{I} 为单位张量，即是：

$$\mathbf{I} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (16.19)$$

式 (16.18) 表明，形变梯度张量的时间导数与位移梯度张量的时间导数必须相等：

$$\dot{\mathbf{H}} = \dot{\mathbf{F}} \quad (16.20)$$

这些导数表示了形变梯度速率张量、速度梯度张量（或位移梯度速率张量）。形变梯度应该保持严格的正值和反弹趋势，以阻止材料的自渗透和破裂。如果体积元只经历单纯平移运动，则形变梯度实际使用时保持为“1”，而位移梯度等于“0”；然而，如果体积元只经历单纯刚体转动，则不再是上述所说情况。这就是说，形变及位移梯度张量不是形变的实际可测量，因为它们对于平动是可以“区分”的，而对于转动则不是可区分的。为了进行恰当的测量，亦即区分开应变和转动，可以使用线性分解法，将形变梯度张量 \mathbf{F} 分成对称部分 \mathbf{U} （或 \mathbf{W} ）和归一化正交反对称部分 \mathbf{R} ：

$$\mathbf{F} = \mathbf{R}\mathbf{U} = \mathbf{W}\mathbf{R} \quad (16.21)$$

这一被称为极分解（polar decomposition）定理的操作表明，任何形变均可分解为形变和刚体转动两部分。对于任意形变， \mathbf{W} 不一定必须等于 \mathbf{U} 。换句话说，形变梯度张量的对称部分是一个路径相关量，不能作为态函数来处理。根据这些定义和讨论，现在可以引入关于形变可测量的张量，亦即它们是与刚体转动无关的张量。例如，张量积：

$$\mathbf{F}^T \mathbf{F} = \mathbf{U}^T \mathbf{R}^T \mathbf{R} \mathbf{U} = \mathbf{U}^2 \quad (16.22)$$

其中：

$$\mathbf{R}\mathbf{R}^T = \mathbf{I} \quad (16.23)$$

可见, 张量积式 (16.22) 是与转动张量 \mathbf{R} 无关的。 \mathbf{U} 和 \mathbf{U}^T 相等是显而易见的, 因为 \mathbf{U} 是对称的。由 \mathbf{R} 的正交性和归一性, 显然有式 (16.23) 成立。因此, \mathbf{U} 可以变换为关于其主轴的纯应变, 这相当于本征值问题的解; 若用其本征矢 \mathbf{n}_i , 转置本征矢 \mathbf{n}_i^T 及其本征值 λ_i 表示 \mathbf{U} , 则有:

$$\mathbf{U} = \sum_{i=1}^3 \lambda_i \mathbf{n}_i \mathbf{n}_i^T \quad (16.24)$$

使得 \mathbf{U}^2 可以写为:

$$\mathbf{U}^2 = \sum_{i=1}^3 \lambda_i^2 \mathbf{n}_i \mathbf{n}_i^T \quad (16.25)$$

所以, 如果知道 \mathbf{F} [即式 (16.22)], 就可以计算描述形变状态的本征值和转动。其中, 本征值 λ_i 是平行于主轴 \mathbf{n}_i 且与转动无关的形变增量。相应的应变张量 \mathbf{E} 可写为:

$$\mathbf{E} = \sum_{i=1}^3 \epsilon_i \mathbf{n}_i \mathbf{n}_i^T \quad (16.26)$$

式中, ϵ_i 是平行于主轴 \mathbf{n}_i 的应变分量。一般而言, 应变分量是本征值的非线性函数, 表示为 $\epsilon_i = f(\lambda_i)$ 。应变和本征值之间的关系, 目前被广泛使用的有两种形式, 亦即对数形式 $\epsilon_i^L = \ln(\lambda_i)$ 和格林-拉格朗日 (Green-Lagrange) 形式 $\epsilon_i^G = 1/2 (\lambda_i^2 - 1)$ 。在三维情况, 它们可以分别表示为:

$$\mathbf{E}^L = \frac{1}{2} \ln(\mathbf{F}\mathbf{F}^T) \quad (16.27)$$

$$\mathbf{E}^G = \frac{1}{2} (\mathbf{F}\mathbf{F}^T - \mathbf{I})$$

这两个张量都是形变的实际可观测量。利用由式 (16.18) 给出的 \mathbf{F} 和 \mathbf{H} 之间的关系, 上述式于可改写为:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}^L &= \frac{1}{2} \ln[(\mathbf{H} + \mathbf{I})(\mathbf{H} + \mathbf{I})^T] = \frac{1}{2} \ln[(\mathbf{H} + \mathbf{I})(\mathbf{H}^T + \mathbf{I})] \\ &= \frac{1}{2} \ln(\mathbf{H} + \mathbf{H}^T + \mathbf{H}\mathbf{H}^T + \mathbf{I}) \approx \frac{1}{2} \ln(\mathbf{H} + \mathbf{H}^T + \mathbf{I}) \end{aligned} \quad (16.28)$$

$$\mathbf{E}^G = \frac{1}{2} [(\mathbf{H} + \mathbf{I})(\mathbf{H} + \mathbf{I})^T - \mathbf{I}] = \frac{1}{2} [(\mathbf{H} + \mathbf{I})(\mathbf{H}^T + \mathbf{I}) - \mathbf{I}]$$

$$-\frac{1}{2}(\mathbf{H} + \mathbf{H}^T + \mathbf{H}\mathbf{H}^T) \approx \frac{1}{2}(\mathbf{H} + \mathbf{H}^T) \quad (16.29)$$

这些表达式为对形变进行与转动无关的测量提供了方便的途径。

另外，之所以采用速率张量方程代替位移梯度或形变梯度张量形式，存在四个主要理由：第一， \mathbf{H} 与 \mathbf{F} 对时间的导数相等，亦即有式 (16.20)；第二，材料的本构特性通常是不仅与应变有关，而且与应变速率有关；第三，在加工硬化材料中，仅对应变增量是敏感的^①；第四，许多工业成型过程描述的是应变速率而不是应变。

利用格林-拉格朗日形式，即式 (16.29)，其速度梯度张量的对称及反对称部分可分别由下列公式计算：

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{E}} &= \frac{1}{2}(\dot{\mathbf{H}} + \dot{\mathbf{H}}^T) = \frac{1}{2}(\dot{\mathbf{F}} + \dot{\mathbf{F}}^T) \\ \dot{\boldsymbol{\Omega}} &= \frac{1}{2}(\dot{\mathbf{H}} - \dot{\mathbf{H}}^T) = \frac{1}{2}(\dot{\mathbf{F}} - \dot{\mathbf{F}}^T) \end{aligned} \quad (16.30)$$

式中， $\dot{\mathbf{E}}$ 是应变速率张量； $\dot{\boldsymbol{\Omega}}$ 是自旋； $\dot{\mathbf{H}} = \dot{\mathbf{F}}$ 是速度梯度张量；同时， $\dot{\mathbf{E}}$ 是对称张量，而 $\dot{\boldsymbol{\Omega}}$ 是反对称张量。

16.6 共轭应力-应变测量

从上一节得到的关于应变实际可测量的知识，可以推出所谓的共轭应力场量。总体上讲，与柯西 (Cauchy) 应力张量 $\boldsymbol{\sigma}$ 和应变增量 $d\boldsymbol{\varepsilon}$ 相联系的能量密度增量，可以根据 $dW = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}$ 进行计算，其中使用了爱因斯坦求和规则 (约定)。如果对于与可观测应变张量增量对应的应力张量，给出相同的能量密度增量 dW ，这时就称这个应力与应变是一对能量共轭量。

若把与格林-拉格朗日应变张量 \mathbf{E}^G 共轭的应力张量表示为第二类 Piola-Kirchhoff 应力张量 \mathbf{A} ，则有：

$$dW = [J(\mathbf{F}^{-1})^T \boldsymbol{\sigma} \mathbf{F}^{-1}]_{ij} dE_{ij}^G = \mathbf{A} d\mathbf{E}^G \quad (16.31)$$

式中， \mathbf{F} 是形变梯度张量； J 表示体积膨胀 (部分)。由于在

① 由于加工硬化和晶体各向异性，屈服曲面的形状及大小在每次应变增量之后都发生变化，而应变增量则可由模拟时间步及给定的应变速率导出。

大多数金属中，体积膨胀等于 1，则上述方程可改写为：

$$dW = [(\mathbf{F}^{-1})^T \boldsymbol{\sigma} \mathbf{F}^{-1}]_{ij} dE_{ij}^G = [\mathbf{R}^T \boldsymbol{\sigma} \mathbf{R}]_{ij} dE_{ij}^G = \mathbf{A} d\mathbf{E}^G \quad (16.32)$$

式中应用了极分解定理 [见式 (16.21)]。

相应地，与对数应变 \mathbf{E}^L 共轭的 Kirchhoff 应力张量 Σ ，可以由下式确定：

$$dW = [\mathbf{R}^T(\Sigma) \mathbf{R}]_{ij} dE_{ij}^L \quad (16.33)$$

通常建议把应力张量分解为两部分：其中一部分依赖于刚体转动；另一部分与材料本构特性引起的应力变化相联系。若写成广义的形式，对于给定的张量 \mathbf{A} ，这种分解可以表示为：

$$\dot{\mathbf{A}} = \dot{\tilde{\mathbf{A}}} + \boldsymbol{\Omega} \mathbf{A} + \mathbf{A} \boldsymbol{\Omega}^T \quad (16.34)$$

式中， $\dot{\tilde{\mathbf{A}}}$ 被称为焦曼 (Jaumann) 导数。

16.7 在宏观尺度上的有限差分方法

有限差分算法的使用并不限于某个特定的长度或时间标度。各种有限差分方法的基本原理已经在第三章中作了介绍和讨论。这一节将专门讨论有限差分方法在大尺度的应用，诸如热传导问题的求解等等。

从数学上来讲，一维热方程就相当于一维扩散方程，亦即菲克 (Fick) 第二定律：

$$\frac{\partial u}{\partial t} - \lambda \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = 0 \quad (16.35)$$

式中， λ 表示热导率，在这里假定 λ 与温度无关； $u(x, t)$ 是温度分布函数。在稳态情况下，即 $\dot{u}=0$ ，则热方程变为拉普拉斯 (Laplace) 方程，亦即：

$$\lambda \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = 0 \quad (16.36)$$

如果在所考虑的体积元中，除满足稳态条件之外，还存在源或汇，则热方程变成泊松 (Poisson) 方程：

$$\lambda \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = f(x) \quad (16.37)$$

$$K = \begin{bmatrix} 2 & -1 & 0 & 0 & 0 & & & & & \\ -1 & 2 & -1 & 0 & 0 & & & & & \\ 0 & -1 & 2 & -1 & 0 & & & & & \\ 0 & 0 & -1 & 2 & -1 & & & & & \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ & & & & & & -1 & 2 & -1 & \\ & & & & & & 0 & -1 & 2 & \end{bmatrix} \quad (16.42)$$

以及式 (16.41) 右边记为矢量 f ,

$$f = \begin{bmatrix} \frac{\Delta x^2}{\lambda} Q_1 + u_0 \\ \frac{\Delta x^2}{\lambda} Q_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \frac{\Delta x^2}{\lambda} Q_{L-2} \\ \frac{\Delta x^2}{\lambda} Q_{L-1} + u_L \end{bmatrix} \quad (16.43)$$

由此可以把上述式 (16.41) 写成更为紧凑的形式, 亦即:

$$Ku = f \quad (16.44)$$

综上所述, 通过对初始二阶微分方程的离散化, 已把原来关于确定未知函数的问题, 转化成了求解关于 u 的离散值矩阵方程的问题。

由于 K 是对称、正定和三对角矩阵, 式 (16.44) 的解则很容易通过求解下式得到:

$$u = K^{-1}f \quad (16.45)$$

16.8 FE 和 FD 方法在材料科学中的应用

本节列出了一些关于有限元及有限差分模拟在材料科学各相关领域应用的经典或新近发表的文献。虽然下面所列不可能是其全部,但可以作为文献索引,帮助我们跟踪和了解这一研究领域的发展情况。有限元及有限差分模拟在材料科学中的应用很广泛,例如固体力学、扩散、热输运等领域。

应用领域	参考文献
经典理论, FE	Courant(1943)
	Oden(1972)
	Atlee-Jackson(1982)
	Livesley(1983)
	Zienkiewicz and Morgan(1983)
	Rao(1989)
	Zienkiewicz and Taylor(1989)
	Crisfield(1991)
	Zienkiewicz and Taylor(1991)
	Rowe, Sturgess, Hartley, and Pillinger(1991)
经典理论, FD	Forsythe and Wasow(1960)
	Richtmyer and Morton(1967)
	Dettman(1969)
	Dettman(1969)
	Marsal(1976)
	DeVries(1994)
	Bellomo and Preziosi(1995)
晶体塑性中的 FE 方法	Gotoh(1978)
	Gotoh and Ishise(1978)
	Gotoh(1980)
	Mathur and Dawson(1989)
	Havlicek, Kratochvil, Tokuda, and Lev(1990)
	Becker(1991)
	Chung and Shah(1992)
	Kalindindi, Bronhorst, and Anand(1992)
	McHugh, Asaro, and Shih(1993a)
	McHugh, Asaro, and Shih(1993b)
	McHugh, Asaro, and Shih(1993c)

应用领域

参考文献

- McHugh, Asaro, and Shih(1993d)
Dawson, Beaudoin, and Mathur(1994)
Fleck, Muller, Ashby, and Hutchinson(1994)
Takahashi, Motohashi, Tokuda, and Abe(1994)
Bertam and Kraskas(1995)
Bacroix and Gilormini(1995)
Beaudoin, Dawson, Mathur, and Kocks(1995)
Beaudoin, Mecking, and Kocks(1996)
Kraska and Bertram(1996)
Maudlin, Wright, Kocks, and Sahota(1996)
Maudlin and Schiferl(1996)
Sarma and Dawson(1996)
Bertram, Bohlke, and Kraska(1997)
Feyel, Calloch, Marquis, and Calletaud(1997)
Cleveringa, van der Giessen, and Needleman(1997)
Christensen(1979)
Owen and Hinton(1980)
Gittus and Zarka(1986)
Predeleanu(1987)
Chenot and Onate(1988)
Beynon(1990)
Aboudi(1991)
Havner(1992)
Wulf, Schmauder, and Fischmeister(1993)
Nemat-Nasser and Hori(1993)
Andersen, Bilde-Sørensen, Lorentzen, Pedersen,
Sørensen(1994)
Schmauder(1994)
Schmauder and Weichert(1996)
Schmauder and Raabe(1996)
Stouffer and Dame(1996)
Cornec and Schmauder(1997)
Raabe and Bunge(1997)
- 微观力学

16.9 应用举例

16.9.1 晶体塑性的有限元模拟

Beaudoin、Mecking 和 Kocks (1996) 从晶体塑性理论出发,

给出了一个有限元模拟的例子，其中考虑了粘塑性本构响应的因素。他们应用这一方法对面心立方多晶体中的局域取向梯度进行了模拟。多晶体被理想化为晶粒在三维空间的排列，如图 16.4 所示，每个晶粒由许多有限元组成。模拟结果描述了各个晶粒内非均匀形变区的演化，这种演化效应导致了亚晶粒畴的形成，亚晶粒畴之间被取向偏差大的晶界分开。类似的二维计算是由 Becker (1991) 和 McHugh (1993a) 等人完成的，其结果示于图 16.5。

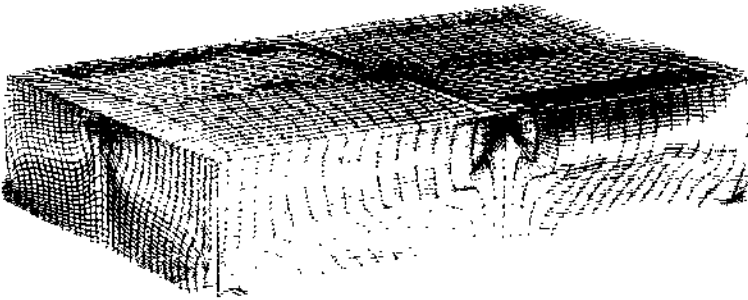


图 16.4 根据晶体塑性理论利用含有本构响应有限元模型对
[面心多晶体中局域取向梯度的模拟 (Beaudoin 等人, 1996)]

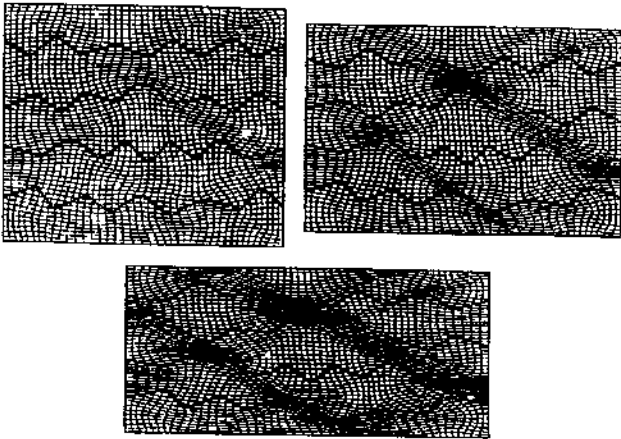


图 16.5 多晶体中局域应变的二维 (2D) 模拟
结果 (McHugh 等人, 1993)

16.9.2 凝固现象的有限元模拟

Fackeldey、Ludwig 和 Sahm (1996) 对铸造过程进行了三维有限元模拟。他们采用了综合考虑热学和力学等方面的混合方法,其中包括:铸模界面处的局域及瞬态热传输系数、凝固过程枝晶的形成以及潜热的释放等,如图 16.6 所示。模拟中包含有考虑模子与金属之间存在空气隙的模型,并假定铸件与模子之间的界面分成若干个没有体积膨胀的有限元,同时假定这些元素的劲度为零。其初始条件就是在界面结点处金属与模子之间的间隙。因而在模拟中,通过降低有限元方程体系的阶,使得在穿过界面时结点的局域接触受到限制。在模拟中同时还考虑了偏析效应。

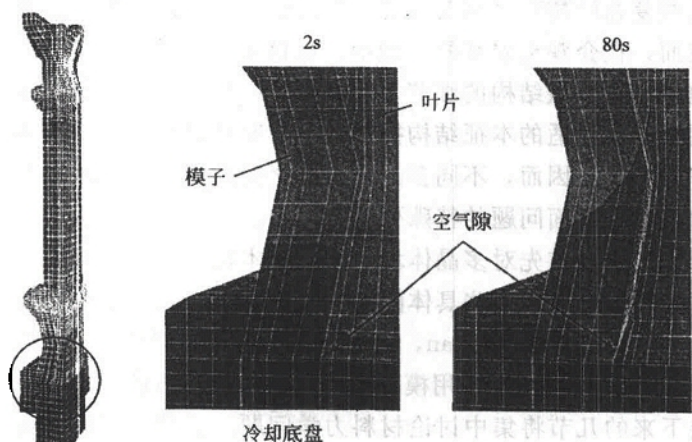


图 16.6 综合考虑热学及力学等方面的混合方法对铸造过程的模拟
(其中包括:铸模界面处的局域及瞬态热传输系数、凝固过程的枝晶形成以及潜热释放等; Fackeldey 等人, 1996)

第十七章 多晶体弹性及塑性模型

17.1 引言

多晶体模型，是在介观至宏观尺度上不考虑中间包含的晶格及其缺陷动力学的情况下^①，用于预测多晶和多相材料弹性及塑性响应的经典平均化方法。就实际材料来讲，通常具有高度复杂的微结构，这些复杂结构对材料关于外界载荷的所有响应都有着显著的影响。然而，在介观至宏观的模型中，应该采取相应的方法，以便尽可能地考虑这些微结构的细节。为达到这一目的，必须考虑两方面的问题：即用合适的本征结构描述和包含对材料均匀性的某些假说来代替微结构。因而，不同多晶体模型之间的差别，就体现在这些模型对上述两方面问题的特殊处理方法上。

所以，本章首先对多晶体均匀化及其本构性质的基本原理进行简要评述。随后介绍一些具体问题的处理方法，其中包括：Voigt, Reuss, Hashin - Shtrikman, Taylor - Bishop - Hill, 弛豫约束 Taylor 型，先进晶粒互作用模型，以及自洽近似方法等。

接下来的几节将集中讨论材料力学问题。为叙述方便，这里插入一段对表示符号的简单评述是有帮助的，因为在大多数书籍中从力学角度给出的张量算符表达式，就其形式而言，不同于在以材料科学为背景的书中所给出的相应表达式。例如，下列关于胡克定律的表达式都是等价的：

$$\begin{aligned}\sigma_{ij} &= C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \\ \boldsymbol{\sigma} &= \mathbf{C} \boldsymbol{\varepsilon}\end{aligned}\quad (17.1)$$

^①在最近的一些多晶体塑性模拟中，考虑了介观微结构方面的因素，例如，不同滑移系的位错相互阻塞现象，有时是以硬化矩阵非均匀系数的方式进行唯象的描述。

$$\sigma = C : \epsilon$$

上述第一、第二种表达式将在本书下文中使用。

17.2 多晶体均匀化模型

单相多晶体是这样一类材料，其中通常包含有大量的晶粒 (m_g)，每个晶粒具有不同的结晶取向。这些多晶聚集体中的晶粒取向分布被称为结晶织构。对这种织构的描述可采用两种方式：一是用高斯型散射结构组分函数进行描述 (Lücke, 1981)；二是采用基于球谐函数的取向分布函数进行描述 (Bunge, 1982)。在这些独立的晶粒内部，由于弹性及塑性对外部机械载荷或电磁场的响应一般都是高度各向异性的，因而当所有晶粒取向互不相同，要预测整个样品的总响应则是一件复杂而难以实现的事情。例如，弹性各向异性^①显然取决于弹性张量分量，而塑性各向异性起源于位错滑移、裂纹扩展以及非热机制（如孪晶形成或马氏体转变）等方面的几何因素。

当处理多相多晶体时，材料非均匀性问题已变得非常突出，这时，不仅每一材料组分的取向从一点到另一点在变化，而且其内禀弹性及塑性响应也是如此。

由于在介观或晶粒尺度上微结构所产生的这种非均匀性，所以，当遍及样品施加外部机械载荷时，应变与应力都不会是均匀的（如图 17.1 所示）。然而，在介观-宏观尺度上进行多晶体模拟的目的就是，借助关于应力或应变恰当地均匀化处理，对微结构的详细信息进行明确表述，同时也能为材料响应找到足够精确的解。

按照 Aernoudt (1993) 和 van Houtte (1996b) 等人的做法，求解这种应力和应变非均匀性问题的直接力学方法，就是针对存在于多相多晶聚集体中的每个晶界或相界，建立并求解相应的力平衡方程和应变速率相容性方程。例如，可以考虑在图 17.2 中所示晶界的平衡和相容性问题；这个平坦而无限的晶粒界面，其法向为

^① 钨 (W) 是惟一的弹性各向同性材料，它的齐纳 (Zener) 系数等于 1。

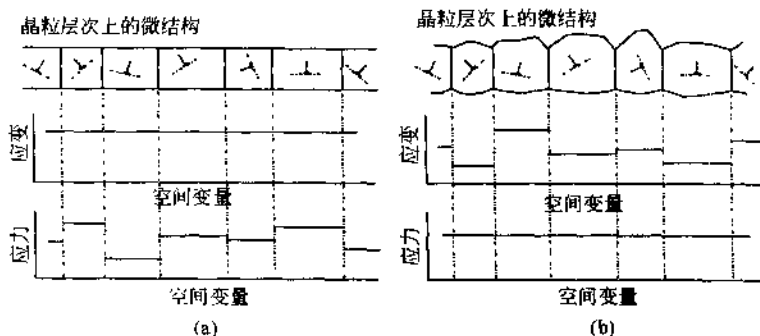


图 17.1 在介观尺度上的非均匀微结构 (晶粒尺度范围的非均匀性)
 [对整个样品, 应变与应力都是不均匀的, 图中位错符号表示非均匀性]
 (a) Voigt (弹性) 或泰勒完全约束 (塑性) 应变均匀模型 (如果在样品各处的应变为常数, 将破坏应力平衡); (b) Reuss (弹性) 或 Sachs (塑性) 应力均匀模型 (若样品各处应力为恒量, 则违背应变相容性条件)

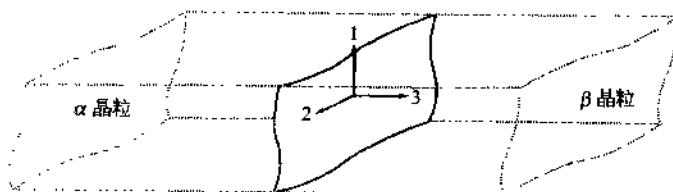


图 17.2 在晶界处的作用力平衡及应变速率相容性
 示意图 (van Houtte, 1993, 1996)

x_3 , 它把晶粒 α 和 β 分开; 对这个界面, 有下列表示应力静态平衡方程成立:

$$\sigma_{33}^{\alpha} = \sigma_{33}^{\beta} \quad \sigma_{13}^{\alpha} = \sigma_{13}^{\beta} \quad \sigma_{23}^{\alpha} = \sigma_{23}^{\beta} \quad (17.2)$$

以及晶界处应变速率相容性方程成立:

$$\dot{\epsilon}_{11}^{\alpha} = \dot{\epsilon}_{11}^{\beta} \quad \dot{\epsilon}_{22}^{\alpha} = \dot{\epsilon}_{22}^{\beta} \quad \dot{\epsilon}_{12}^{\alpha} = \dot{\epsilon}_{12}^{\beta} \quad (17.3)$$

对于其他晶界可以进行同样地处理。不幸地是, 直到现在所提出的弹性模型和塑性模型, 对实际的微结构 (亦即: 多晶体由具有任意形态和取向的晶粒组成, 在各晶粒内的应力和应变被认为是均

匀的)均不满足这些约束条件(Aernoudt 等人, 1993)。然而, 在微观力学之理论方法上存在的这一缺点, 不是由于缺乏物理上的理解, 而是由于没有充分包含微结构的详细信息。

通过下面简单地估算, 将容易明白上述观点。假设微结构中有 m_g 个晶粒, 在每个独立晶粒内应力应变是均匀的。在这种材料中, 未知数的数目就等于 $6m_g$ 个应力张量分量和 $6m_g$ 个应变张量分量; 通过使用应力-应变关系, 总的未知数可由 $12m_g$ 个减少到 $6m_g$ 个。

另一方面, 系统还应该满足某些边界条件。对于宏观应力状态 σ^{macro} 和宏观应变状态 ϵ^{macro} , 其边界条件就等于:

$$\sigma^{\text{macro}} = \frac{1}{V} \int \sigma^{\text{grain}} dV \quad \epsilon^{\text{macro}} = \frac{1}{V} \int \epsilon^{\text{grain}} dV \quad (17.4)$$

对此将有 12 个方程, 其中 6 个是宏观应力分量, 6 个是宏观应变分量。利用应力-应变关系, 这一数字将从 12 个减为 6 个。现在, 设晶界数目等于 m_b , 这些晶界按照式 (17.2) 和式 (17.3) 满足应力平衡和应变相容性条件。这 m_b 个界面把 m_g 个晶粒分开。这样, 对于多晶体就可以建立 $6m_b$ 个附加方程, 亦即 $3m_b$ 个方程是关于应变相容的, 另外 $3m_b$ 个方程是关于应力平衡的。因此, 连同边界条件一起, 对于 $6m_g$ 个未知数, 至少可以确定 $6+6m_b$ 个方程。若考虑简单的情况, 可以认为晶粒具有正交对称性, 从而每个晶粒有 6 个边界^①, 因此, 可以建立的方程个数为 $6+(36/2)m_g$ ^②。这就是说, 对这一问题无法给出明确的解, 因为对于有限个未知数, 存在着太多的方程。

从物理上讲, 上述方程解的不明确性来源于这样的事实, 这就是: 在每个晶粒内应力和应变很可能不是均匀的, 而应该是非均匀的。换句话说, 每个晶粒除普通的高角晶界之外, 一般还进一步含有晶格缺陷, 而这些缺陷影响着应力和应变过程。例如, 甚至是充

① 平均而言, 实际晶粒要有大约 14 个界面, 至少从介观的角度是这样。

② 在体材料中, 每个晶界属于 2 个晶粒共有。

分退火 (well-annealed) 的多晶样品, 也会含有相对稳定的位错结构, 这些位错将产生长程的或短程的内应力及应变场。

通过均匀化, 对材料中未知应力应变函数实际过程, 进行近似处理的最简单可行的方法有: 弹性情况下的 Voigt 及塑性的 Taylor 应变均匀近似方法和 Reuss (弹性) 及 Sachs (塑性) 应力均匀近似方法 (请见图 17.1)。事实上, 应力均匀性假定违背了应变相容性条件, 而应变均匀性假说破坏了应力平衡条件。

关于晶体力学各向异性和介观非均匀材料均匀化处理更为详细的讨论请参阅下列作者的论著: Hill (1950), Nye (1967), Mura (1987), van Houtte (1992), Nemat-Nasser and Hori (1993), and Stouffer and Dame (1996)。

17.3 多晶体本构模型

关于固体材料的线弹性材料响应的本构模型, 就是以张量表示的胡克定律, 即式 (9.29)。胡克定律表明, 对于较小的外部或内部作用力, 时间无关的可逆材料响应 (由位移场定量确定) 与这些力成线性关系。因而, 由位移梯度张量对称部分表达的应变描述了与应力成比例的线弹性形状变化。

在低温晶体塑性以及非晶体材料的许多弹性和伪弹性情况下, 应变与应力之间普遍存在着非线性关系。描述这种本构特性的唯象方法在宏观尺度通常分为: 速率无关或屈服曲面近似方法, 以及速率相关或粘塑性近似方法。

在应力空间或应变空间可以建立速率无关 (或屈服曲面) 描述方法。这类方法有时也被称为弹性-塑性描述。通常, 这些方法被用于塑性不可压缩材料, 比如说用于近似处理许多金属和合金的典型塑性响应。对于速率不敏感的形变材料, 在应力空间构造屈服曲面是基于这样一个假说: 当达到某个临界剪切应力 σ_{crit} 时, 材料将开始产生不可逆形变。现在, 引入一个用于定义这个临界应力的张量, 在应力空间, 它作为施加应力张量的函数描述了屈服曲面 (Westergaard, 1920; von Mises, 1928); 这个张量被称为屈服准

则 (yield criterion), 且可以写为:

$$f(\sigma) = \sigma_{\text{crit}} \quad (17.5)$$

图 17.3 给出了两个经典屈服准则在主应力空间或 Haigh-Westergard 应力空间的断面图, 这两个准则亦被称为 Tresca 准则

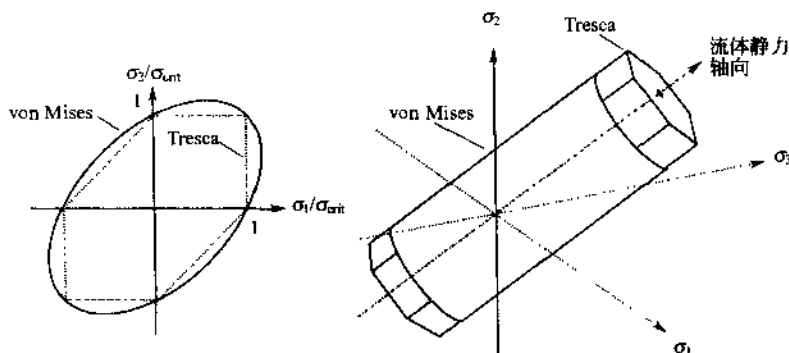


图 17.3 在 Haigh-Westergard 或主应力空间给出的两个经典屈服准则 (亦称 Tresca 和 von Mises 屈服准则) 示意图

和 von Mises 准则。同时, Tresca 准则代替了最大剪切应力标准, 而 von Mises 近似方法则从能量角度出发, 把屈服曲面表达为势能函数, 而这势能函数可以由形变能推出。对于广义的应力状态, 上述 von Mises 屈服函数可以表示为:

$$\frac{1}{2} [(\sigma_{11} - \sigma_{22})^2 + (\sigma_{22} - \sigma_{33})^2 + (\sigma_{33} - \sigma_{11})^2 + 6\sigma_{12}^2 + 6\sigma_{23}^2 + 6\sigma_{13}^2] = \sigma_{\text{crit}}^2 \quad (17.6)$$

若变换为主应力 σ_1 、 σ_2 、 σ_3 (见第九章), 则上式可改写为:

$$\frac{1}{2} [(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2] = \sigma_{\text{crit}}^2 \quad (17.7)$$

当在偏应力空间表示时, von Mises 屈服函数则可写成:

$$3J_2 = \frac{3}{2} S_{ij} S_{ij} = \sigma_{\text{crit}}^2 \quad (17.8)$$

式中, J_2 表示偏应力中的第二个不变量; S_{ij} 是偏应力分量 (见第九章)。根据式 (17.8), 以 von Mises 屈服函数为基础的塑

性理论，通常被称为 J_2 流变理论，亦即它们不依赖于流体静应力。

在图 17.1 中，所给出的那种类型的屈服曲面，具有下列重要性质：在屈服曲面之外不可能存在应力状态；当应力状态位于屈服曲面以下时，材料只有弹性变形；任何施加于屈服曲面上的应力张量，只要给出一个应力状态，就会产生不可逆变形。这就意味着，对于塑性变形，所有可能的应力状态必定存在于屈服曲面（Mendelson, 1968; Kocks, 1970; Rice, 1975; Gittus and Zarka, 1986; Besseling and van der Giessen, 1993; Krausz and Krausz, 1996; Stouffer and Dame, 1996）。Tresca 和 von Mises 屈服曲面的对称性，反映了屈服应力在压力和张力作用下是相等的这样一种假说。这一流变定律对于表现出所谓包辛格（Bauschinger）效应（描述了单晶形变状态的稳定性——译注）的材料是不成立的。对于具有塑性各向同性特性并处于三维应力状态的材料，这种经典屈服准则决定了不可逆线性变形的起始点。然而，实际的多晶材料常展现出各向异性屈服曲面（Kocks 等人 1983; Canova 等人, 1984; Lequeu 等人, 1987; Lequeu and Jonas, 1988; van Houtte, 1992; Bacroix and Gilormini, 1995; Maudlin and Schiferl, 1996）。可以认为这种各向异性属于塑性的结晶学特性，它是通过分离滑移、孪晶形成和马氏体系转变等的激活面产生的；同时，这种各向异性也产生于结晶过程中优先结晶取向的形成。因此，单晶具有最大的塑性各向异性（见 17.10 节）。值得注意的是，各向异性屈服曲面不可在主应力空间或 Haigh - Westergard 应力空间给出。Hill (1950) 曾建议用一个二次屈服函数描述在范性流变开始时的各向异性。对于三维应力状态，其 Hill 屈服函数可表示为：

$$\frac{1}{2} [F(\sigma_{22} - \sigma_{33})^2 + G(\sigma_{33} - \sigma_{11})^2 + H(\sigma_{11} - \sigma_{22})^2 + 2N\sigma_{12}^2 + 2M\sigma_{13}^2 + 2L\sigma_{23}^2] = \sigma_{\text{crit}}^2 \quad (17.9)$$

在偏应力空间，Hill 函数可以写为：

$$\frac{1}{2} [(G+H)^2 S_{11}^2 + (F+H)^2 S_{22}^2 + (F+G)^2 S_{33}^2 - 2HS_{11}S_{22}$$

$$-2GS_{11}S_{33}-2FS_{22}S_{33}+2NS_{12}^2+2MS_{13}^2+2LS_{23}^2]=\sigma_{\text{crit}}^2 \quad (17.10)$$

采用指标符号规则, 上式可改写为更为紧凑的形式, 亦即:

$$\frac{1}{2}\alpha_{ijkl}S_{ij}S_{kl}=\sigma_{\text{crit}}^2 \quad (17.11)$$

其中, 对称矩阵 α 的分量等于:

$$\begin{aligned} \alpha_{1111} &= G+H & \alpha_{2222} &= F+H & \alpha_{3333} &= F+G \\ \alpha_{1122} &= \alpha_{2211} = -H & \alpha_{1133} &= \alpha_{3311} = -G & \alpha_{2233} &= \alpha_{3322} = -F \\ \alpha_{1212} &= \alpha_{2121} = \alpha_{1271} = \alpha_{2112} = \frac{1}{2}N \\ \alpha_{1313} &= \alpha_{3131} = \alpha_{1331} = \alpha_{3113} = \frac{1}{2}M \\ \alpha_{2323} &= \alpha_{3232} = \alpha_{2332} = \alpha_{3223} = \frac{1}{2}L \end{aligned} \quad (17.12)$$

这些 Hill 方程, 可用于经验性地描述与结构相关的屈服曲面各向异性的演化, 亦即屈服曲面形状的变化。然而, 屈服曲面不仅有形状变化, 而且由于加工硬化还会有在应力空间的膨胀。如图 17.4 所示, 给出了在常规各向同性速率无关 J_2 近似方法中经常使

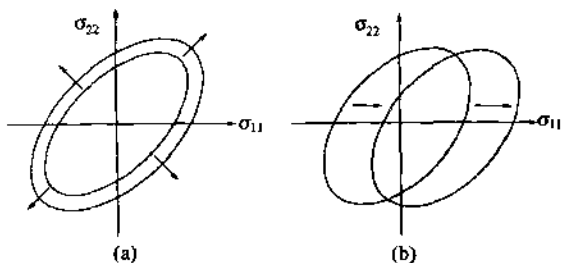


图 17.4 在速率无关本构方法中材料硬化的两个例子

(a) 各向同性加工硬化 (屈服曲面在应力空间各向同性地膨胀);

(b) 运动硬化 (屈服曲面在保持形状不变时发生迁移) (该图仅给出了在广义应力空间六维屈服曲面的二维断面)

用的两种典型硬化情况。在速率相关或粘塑性近似方法中认为, 屈服应力是与材料的实际应变速率相联系的。这种把速率相关本构定律包含于多晶模型中的方法将在 17.14 节中讨论。

通过应用塑性势理论以及引入屈服应力同应变和应变速率联系起来的本构定律可以证明，当应变速率灵敏度趋近于零时，对于一系列等势流变曲面来说，速率无关或屈服曲面的概念只是一种极限情况（Hill, 1987; van Houttem, 1994, 1996b）（见图 17.5）。关于速率不灵敏屈服曲面在结晶学上的阐释，将在 17.10 节中给出。

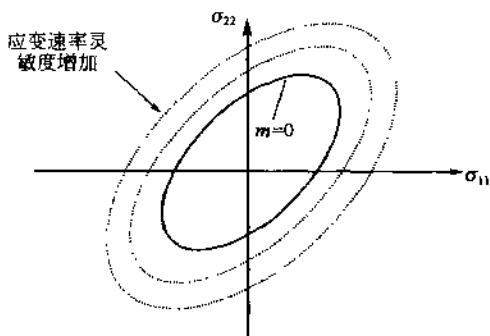


图 17.5 根据塑性势理论，并利用把屈服应力、应变及其实际速率联系起来的本构定律可以证明，当应变速率灵敏度趋于零时，屈服曲面只是一系列等势流变曲面的一种极限情况（van Houtte, 1994, 1996）（图中只给出了六维屈服曲面的一个二维断面）

17.4 均匀弹性应变弗赫特（Voigt）模型

早在 1910 年，Voigt 就提出了关于弹性载荷的均匀化方法。Voigt 假定，在宏观情况下描述的每个材料组成部分 dV_i 的应变状态 ϵ^{macro} ，与其在样品中对应之空间位置所感受的应变状态 $\epsilon_i^{\text{micro}}(x)$ 是一样的，亦即有：

$$\epsilon^{\text{macro}} = \epsilon_i^{\text{micro}}(x) \quad (17.13)$$

从而，应变对整个样品应该是均匀的。

然而，比如说在多晶样品中，其弹性响应从一个晶粒到另一个晶粒一般是变化的，这是由于晶体取向在空间的变化所致。同时，样品弹性劲度张量分量 C_{ijkl} 通常也是以晶粒对应的坐标给出，而不

是用样品的坐标。若利用晶粒在样品中的坐标计算多晶体弹性，则要按照下式，通过转动使其坐标与样品坐标平行。

$$C_{ijkl}^{\text{sample}} = \alpha_{mi} \alpha_{nj} \alpha_{ok} \alpha_{pl} C_{mnop}^{\text{crystal}} \quad (17.14)$$

式中， α_{mi} 、 α_{nj} 、 α_{ok} 、 α_{pl} 是样品与晶粒参照系之间的变换矩阵元。

这种转换表明，从局域结晶构造特征的角度看，由一个晶粒到另一个晶粒，其样品局部的弹性性质是不同的（见图 17.1 所示）。关于这个例子的讨论，可以很容易地推广到多相材料的情况。在 Voigt 模型中，由于所描述的应变在样品中到处是相同的，则应力必定按照下式变化：

$$\begin{aligned} \sigma_{ij}^{\text{crystal}}(\mathbf{g}, \mathbf{x}) &= C_{ijkl}^{\text{crystal}}(\mathbf{g}, \mathbf{x}) \epsilon_{kl}^{\text{crystal}}(\mathbf{g}, \mathbf{x}) \\ &= C_{ijkl}^{\text{crystal}}(\mathbf{g}, \mathbf{x}) \epsilon_{kl}^{\text{sample}} \end{aligned} \quad (17.15)$$

式中， \mathbf{g} 表示晶体的局域取向。这里所描述的应变 $\epsilon_{kl}^{\text{sample}}$ 与式 (17.13) 中的 $\epsilon_{kl}^{\text{macro}}$ 是一致的。

根据取向分布函数，通过加权处理，可以将弹性劲度张量表示为取向的函数，并由此可以计算关于多晶样品弹性响应的 Voigt 极限。

17.5 均匀弹性应力的罗伊斯 (Reuss) 模型

在 1930 年，Reuss 针对弹性负荷下多晶样品的均匀化问题，提出了另外一种不同的处理方法。Reuss 认为，对每个材料组元 dV_i ，在宏观情况下给出的应力状态 σ^{macro} ，与其在样品对应空间位置上单独感受的应力状态 $\sigma_i^{\text{micro}}(\mathbf{x})$ 是一样的，即有：

$$\sigma^{\text{macro}} = \sigma_i^{\text{micro}}(\mathbf{x}) \quad (17.16)$$

这样一来，应力对整个样品应该是均匀的。

正如上述对劲度张量的讨论，在多晶体中的弹性响应是随晶粒不同而变化的，这与晶体的局域取向变化相一致。在以样品坐标形式表述顺度张量分量之前，应按照下式关系转动到平行于样品坐标：

$$S_{ijkl}^{\text{sample}} = \alpha_{mi} \alpha_{nj} \alpha_{ok} \alpha_{pl} S_{mnop}^{\text{crystal}} \quad (17.17)$$

式中, α_{mi} 、 α_{nj} 、 $\alpha_{\alpha k}$ 和 $\alpha_{\beta l}$ 均表示样品与晶粒参考系之间的转换矩阵元。由于局域晶粒取向变化的缘故, 顺度将因晶粒不同而不同 (参见图 17.1)。

由于在 Reuss 模型中所描述的外部应力对整个样品是恒量, 则应变将依据下式变化:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{ij}^{\text{crystal}}(g, x) &= S_{ijkl}^{\text{crystal}}(g, x) \sigma_k^{\text{crystal}}(g, x) \\ &= S_{ijkl}^{\text{crystal}}(g, x) \sigma_k^{\text{sample}}\end{aligned}\quad (17.18)$$

式中, 应力 σ_k^{sample} 与式 (17.6) 中的应力 σ_k^{macro} 相一致。

借助取向分布函数, 可将把弹性顺度张量权重化为取向的函数。由此可以计算多晶体的弹性 Reuss 极限。

鉴于 Voigt 和 Reuss 方法都不能给出多晶体弹性模量可靠的近似结果, Hill 定义了一个平均模量, 这个平均值是上述两种模型的权重结果。

17.6 多晶体弹性的 Hashin-Shtrikman 均匀化方法

作为处理弹性 (多晶) 材料的 Hashin-Shtrikman 均匀化方法, 其基本思想就是: 用具有不同均匀模量的均匀体积元, 代换微观上不均匀的材料进行近似处理 (Hashin and Shtrikman, 1962a); 并利用变分原理进行求解。

下面讨论 Hashin-Shtrikman 方法的推导。首先, 假定一个典型体积元, 其劲度和顺度张量分别为 C 和 S ; 该体积元包含 n 个线弹性内含物 (inclusion) Ω_i , 这里 $i=1, 2, \dots, n$, 内含物的劲度张量和顺度张量分别用 C' 和 S' 表示。同时, 为方便起见, 引入变量 C' 和 S' , 分别代表基体中 C 和 S 的取值或者内含物中 C' 和 S' 的取值。现在假设这个体积元受到一个均匀宏观应力 σ^0 。用这个应力定义一个总顺度张量, 亦即:

$$\varepsilon \equiv \tilde{S} \sigma^0 \quad (17.19)$$

然后, 假定在某材料 (作为对照材料) 中取一个体积为 v 的单元, 它在几何上与上述典型体积元等价, 并引入均匀化的本征应变场; 并假定新引入的材料具有常数劲度张量 C^* 和顺度张量 S^* 。用这种

均匀线弹性对照材料代换前者非均匀典型体积元。上述与对照材料相联系的张量不表示场变量，而是常量。

现在，引入本征应变场 $\varepsilon^e(x)$ ，作为对照材料和原来的非均匀典型体积元共同的应力和应变场。这样，可以得到相容性条件：

$$\begin{aligned}\sigma(x) &= C'(x)\varepsilon(x) = C^*[\varepsilon(x) - \varepsilon^e(x)] \\ \varepsilon(x) &= S'(x)\sigma(x) = S^*\sigma(x) + \varepsilon^e(x)\end{aligned}\quad (17.20)$$

由此可见，用本征应变场 $\varepsilon^e(x)$ 确定的均匀对照材料的应力，等价于用其来确定原典型体积元的应力场：

$$\sigma(x) = [S'(x) - S^*]\varepsilon^e(x) \quad (17.21)$$

若假设对体积元施加均匀边界牵引力，由此可以定义一个微扰应力 $\sigma^p(x)$ 。可以把这一应力场作为均匀对照材料应力场 $\sigma(x)$ 相对于 σ^0 的偏差表示为：

$$\sigma^p(x) \equiv \sigma(x) - \sigma^0 \quad (17.22)$$

如此定义的微扰应力场，一般是本征应变场的泛函。利用含有格林函数的张量积分算符，对这一变分问题进行求解，可以推得 Hashin-Shtrikman 公式。更详细地求解，请参阅下列作者的著作：Hashin and Shtrikman (1962b)，Hill (1963)，Kröner (1977)，Willis (1977)，Nemat-Nasser and Hori (1993)。

17.7 厄谢拜 (Eshelby) 内含物方法

对于上述讨论的外加弹性应变情况下的均匀内应变 Voigt 模型和外加弹性负荷时的均匀内应力 Reuss 模型，可以认为它们是弹性非均匀材料总模量的上限 (Voigt) 和下限 (Reuss)。从力学观点考虑，这两种近似方法都是不能令人满意的，因为 Voigt 模型违背了弹性应力平衡条件，而 Reuss 模型则违背了弹性应变相容性条件 (参见图 17.6)。

Eshelby (1957) 基于将球形或椭球形线弹性内含物嵌入无限基体介质的考虑，建立了一个改进型弹性均匀化近似方法。当这种包含物在介质中弛豫放松之后，就可得到相应的应变和应力分布状态。在第十章中曾讨论过由 Khachaturyan (1983) 提出的一个类

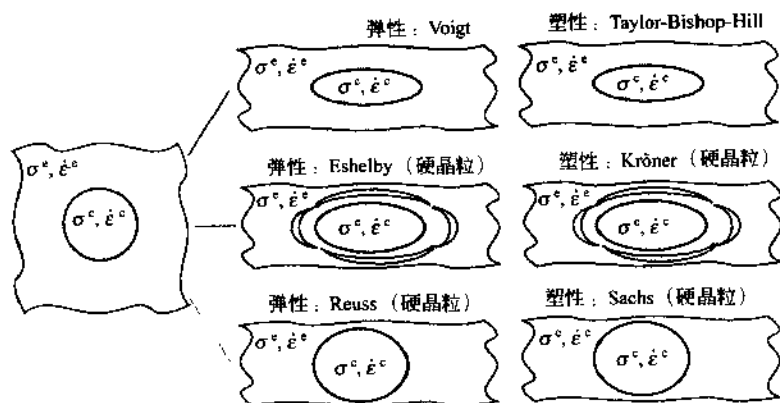


图 17.6 各种均匀化近似方法示意图

似方法，该方法可用在相场模型中处理弹性对自由焓泛函的贡献。

与 Voigt 和 Reuss 的描述处理不同，在厄谢拜模型中的内含物，并不是简单地感受到在不考虑样品周围基体时的应变或应力状态，而是作为在基体和内含物中产生弹性响应的一条规则。在经典内含物模型中，基体是均匀的且具有各向同性的弹性性质。

对于推导厄谢拜方法来说，第一部分推导过程是建立和求解所谓的转换问题。这就相当于，当基体由于转换而经历形状变化时，对与基体具有相同线弹性性质的嵌入内含物找到一个求解方法。

可以把转换问题分解成一系列计算步骤。第一步，从基体中移出一个体积元，使之不受外界应力，而使其有一个形状变化。

上述转换可归因于温度的变化、电场的变化或马氏体的形成。在下面的推导中，其转换的物理原因是无关紧要的。由于变形的体积元并不与基体连在一起，因而它的形状变化应与这种转变或本征应变 ϵ^c 相一致。另一方面，由于体积元在响应外部应力状态时并未产生膨胀或收缩，因而在这一步其弹性性能保持不变。

第二步，对已转换的体积元施加一个应力，使其严格地恢复到转换之前的形状，然后原位吻合的放回刚性基体。作为惯例，在内含物将产生一个应力 σ^c ，并且该应力与转换后的形状对原形状的

偏差成比例。即有：

$$\sigma^i = C[\epsilon^e - \epsilon^c] \quad (17.23)$$

式中， ϵ^c 表示把内包物原位放回基体时所产生的应变。

考虑到胡克定律、应力平衡和应变相容性条件，厄谢拜 (Eshelby) 对这一问题找到了一个解析解。在基体中，距离内含物无限远处的宏观应力和应变被认为等于零；在球形或椭球形内含物内部，应力和应变分布是均匀的；而且，在基体中应力和应变分布是非均匀的。

按照 Eshelby (1957)、Mura (1987) 和 Indenbom (1992) 等人的处理结果，这个解可以写成如下的广义形式：

$$\epsilon^c = D\epsilon^e \quad \text{或} \quad \epsilon_{ij}^c = D_{ijkl}\epsilon_{kl}^e \quad (17.24)$$

式中， D 为四阶弹性张量，其分量等于 α 和 β ，并由下式定义：

$$\begin{aligned} \epsilon^{c \text{ hyd}} &= \alpha \epsilon^{e \text{ hyd}} \\ \epsilon_{ij}^{c \text{ dev}} &= \beta \epsilon_{ij}^{e \text{ dev}} \end{aligned} \quad (17.25)$$

式中， $\epsilon^{c \text{ hyd}}$ 和 $\epsilon^{e \text{ hyd}}$ 表示流体静应变的标量部分：

$$\begin{aligned} \epsilon^{c \text{ hyd}} &= \frac{1}{3} \epsilon_{ii}^c \\ \epsilon^{e \text{ hyd}} &= \frac{1}{3} \epsilon_{ii}^e \end{aligned} \quad (17.26)$$

而 $\epsilon_{ij}^{c \text{ dev}}$ 和 $\epsilon_{ij}^{e \text{ dev}}$ 表示偏应变分量：

$$\begin{aligned} \epsilon_{ij}^{c \text{ dev}} &= \epsilon_{ij}^c - \epsilon^{c \text{ hyd}} \delta_{ij} \\ \epsilon_{ij}^{e \text{ dev}} &= \epsilon_{ij}^e - \epsilon^{e \text{ hyd}} \delta_{ij} \end{aligned} \quad (17.27)$$

α 和 β 的值分别等于：

$$\begin{aligned} \alpha &= \left(\frac{1}{3} \right) \left(\frac{1+\nu}{1-\nu} \right) \\ \beta &= \left(\frac{2}{15} \right) \left(\frac{4-5\nu}{1-\nu} \right) \end{aligned} \quad (17.28)$$

基于上述给出的经典解，其推导过程的第二部分就是求解所谓非均匀性问题。这时要改变转换问题的条件，即允许基体与内含物可以有不相同的线弹性性质，并假定在基体中距离内含物无穷远处的应力 σ^M 和应变 ϵ^M 不为零，即整个材料均有载荷。Eshelby 通过

把这一问题简化为转换问题进行了求解。他指出，由基体和非均匀内含物组成的物体，可以用一个无边界基体和一个已转换为与基体具有相同弹性常数的内含物代替。

第一，首先推导内含物的转换本征应变 ϵ^c ，使其等价于一个非均匀内含物：

$$\epsilon^c = D' \epsilon^M \quad \text{或} \quad \epsilon_{ij}^c = D'_{ijkl} \epsilon_{kl}^M \quad (17.29)$$

式中， D' 是一个四阶弹性张量，其分量 α' 和 β' 由下列各式定义：

$$\begin{aligned} \epsilon^{c \text{ hyd}} &= \alpha' \epsilon^{M \text{ hyd}} \\ \epsilon_{ij}^{c \text{ dev}} &= \beta' \epsilon_{ij}^{M \text{ dev}} \end{aligned} \quad (17.30)$$

式中， $\epsilon^{c \text{ hyd}}$ 和 $\epsilon^{M \text{ hyd}}$ 分别表示本征应变和基体应变张量的流体静应变部分：

$$\begin{aligned} \epsilon^{c \text{ hyd}} &= \frac{1}{3} \epsilon_{\pi}^c \\ \epsilon^{M \text{ hyd}} &= \frac{1}{3} \epsilon_{\pi}^M \end{aligned} \quad (17.31)$$

以及 $\epsilon_{ij}^{c \text{ dev}}$ 和 $\epsilon_{ij}^{M \text{ dev}}$ 对应于偏应变分量：

$$\begin{aligned} \epsilon_{ij}^{c \text{ dev}} &= \epsilon_{ij}^c - \epsilon^{c \text{ hyd}} \delta_{ij} \\ \epsilon_{ij}^{M \text{ dev}} &= \epsilon_{ij}^M - \epsilon^{M \text{ hyd}} \delta_{ij} \end{aligned} \quad (17.32)$$

α' 和 β' 的值分别是：

$$\begin{aligned} \alpha' &= \frac{\kappa' - \kappa^M}{(\kappa^M - \kappa') \alpha - \kappa^M} \\ \beta' &= \frac{\mu' - \mu^M}{(\mu^M - \mu') \beta - \mu^M} \end{aligned} \quad (17.33)$$

式中， μ' 为内含物的拉梅 (Lamé) 常数； μ^M 为基体的拉梅常数； κ' 是内含物的体弹性模量， κ^M 是基体的体弹性模量； α 和 β 由式 (17.28) 给出。

这一所谓非均匀内含物本征应变 ϵ^c 计算出来之后，把这一结果代入式 (17.24)，进而就可以求解真正的内含物应变 ϵ^c 。

综合式 (17.24) 和式 (17.29) 给出的弹性张量系数，可以把真正内含物应变与基体中距内含物无限远处的应变之间的关系改写

成较为紧凑的形式，即：

$$\boldsymbol{\varepsilon}^c = \mathbf{D}^* \boldsymbol{\varepsilon}^M \quad \text{或} \quad \varepsilon_{ij}^c = D_{ijkl}^* \varepsilon_{kl}^M \quad (17.34)$$

有了上述所讨论的结果，使得建立内含物中真正应变 $\boldsymbol{\varepsilon}^c$ 和应力 $\boldsymbol{\sigma}^i$ 之间的关系成为可能。利用上述得到的一部分公式，并基于在基体中距内含物无限远处的应力和应变等于零的条件，可以推导出这一应力应变关系。根据：

$$\boldsymbol{\varepsilon}^e = \mathbf{D}^{-1} \boldsymbol{\varepsilon}^c \quad (17.35)$$

和

$$\boldsymbol{\sigma}^i = \mathbf{C} [\boldsymbol{\varepsilon}^c - \boldsymbol{\varepsilon}^e] \quad (17.36)$$

我们得到：

$$\boldsymbol{\sigma}^i = \mathbf{C} [\boldsymbol{\varepsilon}^c - \mathbf{D}^{-1} \boldsymbol{\varepsilon}^c] = \mathbf{C} [\mathbf{I} - \mathbf{D}^{-1}] \boldsymbol{\varepsilon}^c \quad (17.37)$$

这一公式的优点在于，内含物应力应变关系中不包含转换应变。如果一个系统，其宏观应力和应变在无限远处衰减为零，则该式可以写成更为紧凑的形式，亦即：

$$\boldsymbol{\sigma}^i = -\mathbf{L}^* \boldsymbol{\varepsilon}^i \quad (17.38)$$

式中， $\boldsymbol{\varepsilon}^i$ 等于 $\boldsymbol{\varepsilon}^c$ 。四阶弹性张量 \mathbf{L}^* 通常被称为相互作用张量，并由下式给出：

$$\mathbf{L}^* = -\mathbf{C}[\mathbf{I} - \mathbf{D}^{-1}] \quad (17.39)$$

单位张量 \mathbf{I} 可表示为：

$$I_{ijkl} = \frac{1}{2}(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}) \quad (17.40)$$

若在基体中存在非零的应力和应变场，即 $\boldsymbol{\sigma}^M$ 和 $\boldsymbol{\varepsilon}^M$ ，则相互作用公式变成：

$$[\boldsymbol{\sigma}^i - \boldsymbol{\sigma}^M] = -\mathbf{L}^* [\boldsymbol{\varepsilon}^i - \boldsymbol{\varepsilon}^M] \quad (17.41)$$

这一结果表明，同整个样品的应变相比，承受应变较小的“硬晶粒”将具有较高的应力。

17.8 克隆纳 (Kröner) 自洽近似方法

克隆纳 (1958a) 自洽近似方法的基础是式 (17.41)。他把每个晶粒作为在线弹性无边界基体中的一个球形内含物进行处理，并

认为基体由其他的所有晶粒组成 (Kröner, 1961)。

同时假定：内含物应力 σ' 由作为晶粒取向函数的局域弹性张量 $c(g)$ 和内含物应变 ε' 代换；基体应力 σ^M 用整个多晶样品的弹性张量 C 和基体应变 ε^M 代替。由此，式 (17.41) 可改写为：

$$[c(g)\varepsilon'] - [C\varepsilon^M] = L^* [\varepsilon' - \varepsilon^M] \quad (17.42)$$

并将这一表达式变换为：

$$\sigma' = c(g)[c(g) + L^*]^{-1}[C + L^*]\varepsilon^M \quad (17.43)$$

这一方程可遍及样品中的所有晶粒求平均。例如，如果对该方程右边关于所考察样品的取向分布函数 $f(g)$ 求积分，则可得到基体的平均弹性应力。若把这一基体应力表示成所有晶粒取向的函数，则可写为：

$$\sigma^M = \{ [c(g)[c(g) + L^*]^{-1}[C + L^*] f(g) dg \} \varepsilon^M \quad (17.44)$$

比较系数，可以得到关于多晶体弹性模量 C 的积分方程：

$$C = \int c(g) [c(g) + L^*(C)]^{-1} [C + L^*(C)] f(g) dg \quad (17.45)$$

由于这一方程是一个隐式，也就是它的被积函数含有 C 自身，对之必须用迭代法进行求解。基于这一公式的多晶体方法被称为自洽模型。

17.9 多晶体均匀塑性应变的泰勒 (Taylor) 全约束模型

早在 1938 年，泰勒 (Taylor) 曾在其开创性的研究论文中指出，如果所有晶粒经历与整个多晶样品同样的形状变化，那么这些晶粒必须满足应变 (速率) 相容性要求 (见图 17.6)。因而，在被称为全约束 (full-constraints) 模型的原始泰勒模型中，只考虑整个样品的应变相容性，而忽略了在晶界处的应力平衡。

为了满足所描述的塑性应变状态，晶粒组成的多晶体应是滑移或孪晶系统，亦即它们不能像均匀各向同性连续体那样可以具有任意的形状变化。由于其不同的晶体取向，在多晶聚集体中的各个晶粒，通常采用滑移系统的不同组合以达到外界施加的速度梯度的状态。

从这个意义上讲, 泰勒全约束模型隐含有两个假说: 第一, 它规定必须严格满足多晶体塑性应变速率相容性条件, 而不考虑应力平衡的要求^①; 第二, 它认为对于金属的大应变变形, 从物理学角度看, 仅仅利用各向同性均匀本构定律不能给予合理的描述, 还需要包括塑性结晶学方面的信息。

在原始的泰勒全约束模型中, 外部宏观应变服从内部微观应变, 并且所“指定”的形变是通过结晶滑移、孪晶或马氏体型转变实现的 (Taylor, 1938)。后来经过 Bunge (1970)、Kocks (1970) 和 Gil Sevilliano (1980), 以及 Aernoudt (1993) 等人的修改完善, 经典泰勒理论已发展成为一个较为广义的通用方法。

在全约束近似方法中, 外界施加的宏观速度梯度张量作为输入量, 在每个晶粒内部, 速度梯度、转动、应力、应变及其速率均被假定是均匀的。为了保证相容性, 对每个晶粒, 其外界速度梯度张量是被指定的。当局域速度梯度达到所指定的外界速度梯度的值时, 由于晶粒滑移和孪晶形成而引起每个晶粒发生变形; 在大多数情况下, 这需要多次滑移, 下面, 将从数学角度对泰勒全约束模型进行较详细地讨论。

对于一个滑移系统 i , 如果作用于该系统的剪切应力 τ^i 达到某个临界值 τ_{crit}^i (这个临界剪切应力是由求解得到的解析结果), 这个滑移系统就被激活。作用于该滑移系统 i 的实际剪切应力, 可以根据给定应力状态 σ_{ij} 由下式计算:

$$\tau^i = \sigma_{ij} m_{ij}^i \quad (17.46)$$

其中使用了爱因斯坦求和约定, 其分量为 m_{ij}^i 的矩阵是一个结晶转换矩阵, 它在晶粒坐标系描述了滑移系统的取向。

对于单晶在纯张力作用下的单滑移情况, m_{ij}^i 退化为施米德

^① 对于自洽方法和有限元与泰勒模型的组合法, 在处理晶体塑性时要同时考虑应力平衡和应变相容性条件, 至少在近似情况下应该如此。自洽方法的主要近似在于把周围环境平均化作为一个有效介质; 而有限元方法的近似产生于用插值函数代替实际的位移。

(Schmid) 因数。这表明, 单晶的屈服轨迹或屈服函数可表达为:

$$\tau_{\text{crit}} = \sigma_y m_y' \quad \text{或} \quad -\tau_{\text{crit}} = \sigma_y m_y' \quad (17.47)$$

若写成指标符号形式, 则系数为 m_y' 的转换矩阵 \mathbf{m}' 由下式给出:

$$m_y' = b_i' n_i' \quad (17.48)$$

式中, $b_i' n_i'$ 表示滑移系统 i 的归一化伯格森矢 \mathbf{b}' 和滑移面法向归一化矢量 \mathbf{n}' 的并矢乘积 (dyadic product)。用矩阵符号表示, 则式 (17.48) 可重写为:

$$\mathbf{m}' = \mathbf{b}' \odot \mathbf{n}' \quad (17.49)$$

式中, $\mathbf{b}' \odot \mathbf{n}' = b_i' n_i'$ 是用矩阵形式表示的并矢乘积。转换矩阵 \mathbf{m}' 的对称部分 \mathbf{M}' 由下式给出^①:

$$M_{ij}' = \frac{1}{2} (m_{ij}' + m_{ji}') = \frac{1}{2} (b_i' n_j' + b_j' n_i') \quad (17.50)$$

对于滑移系统 i , 应用详细符号表示, 可把式 (17.50) 改写为:

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} M_{11}' & M_{12}' & M_{13}' \\ M_{21}' & M_{22}' & M_{23}' \\ M_{31}' & M_{32}' & M_{33}' \end{bmatrix} &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} m_{11}' & m_{12}' & m_{13}' \\ m_{21}' & m_{22}' & m_{23}' \\ m_{31}' & m_{32}' & m_{33}' \end{bmatrix} + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} m_{11}' & m_{21}' & m_{31}' \\ m_{12}' & m_{22}' & m_{32}' \\ m_{13}' & m_{23}' & m_{33}' \end{bmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} b_1' n_1' & b_1' n_2' & b_1' n_3' \\ b_2' n_1' & b_2' n_2' & b_2' n_3' \\ b_3' n_1' & b_3' n_2' & b_3' n_3' \end{bmatrix} + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} b_1' n_1' & b_2' n_1' & b_3' n_1' \\ b_1' n_2' & b_2' n_2' & b_3' n_2' \\ b_1' n_3' & b_2' n_3' & b_3' n_3' \end{bmatrix} \quad (17.51) \end{aligned}$$

矩阵 \mathbf{m}' 的反对称部分 \mathbf{Y} 由下式给出:

$$Y_{ij}' = \frac{1}{2} (m_{ij}' - m_{ji}') = \frac{1}{2} (b_i' n_j' - b_j' n_i') \quad (17.52)$$

采用详细符号重写方程式 (17.52), 则有:

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} Y_{11}' & Y_{12}' & Y_{13}' \\ Y_{21}' & Y_{22}' & Y_{23}' \\ Y_{31}' & Y_{32}' & Y_{33}' \end{bmatrix} &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} m_{11}' & m_{12}' & m_{13}' \\ m_{21}' & m_{22}' & m_{23}' \\ m_{31}' & m_{32}' & m_{33}' \end{bmatrix} - \frac{1}{2} \begin{bmatrix} m_{11}' & m_{21}' & m_{31}' \\ m_{12}' & m_{22}' & m_{32}' \\ m_{13}' & m_{23}' & m_{33}' \end{bmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} b_1' n_1' & b_1' n_2' & b_1' n_3' \\ b_2' n_1' & b_2' n_2' & b_2' n_3' \\ b_3' n_1' & b_3' n_2' & b_3' n_3' \end{bmatrix} - \frac{1}{2} \begin{bmatrix} b_1' n_1' & b_2' n_1' & b_3' n_1' \\ b_1' n_2' & b_2' n_2' & b_3' n_2' \\ b_1' n_3' & b_2' n_3' & b_3' n_3' \end{bmatrix} \quad (17.53) \end{aligned}$$

^① 这里没有对 i 进行求和。

当在外部参考系中表示时, 转换系数 m'_{ij} 以及 M'_i 和 Y'_i 都将依赖于晶粒取向; 然而, 当在晶粒坐标系中表示时, 它们将与晶粒取向无关。例如, 可根据 Tucker (1964) 方法假定一个滚轧应力状态^①, 在 (001) [100] 取向晶粒上单激活滑移系统 $t = (101) [10\bar{1}]$, 并由 x_1 平行于滚动方向、 x_2 平行于余法线方向和 x_3 平行于法线方向定义一个简单坐标系, 由此可获得关于滑移系统 (101) $[10\bar{1}]$ 的剪切应力为: $\tau' = \sigma_{11} = -\sigma_{33}$ 。在这个例子中, 无论用晶粒坐标系还是用样品坐标系, 其系数 m'_{ij} 是相同的。对于任意取向, m 、 M 和 Y 的转换可由下式计算:

$$m'_{ki} = a_k a_i m'_{ij} \quad (17.54)$$

式中, 转换算符 a_k 和 a_i 与转动矩阵 g 相联系。通过 g 可把样品坐标系变换为晶粒坐标系。转动矩阵含有归一化分量: 其中 h' 、 k' 、 l' 对应于晶粒取向平行于平面法线方向 x_3 的分量; q' 、 r' 、 s' 对应平行于余法线方向 x_2 的分量; u' 、 v' 、 w' 为平行于滚轧方向 x_1 的分量。因而, 转动矩阵 g 可表示为:

$$g = \begin{bmatrix} u' & q' & h' \\ v' & r' & k' \\ w' & s' & l' \end{bmatrix} \quad (17.55)$$

然而, 对于剪切应力及其相关晶粒滑移进行解析求解的上述种种考虑, 实际是不必要的, 因为在泰勒模型中只有应变速率是指定的, 而应力开始是不知道的。所以, 上述方程不能用于确定活化滑移系统和晶粒最终转动的情况, 例如, 像在 Sachs 方法中就是这样。

作为替代, 应选择形变梯度张量 F 和位移梯度张量 H 作为出发点。根据在第十六章中给出的定义, 亦即式 (16.16) 和式 (16.17), 以 H 表示 F , 则有:

$$F = I + H \quad (17.56)$$

①按照 Tucker 的做法, 可把滚轧过程中的应力偏量分解成平行于滚轧平面法线的压应力 ($\sigma_{33} = -\sigma_{11}$) 和平行于滚轧方向的张应力 (σ_{11})。

式中， \mathbf{I} 是单位矩阵。用矢量梯度符号表示上式，则有：

$$\frac{\partial r_i}{\partial x_j} = \frac{\partial x_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \quad (17.57)$$

式中， \mathbf{x} 表示连接晶粒内两个物理点的矢量； \mathbf{r} 表示无穷小变形之后连续这两个相同点的矢量 [见式 (16.15)]。因而，用 \mathbf{F} 或 \mathbf{H} 可以给出 \mathbf{r} 的表达式，亦即：

$$\mathbf{r} = \mathbf{F}\mathbf{x} = (\mathbf{H} + \mathbf{I})\mathbf{x} \quad (17.58)$$

可以把张量 \mathbf{F} 和 \mathbf{H} 分解，从中将应变与转动区分开来。例如，采用线性分解，把变形梯度张量 \mathbf{F} 分为对称部分 \mathbf{U} 或 \mathbf{W} ，以及正交归一反对称部分 \mathbf{F}_s ：

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_s \mathbf{U} = \mathbf{W} \mathbf{F}_s \quad (17.59)$$

应该强调指出，张量 \mathbf{U} 和 \mathbf{W} 并不必须相等，但二者是否相等取决于变形路径。然而，对于充分小的应变，可以认为这两个对称张量非常相近，以至于上述方程可重写为：

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_s \mathbf{U} = \mathbf{W} \mathbf{F}_s \approx \mathbf{F}_s \mathbf{F}_s \quad (17.60)$$

式中， \mathbf{F}_s 是 \mathbf{F} 对称部分的近似。位移梯度张量也同样可以进行线性分解。若在晶粒坐标系中表示，由式 (17.56) 容易推出下列表达式：

$$\begin{aligned} \mathbf{F} &\approx \mathbf{F}_s \mathbf{F}_s = \mathbf{I} + \mathbf{H} = (\mathbf{I} + \mathbf{H}_s)(\mathbf{I} + \mathbf{H}_a) \\ &= \mathbf{I} + \mathbf{H}_s + \mathbf{H}_a + \mathbf{H}_s \mathbf{H}_a \end{aligned} \quad (17.61)$$

式中， \mathbf{H}_s 是表示形状变化的 \mathbf{H} 的对称部分； \mathbf{H}_a 是 \mathbf{H} 的反对称部分，它描述了连续体的刚体转动。对于增量应变，上述方程可简化为：

$$\mathbf{H} \approx \mathbf{H}_s + \mathbf{H}_a \quad (17.62)$$

\mathbf{H} 的对称和反对称分量可由下式计算：

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_s &= \frac{1}{2} (\mathbf{H} + \mathbf{H}^T) \\ \mathbf{H}_a &= \frac{1}{2} (\mathbf{H} - \mathbf{H}^T) \end{aligned} \quad (17.63)$$

式中， \mathbf{H}^T 是 \mathbf{H} 的转置。然而，必须强调，在广义泰勒理论中，由形变过程规定并作为输入参量的是宏观速度梯度张量，而不

是位移梯度张量。其前一个张量相应于位移梯度变化率张量，这可以用公式表示为：

$$\dot{\mathbf{H}}_s = \frac{1}{2} (\dot{\mathbf{H}} + \dot{\mathbf{H}}^t), \quad \dot{\mathbf{H}}_a = \frac{1}{2} (\dot{\mathbf{H}} - \dot{\mathbf{H}}^t) \quad (17.64)$$

关于应变速率张量及其相关量的格林-拉格朗日形式的详细推导已在第十六章中给出，这里不再重复。

然后，考虑具有 f 个不同滑移系统的晶体。假设滑移系统 i 的剪切速率由 $\dot{\gamma}^i$ 表示。利用归一化滑移面法向矢量 \mathbf{n}^i 和归一化剪切方向矢量 \mathbf{b}^i ，并按照式 (17.51) 和式 (17.53) 可以把 $\dot{\gamma}^i$ 线性地分解为对称和反对称两部分：

$$\begin{aligned} \dot{\gamma}^i \mathbf{M} &= \dot{\gamma}^i \frac{1}{2} (\mathbf{b}^i \odot \mathbf{n}^i + \mathbf{n}^i \odot \mathbf{b}^i) \\ \dot{\gamma}^i \mathbf{Y} &= \dot{\gamma}^i \frac{1}{2} (\mathbf{b}^i \odot \mathbf{n}^i - \mathbf{n}^i \odot \mathbf{b}^i) \end{aligned} \quad (17.65)$$

式中， $\mathbf{b}^i \odot \mathbf{n}^i = b_i^i n_j^i$ 是根据式 (17.51) 定义的并矢乘积。将这些表达式对所有激活（或称活化）系统 $i=1, \dots, f$ 进行求和，从而定义出另一对张量，亦即对称张量 $\dot{\mathbf{I}}_s$ 和相应的反对称张量 $\dot{\mathbf{I}}_a$ ：

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{I}}_s &= \sum_{i=1}^f \dot{\gamma}^i \mathbf{M}^i \\ \dot{\mathbf{I}}_a &= \sum_{i=1}^f \dot{\gamma}^i \mathbf{Y}^i \end{aligned} \quad (17.66)$$

在推导晶粒取向变化的公式之前，应当考虑一个总体上的附加旋转张量 $\boldsymbol{\Omega}$ ，以便对宏观变形过程施加的几何约束作出响应（van Houtte and Aernoudt, 1975; Kocks and Chandra, 1982）。这一额外附加的自旋决定了晶粒取向变化的速率。因此，张量 $\dot{\mathbf{I}}_s$ 、 $\dot{\mathbf{I}}_a$ 和 $\boldsymbol{\Omega}$ 三项之和应等于在晶格坐标系中给出的外界作用的速度梯度张量 $\dot{\mathbf{H}}$ ，即有：

$$\dot{\mathbf{H}} = \dot{\mathbf{I}}_s + \dot{\mathbf{I}}_a + \boldsymbol{\Omega} \quad (17.67)$$

而且，这一表达式可以分成对称和反对称两部分：

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{H}}_s &= \dot{\mathbf{I}}_s \\ \dot{\mathbf{H}}_a &= \dot{\mathbf{I}}_a + \boldsymbol{\Omega} \end{aligned} \quad (17.68)$$

根据广义的全约束泰勒理论，近邻晶粒的应变速率应该相等。所以，由式 (17.67) 的对称部分 $\dot{\mathbf{H}}_s$ ，可以解出关于 f 个活化系统的未知剪切速率 $\dot{\gamma}'$ ；由于 $\dot{\mathbf{H}}$ 是根据所研究的变形过程指定的，因而 $\dot{\mathbf{H}}^T$ 和 $\dot{\mathbf{H}}_s$ 是已知的。一旦知道 $\dot{\gamma}'$ ，反对称张量 $\dot{\mathbf{I}}_s$ 就可计算出来；最后，晶格转动张量 $\dot{\boldsymbol{\Omega}}$ 可通过求解方程 $\dot{\boldsymbol{\Omega}} = \dot{\mathbf{H}}_s - \dot{\mathbf{I}}_s$ 得到。

在这方面，值得强调的是，在某种弛豫约束条件下，上述方法对晶格转动进行的计算一般是含糊不清的。这容易从晶体单轴压缩试验给出的转动表达式中得到证明，其中对给出转动表达式的考虑包括：刚体转动和激活滑移系统的反对称贡献 [参见式 (17.68)]，以及压缩面不变；该表达式使这一对反对称矩阵分量产生了不同的结果，因而在把它们当作不变量进行对称操作时，它们会表现出不同的性质。然而，对于由厚度减小量（不变量滚轧平而）和伸长量（不变量滚轧方向）两者相等组成的平而应变滚轧而言，这对反对称矩阵分量给出的结果是严格相等的。

如果有好几种滑移系统经组合后满足所施加的应变张量，就要选择出沿滑移面单位体积耗散塑性功率最小的解，用公式表示，则有：

$$P = \tau_{\text{crit}} \sum_{i=1}^{f=5} |\dot{\gamma}'| \rightarrow \min \quad (17.69)$$

式中， $\tau_{\text{crit}} = \tau'_{\text{crit}}$ 是临界解析剪切应力，这里假定对于 $i=1, \dots, f$ 的所有激活滑移系统都相等。

这一规则被称为一级塑性准则 (first-order plastic criterion)。如果 k 个不同类型的滑移系统具有不同的临界解析剪切应力 τ'_{crit} ，上述方程可重新表示为：

$$P = \sum_{i_1=1}^{f_1} \tau'_{\text{crit}} |\dot{\gamma}'_{i_1}| + \dots + \sum_{i_k=1}^{f_k} \tau'_{\text{crit}} |\dot{\gamma}'_{i_k}| \rightarrow \min \quad (17.70)$$

在对体心立方合金、金属间化合物和面心立方合金升温时的多晶体塑性进行描述处理时，考虑 k 个不同类型的滑移系统是很重要的。

如果一级塑性准则不能给出明确的结果，上述关于功率的最小

化选择过程要由二级准则补充完善。Renouard 和 Wintenberger (1980) 曾提出一个二级塑性准则, 根据这个二级准则, 将从可能解集中选择使转动晶粒具有最小能量的那种滑移系统组合。然而, Kocks (1994) 指出, 这一准则在物理上是不合理的, 因为这个准则假定晶粒的最终取向在形变之前就已经知道了。

关于滑移系统的激活集合的选择方法, 从物理角度讲, 就是考虑局域临界解析剪切应力的涨落。然而, 局域内禀功或潜硬化矩阵 h_{α} 通常是不知道的。这里 h_{α} 表示作用于滑移系统 α 的屈服应力 $\tau_{\text{crit}}^{\alpha}$ 的变化, 而这一变化是由于作用于滑移系统 β 有一个剪切增量引起的。因此, 应当随机地引入微小应力振荡。事实上, 这相当于假定一个随机选择准则。

通过 Renouard 和 Wintenberger 准则的泰勒模拟与采用随机选择准则的粘塑性泰勒模拟之间的比较可得出这样一个结论, 对体心立方金属得到的预测结果, 比面心立方材料及某些金属间化合物的预测结果对所用选择方法的灵敏度要小。然而, 在所有情况下都表明, 模拟结果对滑移系统类型以及它们各自的临界剪切应力都是非常敏感的。更进一步可以考虑的与泰勒模拟相关的参数包括, 不同晶粒有多少种取向以及它们的分布宽度。一般是通过把测定的起始结构分解成 800~3000 个高斯分布型组元, 对输入泰勒模拟的初始取向集进行识别。然后, 采用 Lüke 等人 (1981) 建立的高斯方法, 由预测取向集确定最终取向分布函数。所采用的分布宽度必须与局域结构测量结果相一致 (Raabe, 1994; Raabe and Boeslauer, 1994)。

17.10 比绍普-希尔 (Bishop-Hill) 多晶体模型

Bishop-Hill (1951) 理论在本质上与泰勒全约束模型 (Kocks, 1970; Aernoudt 等人 1993) 是等价的。类似于泰勒方法, Bishop-Hill 理论认为: 在晶粒中满足应变速率相容性条件。根据

●粘塑性泰勒模拟规则不要求必须使用二级塑性准则 (见 17.14 节)。

广义的施米德 (Schmid) 定律, 滑移系统的激活应满足下列条件:

$$-\tau'_{\text{crit}} \leq \tau' \leq \tau'_{\text{crit}} \quad (17.71)$$

式中, τ'_{crit} 是关于滑移系统 i 的临界剪切应力解析解。把这一关于 τ' 的表达式与式 (17.46) 结合, 从而可以在六维应力空间定义两个超平面 (Westergaard, 1920; von Mises, 1928)。

用这些超平面就可以确定广义三维应力状态下的弹性极限 (见 17.3 节)。同时认为, 在这些平面外的应力状态是不允许的。如果实际应力低于这些超平面, 将没有滑移发生。在这些超平面上的坐标代表了那些产生滑移活性的应力状态。各种可能的滑移系统超平面的组合, 将产生一个包含范性流变 (plastic flow) 所有可能应力状态的超曲面。整个超曲面在应力空间的坐标, 可以通过把流体静应力附加于实际应力张量而导出。这种方法隐暗着一个假定, 即各向同性及塑性是不可压缩的。用于决定弹性极限的偏应力矢量通常垂直于流体静应力线, 这一应力线是在应力空间由于流体静力部分的渐进变化产生的。流体静力线是屈服曲面的轴, 垂直于该轴的平面被定义为 π 平面。单晶样品弹性极限的这个六维平面, 被称为单晶样品的屈服轨迹、屈服函数或屈服曲面, 是一个超棱柱体 (hyperprism) (Mendelson, 1968; Kocks, 1970; Gittus and Zarka, 1986; von Houtte 等人, 1989; Krausz and Krausz, 1996; Stouffer and Dame, 1996)。

如果确定出屈服轨迹, 就可以应用最大功原理求解相应于已知塑性应变状态的未知塑性应力状态 (Hill, 1950; Kocks, 1970, 1983)。对应于屈服曲面或曲面以下的塑性应力满足下列条件:

$$P = \sigma_v \dot{\epsilon}_v \rightarrow \max \quad (17.72)$$

这表明, 单位体积耗散的塑性功率应该取最大值。von Houtte (1988) 曾提出一个张量-矢量转换的方便方法, 借此在应力空间把给定应变速率作为一个矢量表示出来。除了某些特殊情况之外, 这个应变速率矢量在单滑移时不垂直于单切割面, 而在双滑移时不垂直于屈服曲面的边 (Aernoudt 等人, 1993)。所以, 在通常情况下, 对应于屈服轨迹顶点 (多滑移) 的应力状态满足式 (17.72),

如图 17.7 所示。如果能辨别活化的屈服顶点，就可以找到滑移系统的活化集。正如 Kocks (1970) 和 Aernoudt 等人所得出的结论，在一级和二级塑性准则同样有效的情况下，Bishop-Hill 与 Taylor 理论对激活滑移系统的预测是等价的。因此，Taylor 全约束方法常被同时称为 Taylor-Bishop-Hill 理论。

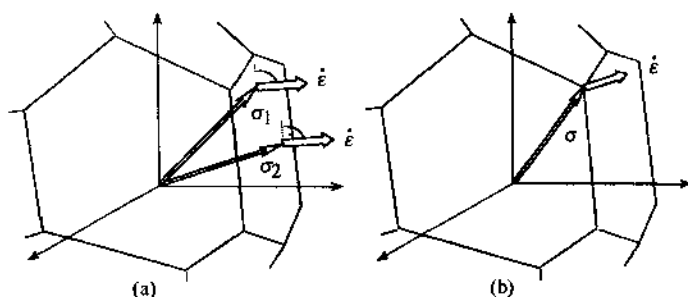


图 17.7 单晶屈服轨迹在应力空间的剖面图

- (a) 应变速率矢量 $\dot{\epsilon}$ 垂直于屈服轨迹的切割面的情况
 [所有应力 σ_i 属于这个满足最大功原理的切割面 (单滑移)];
- (b) 应变速率矢量 $\dot{\epsilon}$ 不垂直于屈服轨迹任何切割面或边的情况 [所以，在存在多滑移时，只有某个特定的应力状态 σ_i 满足最大功原理，von Houtte (1988)]

17.11 泰勒弛豫约束模型

在全约束 (FC) 泰勒模型中，外部施加的应变速率通过结晶滑移、孪晶形成或马氏体转变等全部转移到各个晶粒。这就意味着，在近邻晶粒之间可以排除不满足相容性的可能性。

然而，在弛豫约束 (RC) 泰勒模型中，某些施加的剪切速率分量不需要被满足，即对它们的约束条件放松了 (Honneff and Mecking 1978; van Houtte, 1981; Kocks and Chandra, 1982; Wenk, 1985; van Houtte, 1988)。根据这一假定，在近邻晶粒之间容许局域存在不相容性。所有 RC 模型的基本点在于，应变相容性的弛豫有益于改善应力均匀性。如果忽略施加应变速率分量

中的一个, 则原来必须求解的 5 个方程 (FC 情况下) 就变成了 4 个。所以, 应变弛豫减少了选用滑移系统的数目; 同时, 与 FC 模型相比, 形变能 (亦称泰勒能) 也降低了。对于每个指定的应变速率分量, 由于弛豫而忽略了对它们服从相容性方程的要求, 这样, 所要求解的应变速率方程的数目就是活化滑移系统的数目。在模拟冷轧结构时, 要采用不同的应变弛豫方法 (Honneff and Mecking, 1981; Kocks and Chandra, 1982; Raphanel and van Houtte, 1985; Hirsch 等人, 1987; Hirsch and Lücke, 1988a; Raabe, 1992, 1995c; Tóth 等人, 1997)。研究表明, 在这些方法中, 采用改变晶粒形状达到应变的渐进弛豫是一个较为恰当的方案。显然, 对于等轴化晶粒, 当不计应变约束条件时, 它与近邻晶粒将产生较大的相互作用; 相反, 如果晶粒是平面型的, 比如大应变之后的冷复原情况, 在沿滚轧或余法线方向上晶粒之间的相互作用是无关紧要的。

对较小的厚度减小量, 可以认为晶粒具有等轴化的形状^①。对此, 可考虑在小应变下通过附加全应变约束条件进行泰勒模拟 (FC 模型, Raabe, 1995c)。对于中等的厚度减小量, 晶粒是被拉长的扁平化形状, 但仍保持着原来的宽度。所以, 可采用 Honneff 等人的办法, 容许在滚轧方向上不要求应变相容性, 并弛豫剪切应变速率约束。这种方法被称为板条模型 (lath model; van Houtte, 1982)。利用由 x_1 平行于滚动方向、 x_2 平行于余法线方向、 x_3 平行于法线方向定义的坐标系, 这一板条模型服从 $\dot{\epsilon}_{13}$ 应变速率约束弛豫 (如图 17.8 所示)。

只需要 4 个 (而不是 5 个) 滑移系统, 就能利用板条型泰勒模拟实现存在约束弛豫时所规定的外形变化。在较大滚轧应变的情况下, 晶粒形状通常是平面型, 并在滚轧平面是等轴的。对于这种结

① 对于一定工艺下的铁铬、铁硅及铝合金, 在冷轧开始阶段, 等轴化晶粒形状假说是不合适的, 由于热轧过程的应变及温度分布, 普遍存在着复原代替再结晶的现象, 这将导致延伸而不是晶粒形状等轴化, 尤其在热轧板的中心层。

构形态，可以假定在滚轧和余法线两个方向容许不满足应变速率相容性。从而，在模拟中，忽略对两个剪切应变速率（即 $\dot{\epsilon}_{13}$ 和 $\dot{\epsilon}_{23}$ ）的约束要求。鉴于这种方法处理的是扁平化晶粒形状，因而也被称为薄饼模型（pancake model; Honneff and Mecking, 1981; van Houtte, 1982）（参见图 17.8）。在所研究的晶粒体系中，只要求 3 个（而不是 5 个）滑移系统，由薄饼型泰勒模拟就能实现存在弛豫

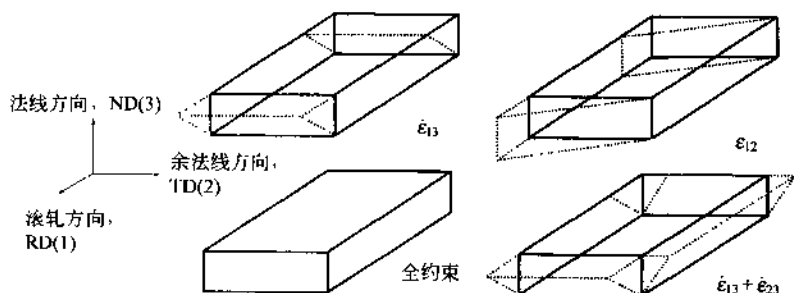


图 17.8 在中等应变（经典板条模型， $\dot{\epsilon}_{13}$ 弛豫；改进型板条模型， $\dot{\epsilon}_{12}$ 弛豫）和大应变（薄饼模型， $\dot{\epsilon}_{13}$ 和 $\dot{\epsilon}_{23}$ 弛豫）情况下进行多晶塑性模拟时使用的应变速率弛豫模式示意图

约束时所指定的外形变化。需要特别指出的是，把全约束和弛豫约束模型与板条和薄饼渐进弛豫方法组合起来，已成功应用于体心立方（bcc）合金在大形变滚轧过程中结构形成的模拟描述（Raphannel and van Houtte, 1985; Raabe, 1995d）。对具有低堆垛层错能的面心立方（fcc）合金，人们也进行了讨论，其中引入了第三个应变速率弛豫（brass shear relaxation），亦即 $\dot{\epsilon}_{12}$ 的弛豫，并把这一弛豫称为黄铜剪切弛豫（brass shear relaxation）。显而易见，即使对于平而型晶粒的极限情况，这一弛豫模式也将在近邻晶粒之间产生比板条和薄饼情况下更大的相互作用。然而，可以想见，当近邻晶粒的正、负黄铜剪切相互抵消时，这种相互作用有可能降低（Duggan 等人，1990; Lee and Duggan, 1993），晶粒的这一特性已由实验确证（Köhlhoff, 1988）。

17.12 多晶体均匀塑性应力萨克斯 (Sachs) 模型

萨克斯 (Sachs, 1928) 的早期模型描述了晶体变形最简单的情况。他假设塑性变来源于滑移系统的激活, 其滑移系统具有与外界施加应力对应的解析剪切应力。因而, 当用于描述多晶体塑性时, Sachs 模型考虑的是应力平衡, 而忽略应变相容性。正是由于这个原因, 原始的 Sachs 模型被限于描述单晶体, 而无法处理多晶体塑性的相关问题。然而, 经补充完善后的 Sachs 模型已成功地用于描述多晶体变形 (Leffers, 1968; Pedersen and Leffers, 1987)。当剪切应力达到某一个临界值时, 采用 Sachs 模型对张力或压缩条件下的面心立方晶体, 预测了从单滑移系统 (非对称取向, 例如 $\{134\}$) 直到 8 个滑移系统 (对称取向, 例如 $\{001\}$) 的激活过程。

17.13 晶粒相互作用的统计模型

在使用全约束 (FC) 泰勒模型时, 需要有 5 个滑移系统满足在目标晶粒中所指定的塑性应变状态^①。在使用弛豫约束模型进行模拟时, 使所需要的滑移系统由原来的 5 个减少到 4 个 (板条模型) 或甚至于 3 个 (薄饼模型)。弛豫的引入使应变速率均匀性降低, 而使应力均匀性增加, 由此导致了形变能 [泰勒能, 亦即式 (17.69)] 的减少 (与 FC 模型相比而言)。

在由 Schmitter (1991b) 给出的新型泰勒方法中, 并不完全忽略所有施加的剪切应变分量, 而依据其得到的泰勒形变能, 仅考虑进行部分地弛豫 (van Houtte, 1996a)。泰勒能依赖于晶粒取向。在 Schmitter 模型中, 泰勒能的剪切相关性的退化, 是用所谓剪切本领 (shear capacity) Γ 表述的。这一 Γ 值又称为由 FC 与 RC 模

① 5 个滑移系统被激活后, 通常并不意味着这所有 5 个系统都对剪切有等同的贡献, 根据二级塑性准则, 即使在泰勒全约束模型中, 对于某特定晶粒取向, 也会有 1 个、2 个甚至 3 个滑移系统小于主滑移系统对剪切的贡献。

型分别给出的形变能所决定平面的最大斜率。因而，这个剪切本领取决于晶粒取向 \mathbf{g} 。并且，当某个剪切分量被弛豫时，可用这个 Γ 值来表征该分量所对应的能量值。剪切本领可分别表达成三个剪切速率分量即 $\dot{\Gamma}_{12}(\mathbf{g})$ 、 $\dot{\Gamma}_{13}(\mathbf{g})$ 和 $\dot{\Gamma}_{23}(\mathbf{g})$ ，以及应变速率张量的一个展宽分量即 $\dot{\Gamma}_{22}(\mathbf{g})$ 。然后，对于每一个取向相关的剪切本领，分别用对应于各分量 $\dot{\Gamma}_{12}^{\max}$ 、 $\dot{\Gamma}_{13}^{\max}$ 、 $\dot{\Gamma}_{23}^{\max}$ 和 $\dot{\Gamma}_{22}^{\max}$ 所存在的最大值进行归一化。由此可见，目标晶粒的剪切速率，可通过归一化剪切本领对 RC 模型预测的剪切速率进行权重计算得到，亦即：

$$\begin{aligned}\hat{\epsilon}_{12}(\mathbf{g}) &= \left[\frac{\dot{\Gamma}_{12}(\mathbf{g})}{\dot{\Gamma}_{12}^{\max}} \right] \dot{\epsilon}_{12}^{\text{RC}}(\mathbf{g}) \\ \hat{\epsilon}_{13}(\mathbf{g}) &= \left[\frac{\dot{\Gamma}_{13}(\mathbf{g})}{\dot{\Gamma}_{13}^{\max}} \right] \dot{\epsilon}_{13}^{\text{RC}}(\mathbf{g}) \\ \hat{\epsilon}_{23}(\mathbf{g}) &= \left[\frac{\dot{\Gamma}_{23}(\mathbf{g})}{\dot{\Gamma}_{23}^{\max}} \right] \dot{\epsilon}_{23}^{\text{RC}}(\mathbf{g}) \\ \hat{\epsilon}_{22}(\mathbf{g}) &= \left[\frac{\dot{\Gamma}_{22}(\mathbf{g})}{\dot{\Gamma}_{22}^{\max}} \right] \dot{\epsilon}_{22}^{\text{RC}}(\mathbf{g})\end{aligned}\quad (17.73)$$

换句话说，剪切本领从定量角度表明，某些特定晶粒比其他晶粒在忽略剪切速率相容性约束条件方面存在更大的倾向。含有这种方法的泰勒模型，比原来的泰勒模型更具有物理上的根据，同时其预测结果也更好地与实验相符合（Schmitter, 1996；Raabe, 1995e）。

17.14 粘塑性多晶体模型化

利用线性程序设计技术（van Houtte and Aernoudt, 1975），可以很方便地得到 Taylor-Bishop-Hill 多晶体模型的数值解。然而，这类模型在处理多重解问题时需要使用二级塑性准则。

为了处理次级效应，人们提出了所谓非线性应变速率灵敏度多晶模型（Canova 等人, 1984；Asaro and Needleman, 1985；Canova, 1988；Tóth 等人, 1988；Engler 等人, 1993；Tóth 等人, 1997）。这类方法又称为粘塑性模型（viscoplastic models）。并假定在塑性形变过程中，结晶滑移及孪晶并不局限于满足 Taylor-

Bishop-Hill 准则的那几个系统。同时, 滑移发生在所有滑移系统的附近, 即使由外界应力计算得到的各个剪切应力比较小, 只要存在滑移系统, 也会发生滑移。通过将其特定滑移系统 i 的临界剪切应力 τ_{crit}^i 表示为剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的函数, 可以将上述概念公式化给出:

$$\dot{\gamma}_{crit}^i = \tau_0 \operatorname{sgn}[\dot{\gamma}_{crit}^i] \left| \frac{\dot{\gamma}'}{\dot{\gamma}_0} \right|^m = \tau_0 \left(\frac{\dot{\gamma}'}{\dot{\gamma}_0} \right) \left| \frac{\dot{\gamma}'}{\dot{\gamma}_0} \right|^{m-1} \quad (17.74)$$

式中, τ_0 是参考剪切应力 (并不是临界剪切应力); $\dot{\gamma}_0$ 表示与参考应力 τ_0 相联系的剪切速率; m 是应变速率灵敏度; $\operatorname{sgn}[\dot{\gamma}']$ 表示 $\dot{\gamma}'$ 的正负符号。参考应力 τ_0 与参考应变速率 $\dot{\gamma}_0$ 必须具有相同的正负符号。从而, 系统 i 的剪切速率对临界剪切应力 τ_{crit}^i 的依赖关系可以表示为:

$$\dot{\gamma}' = \dot{\gamma}_0 \operatorname{sgn}[\tau_{crit}^i] \left| \frac{\tau_{crit}^i}{\tau_0} \right|^{1/m} \quad (17.75)$$

对于冷形变模拟, m 值一般较小, 约为 $1/100 \sim 1/20$ (Canova, 1988; Enler 等人, 1993; Molinari and Tóth, 1994; Tóth 等人, 1997)。

将式 (17.74) 给出的粘塑性流定律同屈服曲面函数的结晶学形式 [式 (17.47)]:

$$\tau_{crit}^i = \sigma_v m_y^i \quad (17.76)$$

式中, σ_v 是应力; m_y^i 是取向矩阵, 它描述了滑移系统在晶粒坐标系中的几何性质^①, 以及同外界规定的应变速率张量 [式 (17.50)、式 (17.66) 和式 (17.68)]:

$$H_{i_y} = \sum_{i=1}^f \dot{\gamma}' M_y^i \quad (17.77)$$

相结合, 可以推导出下列表达式:

$$H_{i_y} = \frac{1}{2} \left(\frac{\dot{\gamma}_0}{\tau_0^{1/m}} \right) \sum_{i=1}^f (m_{ij}^i + m_{ji}^i) m_{ik}^i \sigma_{ik} | m_{pq}^i \sigma_{pq} |^{(1/m)-1} \quad (17.78)$$

利用迭代方法, 由式 (17.78) 可以自洽地求解 σ 、 H_i 和 $\dot{\gamma}'$ 。

①注意, 莫把滑移系统 i 的转换矩阵 m^i 同应变速率灵敏度 m 混淆。

17.15 广义自洽多晶体模型

全约束泰勒模型考虑了塑性形变过程中晶粒之间的应变相容性要求，而忽略了应力平衡条件。弛豫约束泰勒模型基于唯象的考虑，以牺牲应变均匀性为代价，改善了应力均匀性。然而，从数学角度看，这两个方法都不能提供关于多晶形变问题的有说服力的理论解，因为这必然导致或违背应变相容性条件，或违反应力平衡要求。

正如在 17.7 和 17.8 节中所述，自洽模型描述了被嵌入多晶体且具有简单形状的晶粒变形问题；从力学角度讲，它比泰勒方法更严密一些。

自洽计算基于的模型是：将具有球形或椭球形的“1 份”材料（例如，这“1 份”材料可以是晶粒、粒子等）镶嵌在一个无限大且具有均匀性质的介质中。通常把所考虑的晶粒或粒子称为内含物（亦称为内包物），周围介质称为基体（Eshelby, 1957, 1961; Kröner, 1958a, 1961）。当内含物代表晶粒时，以晶粒取向刻画其特征；当内含物代表粒子时，将以粒子的弹性、塑性能以及应变相关的椭球形状来刻画其特征。同时，基体表述了基体材料中所有其他晶粒的平均（均匀）性质。

假定在内含物中应力和应变速率分布是均匀的。同时，基体的性质也是均匀的，而总的应力和应变速率场一般是非均匀的。关于这个模型同时满足应力和应变约束条件的第一个解，是由 Eshelby (1957) 针对弹性情况给出的。后来，Kröner (1958a, 1961) 把这种内含物方法扩展成用于处理弹性及塑性问题的所谓自洽方法。

在广义化方程式 (17.41) 中，所有塑性自洽方法都是采用本构式和平衡条件把局域应力与局域应变或应变速率联系起来进行求解。为简明起见，在应力 σ_{ij} 和应变速率 $\dot{\epsilon}_k$ 之间可以假设一个本构关系作为出发点，例如：

$$\sigma_{ij} = A_{ijkl} \dot{\epsilon}_k = A_{ijkl} \dot{u}_{k,l} \quad (17.79)$$

式中， A_{ijkl} 是具有对称性质 $A_{ijkl} = A_{jikl} = A_{ijlk}$ 的四阶张量，它

是作为本构定律的一种表述形式给出的； \dot{u}_k 是速度矢量； $\dot{u}_{k,l}$ 是二阶速度梯度张量。若假定 A_{ijkl} 是空间无关的，并有应变速率远小于 1，即 $\dot{\epsilon}_m \ll 1$ ，则整个多晶体所满足的平衡条件可以表示为：

$$\sigma_{ij,j} = 0 \quad (17.80)$$

这里没有考虑体力 (body force)； $\sigma_{ij,j}$ 表示偏导数 $\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j}$ ， x_j 是平行于 j 方向的空间坐标^①。利用本构定律 [即式 (17.79)]，则平衡方程可重新写为：

$$\sigma_{ij,j} = (A_{ijkl} \dot{u}_{k,l})_{,j} = A_{ijkl} \dot{u}_{k,l,j} = 0 \quad (17.81)$$

可以把张量 A_{ijkl} 分解为均匀部分 A_{ijkl}^0 和空间相关部分 $\tilde{A}_{ijkl}(\mathbf{r})$ 。按照 Thiem (1986) 和 Molinari (1987) 等人的讨论，上述方程还可写成：

$$A_{ijkl}^0 \dot{u}_{k,l,j} + f_i = 0 \quad (17.82)$$

这里忽略了流体静压力。其中，可以把 f_i 看作虚拟体力，并由下式给出：

$$f_i = [\tilde{A}_{ijkl}(\mathbf{r}) \dot{u}_{k,l}]_{,j} = \tilde{A}_{ijkl}(\mathbf{r}) \dot{u}_{k,l,j} \quad (17.83)$$

我们这里所说的体力，将直接作用于物体中的每一个粒子，既不是通过牵引力作用于粒界，也不是通过内应力传输到不同的粒子上。

对于具有均匀性质的无限大介质，上述给出的偏微分方程组可利用满足下列式 (17.84) 的格林张量函数 $G_{km}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ 和格林矢量函数 $H_m(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ 进行求解。

$$A_{ijkl}^0 G_{km,lj}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') + \delta_{im} \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = 0 \quad (17.84)$$

式中， δ_m 为克罗内克 (Kronecker) 符号； $\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ 是定域在 \mathbf{r}' 处的狄拉克德耳塔函数。对于给定的 m 值，表达式 $\delta_{i(m \approx \text{const})} \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ 描述了集中于 \mathbf{r}' 点的点力在平行于 m 方向上的第 i 个分量 (Asaro 等人, 1979; Bacon 等人, 1979a; Mura, 1987; Boas, 1984)。

①平衡方程和胡克定律的详细讨论可参阅第九章。

对于上述所建立的微分方程 (17.83), 格林张量函数代表了该方程解中的 δ 函数部分。而总位移可表示成这些格林张量函数的积分形式, 亦即:

$$\dot{u}_n = \bar{u}_n + \bigotimes_V G_m(\mathbf{r}-\mathbf{r}') f_i(\mathbf{r}') dV \quad (17.85)$$

由此, 总速度梯度场可根据下式求出:

$$\dot{u}_{n,m} = \bar{u}_{n,m} + \bigotimes_V \tilde{A}_{ijkl}(\mathbf{r}') G_{m,n}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \dot{u}_{k,l} dV \quad (17.86)$$

式中, \dot{u} 是局域位移速率; \bar{u} 表示宏观位移速率; V 是内含物的体积。利用卷积符号 \otimes 可将积分用下列形式表出:

$$G_m \otimes f_i = \bigotimes_V G_m(\mathbf{r}-\mathbf{r}') f_i(\mathbf{r}') dV \quad (17.87)$$

这样, 位移速率场可用较为紧凑的形式给出:

$$\dot{u}_n = \bar{u}_n + G_m \otimes f_i \quad (17.88)$$

同理, 相应的速度梯度场也可写为:

$$\dot{u}_{n,m} = \bar{u}_{n,m} + G_{m,nj} \otimes \tilde{A}_{ijkl}(\mathbf{r}') \dot{u}_{k,l} \quad (17.89)$$

这一表达式经对称化整理后, 可表示为:

$$\dot{\epsilon}_{mn}^T = \bar{\epsilon}_{mn}^T + \Gamma_{mnij} \otimes \tilde{A}_{ijkl}(\mathbf{r}') \dot{\epsilon}_{kl}^T \quad (17.90)$$

式中, $\dot{\epsilon}^T$ 是局域应变的对称部分; $\bar{\epsilon}^T$ 是宏观应变速率张量的对称部分。张量 Γ_{mnij} 由下式确定:

$$\Gamma_{mnij} = \frac{1}{4} (G_{m,nj} + G_{m,n,i} + G_{nj,m} + G_{nj,m}) \quad (17.91)$$

显然, 式 (17.89) 构成了关于未知速度梯度的线性积分方程组; 上述表达式, 亦即式 (17.79) ~ 式 (17.91), 给出了关于处理性自洽问题的通用方法。

具体材料的严格求解取决于所使用的本构定律。例如, 使用形状无关的 Eshelby 张量 E_{ijkl} , 可把弹性应变与塑性应变分开求解, 这样就可以得到一个通用公式 [见式 (17.41)]:

$$\sigma_{ij}^i - \sigma_{ij}^M = C_{ijkl} (I_{klmn} - E_{klmn}) (\dot{\epsilon}_{mn}^M - \dot{\epsilon}_{mn}^i) \quad (17.92)$$

式中, C_{ijkl} 是广义各向异性的线弹性张量; I_{ijkl} 是与对称张量等价的张量, 并由 $I_{ijkl} = \frac{1}{2} (\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk})$ 定义; $\dot{\epsilon}_{kl}^M$ 表示基体中的

应变速率张量； $\dot{\epsilon}_{ij}^i$ 表示内含物中的应变速率张量； σ_{ij}^i 是内含物中的应力； σ_{ij}^M 是宏观应力。对于各向同性极限的情况，Eshelby 方程可改写为：

$$\sigma_{ij}^i - \sigma_{ij}^M = 2\mu (I_{ijkl} - E_{ijkl}) (\dot{\epsilon}_{kl}^M - \dot{\epsilon}_{kl}^i) \quad (17.93)$$

式中， μ 为刚度模量。如式(17.92)所示， $(\sigma_{ij}^i - \sigma_{ij}^M)$ 与 $(\dot{\epsilon}_{kl}^M - \dot{\epsilon}_{kl}^i)$ 之间存在线性关系。这种结果是所有自洽模型的基本假说。在假定基体具有均匀性质的情况下，若考虑内含物的形状因素，则式(17.92)可以重新写成：

$$\sigma_{ij}^i - \sigma_{ij}^M = \chi T_{ijkl} (\dot{\epsilon}_{kl}^M - \dot{\epsilon}_{kl}^i) \quad (17.94)$$

式中， χ 是耦合因子； T_{ijkl} 是计及晶粒形状的四阶调节张量。

基于广泛适用的考虑，通过在本构定律中包含各种不同的材料微结构特征和性质，人们已建立了多种自洽模型(Eshelby, 1961; Kröner, 1961; Eshelby, 1970; Thiem 等人, 1986; Molinari 等人, 1987; Canova, 1988; Lipinski and Berveiller, 1989; Lipinski 等人, 1992; Muller 等人, 1994a; Muller 等人, 1994b)。

Wagner (1991)、Royer (1991)、Leffers (1993) 和 Raabe (1997) 等人已经证明：自洽多晶模型对织构的预测结果，与薄饼泰勒模型给出的结果是非常一致的。

17.16 基于多晶体理论的局域取向梯度模拟

所谓晶粒，是指具有相同取向并在晶界处非连续变化的晶体区域。在多晶体中，所有晶粒的取向分布被称为结晶织构。然而，与这一基本定义不同，局域织构的测量结果表明：变形晶粒通常不具有一致的取向，而是表现出局域取向梯度(Baefner, 1978; Gottstein, 1984; Ananthan 等人, 1991; Boeslau and Raabe, 1994)。

在这一节将介绍和讨论用于形变微结构(即塑性形变过程中在晶粒尺度上产生的取向分布)预测的泰勒基模型。首先，我们要思考一个基本问题：为什么在多晶体中定义为相同取向的晶粒，在变形之后能表现出取向梯度。尽管在非变形多晶体中的晶粒已经含有

相当数目的位错，但在变形之前的每个晶粒内部只观测到很微小的取向梯度。这表明，在初始状态，仅存在少量具有几何重要性的位错 (Nye, 1953; Ashby, 1970)。显然，大多数位错是按照长程取向误差相互抵消的排列方式分布的。

然而，如果多晶体处于冷变形状态，将会逐渐出现局域取向梯度。所以，必定存在某些基本原因，使得在塑性变形过程中，在足够大的范围内能够产生和积累具有几何重要性的位错。

在本节讨论的模型中，假设可以找到满足应变相容性要求的主要理由，也就是假定局域取向的演变是近邻晶粒影响的结果。该模型旨在给出这一影响的上限值 (Raabe, 1994)。作为讨论问题的出发点，这里假定对目标晶粒两侧相对的近邻晶粒可以施加不同的应变速率约束条件。例如，可以认为其中一个近邻晶粒是“硬的”，而另一个近邻晶粒是“软的”。若把不同的应变速率约束施加于目标晶粒的各邻接处，则将导致不同的局域剪切速率，同时也将产生不同的局域自旋^①。

根据上述想法，可以计算出不同应变和不同（目标）晶粒初始取向条件下可能的取向梯度上限值。然而，就所计算的取向偏差而言，这个模型给不出该取向偏差在空间上的任何微观细节。通过对单个晶粒内部微织构的研究，将有利于深入了解多晶样品中晶粒取向相关性形变的本质，从而也能对初次再结晶的晶核形成有一个恰当而深刻的认识。

为了模拟计算局域取向偏差演化的上限值，可以把泰勒全约束和弛豫约束分别施加于相对的两个晶界，如图 17.9 所示。首先，假设与其中一个晶界相邻接的晶粒是非常硬的（即具有高泰勒因子），对这个晶粒区域，应用全约束 (FC) 泰勒模型进行模拟计算。计算结果给出的最终取向用 g_{FC} ($\Delta\epsilon$) 表示。其次，假设与另一个晶界相邻接的晶粒是软晶粒（有低泰勒因子），并利

① 如果局域取向偏差超过某一个特定值，将不再称其为取向梯度，而是称为晶粒分裂或变形带。

用 Sachs (FC-Sachs 组合模型) 或弛豫约束 (RC) 泰勒模型 (FC-RC 组合模型) 进行模拟计算, 其计算给出的取向用 $g_{RC}(\Delta\epsilon)$ 表示。

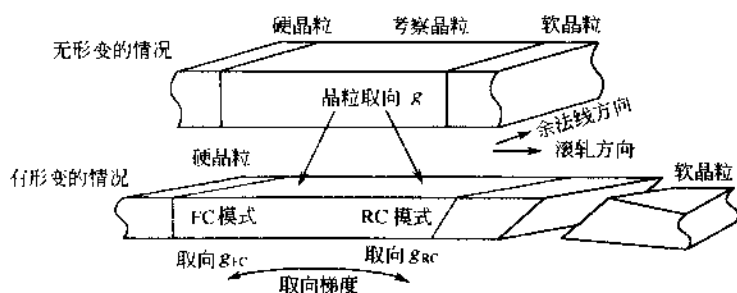


图 17.9 具有两个邻近晶粒的目标晶粒示意图

[表示在相对的两个晶界施加不同应变速率约束条件 (Raabe, 1992)]

从而, 由 $g_{FC}(\Delta\epsilon)$ 和 $g_{RC}(\Delta\epsilon)$ 给出的总取向偏差, 可以被看做是存在于目标晶粒内的取向梯度上限值。在这一简单方法中, 被施加有非均匀约束的这对近邻晶粒, 到底定位于轧制方向、余法线方向或法线方向, 并不是明确可区分的。

17.17 多晶体模型在材料科学中的应用

这一节将给出一些经典的和新近发表的参考文献, 这些文献集中讨论了多晶体模型在材料科学各相关领域中的应用。诚然, 下面表中所列不可能涵盖这一研究领域的全部文献, 但可以作为我们进一步了解和把握该领域研究态势的一个文献索引。与材料相关的多晶体模拟的应用越来越引人注目, 尤其在固体力学和结晶结构方面, 已经取得了很好的成果。

应用领域	参考文献
关于均匀化及多晶	Voigt (1910)
体模型的经典描述	Reuss (1930)
	Taylor (1938)

应用领域	参考文献
	Bishop and Hill (1951)
	Eshelby (1957)
	Kröner (1958a)
	Eshelby (1961)
	Hashin and Shtrikman (1962a)
	Hashin and Shtrikman (1962b)
用于多晶体的本构模型	Westergaard (1920)
	von Mises (1928)
	Hill (1950)
	Mendelson (1968)
	Rice (1971)
	Argon (1975)
	Gittus and Zarka (1986)
	Kocks (1987)
	Krausz and Krausz (1996)
	Stouffer and Dame (1996)
蠕变现象的多晶体模型化处理	Brown (1970)
	Hutchinson (1976)
	Weng (1982)
	Turner and Tomé (1993)
多晶体泰勒模拟	Chin and Mammel (1967)
	Dillamore, Smith, and Watson (1967)
	Dillamore, Butler, and Green (1968)
	Bunge (1970)
	Kocks (1970)
	Dillamore and Katoh (1974)
	van Houtte and Aernoudt (1975)
	Honneff and Mecking (1978)
	Gil Sevilliano, van Houtte, and Aernoudt (1980)
	Honneff and Mecking (1981)

应用领域

参考文献

- van Houtte (1981)
Kocks and Chandra (1982)
van Houtte (1982)
Kocks, Canova, and Jonas (1983)
Asaro and Needleman (1985)
van Houtte (1985)
Raphanel and van Houtte (1985)
von Schlippenbach, Emren, and Lücke (1986)
Emren, von Schlippenbach, and Lücke (1986)
Bacroix and Jonas (1988)
Hirsch and Lücke (1988b)
van Houtte (1988)
van Houtte, Mols, van Bael, and Aernoudt (1989)
Aernoudt, van Houtte, and Leffers (1993)
Raabe and Lücke (1993)
Kocks and Necker (1994)
Hölscher, Raabe, and Lücke (1994)
Raabe (1995e)
Raabe and Mao (1995)
Raabe (1996c)
Berveiller and Zaoui (1979)
Berveiller and Zaoui (1981)
Thiem, Berveiller, and Canova (1986)
Molinari, Canova, and Ahzi (1987)
Canova (1988)
Lipinski and Berveiller (1989)
Tomé, Lebensohn, and Kocks (1991)
Lipinski, Naddari, and Berveiller (1992)
Lebensohn and Tomé (1993a)
Lebensohn and Tomé (1993b)

多晶体塑性自洽方法

Lebensohn and Tomé (1994)

Muller, Lemoine, and Berveiller (1994a)

Muller, Lemoine, and Berveiller (1994b)

Turner, Tomé, and Woo (1994)

Molinari and Tóth (1994)

Tóth and Molinari (1994)

Tóth, Molinari, and Raabe (1997) P

17.18 多晶体模拟应用举例

17.18.1 钢的弹性常数模拟

这里首先介绍由 Klinkenberg、Raabe 和 Lücke (1992) 给出的一个例子, 如图 17.10 所示。他们在这个例子中根据弗赫特 (Voigt)、罗伊斯 (Reuss) 和希尔 (Hill) 模型, 描述了织构化多晶钢的全部弹性模量的演化特征。这个模拟结果清楚地表明, 结晶取向分布将对弹性性质产生很大的影响。

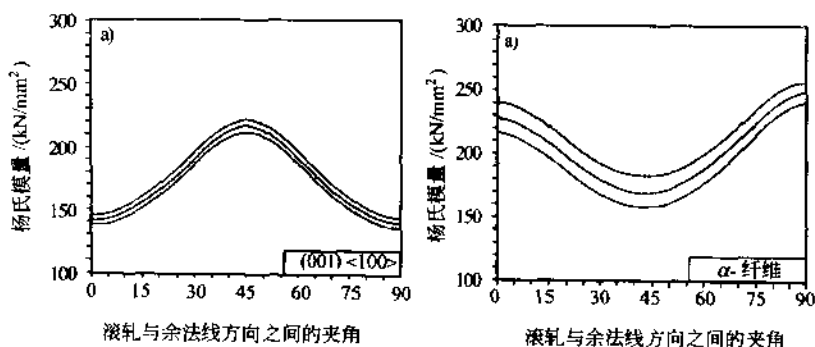


图 17.10 利用 Voigt-Reuss-Hill 模型对织构化多晶钢弹性模量行为特性的模拟结果 (Klinkenberg, Raabe, Lücke, 1992)

17.18.2 多晶体均匀化方法的比较

本节将介绍利用不同多晶体模型对织构进行模拟计算的比较 (Tóth 等人, 1997)。将所得模拟结果与 90% 冷轧铁-铬合金钢的实

验数据进行比较。

如图 17.11 所示, (a) 表示含有有限元法的自洽粘塑性模拟所得的 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 110 \rangle$ 极性图; (b) 为泰勒全约束粘塑性模拟给出的极性图; (c) 是采用泰勒弛豫约束薄饼模拟得到的极性图; (d) 为实验得到的织构图。可以看出, 利用粘塑性自洽多晶体模型和泰勒弛豫约束粘塑性模型所得到的织构预测与实验数据符合得较好。

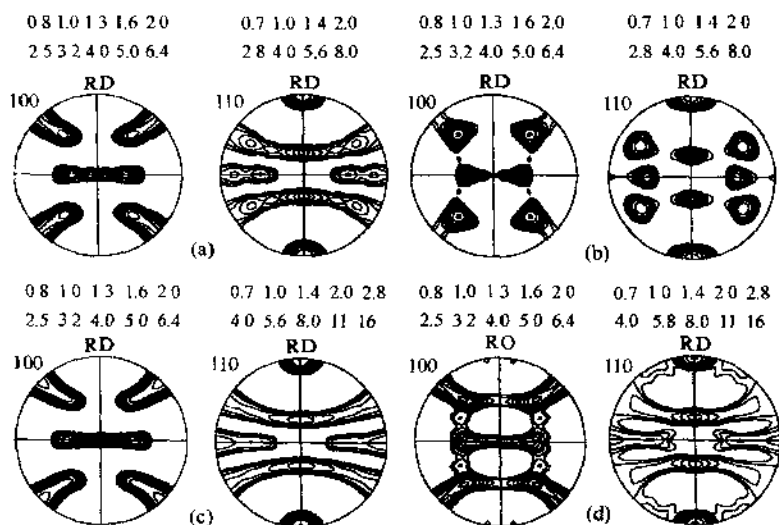


图 17.11 多晶体均匀化方法的比较

(a) 包含有限元法的自洽粘塑性模拟给出的 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 110 \rangle$ 极性图;

(b) 泰勒全约束粘塑性模拟; (c) 泰勒弛豫约束薄饼粘塑性模拟;

(d) 实验结果 (Tóth, Molinari and Raabe, 1997)

17.18.3 铁铝 (Fe-Al) 合金织构的模拟

这一节将介绍用泰勒模型对 B2/DO₃ 型有序多晶铁铝合金冷轧织构的模拟以及与实验数据的比较 (Raabe, 1996c)。在模拟时, 考虑了 $\{110\} \langle 111 \rangle$ 和 $\{112\} \langle 111 \rangle$ 滑移系统。这两个系统的临界解析剪切应力之比值 $\lambda = \tau_{\{110\} \langle 110 \rangle} / \tau_{\{112\} \langle 111 \rangle}$ 在 1 和 10 之间变

化。通过渐进地弛豫应力速率约束，考察了滚轧过程中晶粒形状的演变。

模拟结果表明， $\lambda=10$ （主要为 $\{112\}$ 系滑移面激活）的结果与 $\lambda=1$ （ $\{110\}$ 系和 $\{112\}$ 系滑移面同时激活）的结果相比而言，前者与实验结果符合得更好。图 17.12 给出 $\tau^{\{110\}<111>} = 10 \cdot \tau^{\{112\}<111>}$ 时的模拟组织与实验结果的比较。

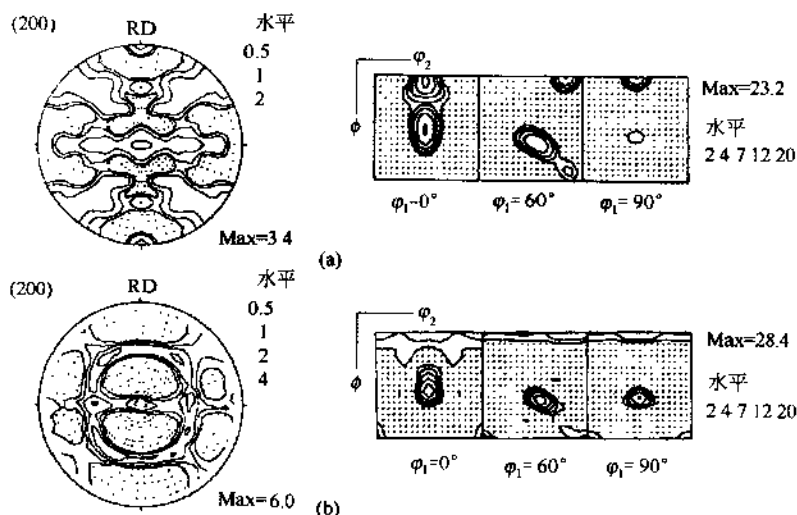


图 17.12 温轧有序铁-铝合金的组织 (80%)

(a) 模拟组织 [其中 $\{110\} \langle 111 \rangle$ 和 $\{112\} \langle 111 \rangle$ 滑移， $\tau^{\{110\}<111>} = 10 \cdot \tau^{\{112\}<111>}$ ，渐进应变速率弛豫]；

(b) 实验观测到的中心层组织

($T_{\text{roll}} = 800 \sim 830 \text{ K}$, Raabe, 1996)

17.18.4 有限元与组织模拟的组合

如图 17.13 表明，利用泰勒-有限元的组合模型，对低碳钢热轧组织中全厚度梯度分布的模拟结果与实验得到的相应组织在整个厚度上的梯度形貌是吻合的 (Beckers 等人, 1998)。模拟是采用速度梯度张量进行的。由有限元程序计算出速度梯度张量，将其作为泰勒模拟时的输入参量。有限元模拟考虑了表面摩擦因素的影响。

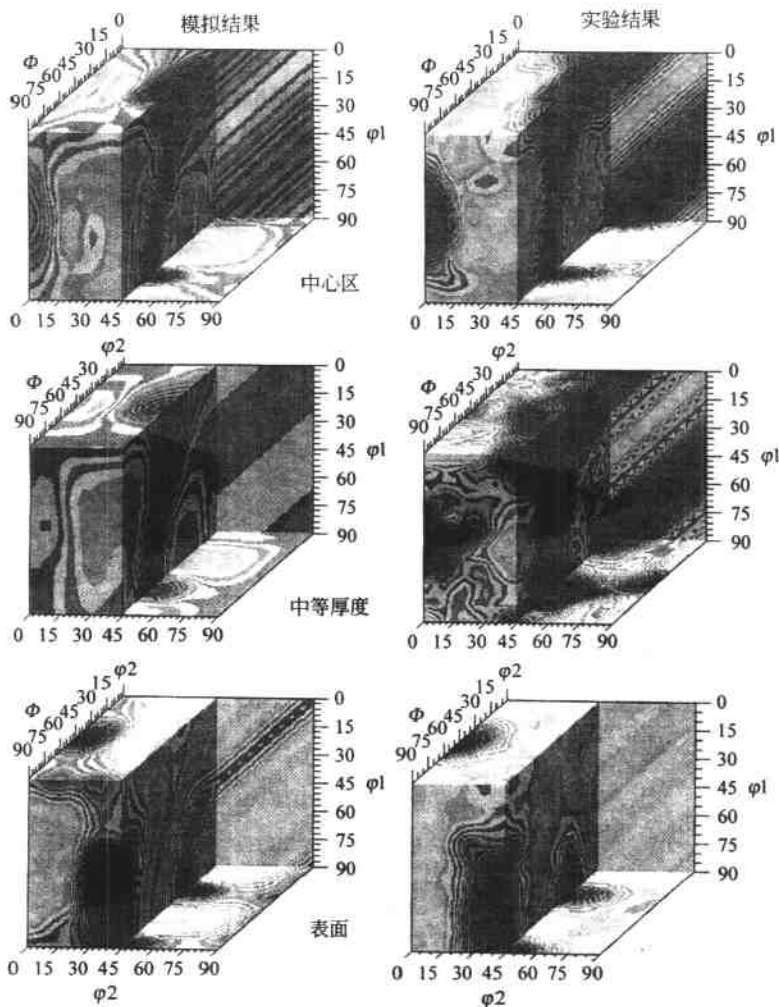


图 17.13 在低碳钢实验热轧组织和泰勒-有限元组合模拟预测组织中的全厚度梯度分布图
(Beckers, Sebald, Gottstein, 1998)

第 五 部 分

模型化与模拟的集成化

第十八章 基本原理

材料的热力学和动力学决定着材料性能。根据材料微结构的化学、温度及压强等参量的平均值，热力学具体确立了其微结构的演化总趋势。在微结构演化中，其晶格缺陷动力学的特点就是能够从许多可能的演化路径中选出实际的路径。可见，确定材料微结构实际演化路径的主要动力学就是晶格缺陷动力学。因此，在任何微结构模拟中自然要把微结构动力学放在特别突出的位置去考虑。

此外，与材料组成相联系的动力学细节依赖于所考虑的晶格缺陷和所描述的尺度。例如，在对热轧过程进行宏观有限元模拟时，通常不考虑与介观尺度上的转变现象或位错动力学相关的细节（见图 18.1）。然而，微结构模拟预测的“品质”依赖于所包含动力学的层次。就材料微结构的演化特征而言，它可由存在于从原子间距大小到样品尺寸范围内的晶格缺陷的产生、湮灭、转变以及积累效应来描述。也就是说，微结构演化可以在所有空间和时间的不同层次上同时存在（King 等人，1995；Bréchet and Kubin，1996；Gottstein，1996；Campbell 等人，1997；Cleveringa 等人，1997；Shenoy 等人，1998）。由于微结构演化的非线性特性，因而其中一项必不可少的工作就是确定哪些动力学细节对预测微结构是重要的，哪些又是可以忽略不计的。

基于这样一些经验，在进行微结构模拟时，一般是着眼于以下三方面的工作：第一，能进一步深化人们对在不同尺度上决定着微结构演化特性的物理原理的认识。可见，该项工作就是要确立在物理上合理的结构演化定律；第二，能够描述材料微结构与其性质之间的关系，这就意味着要确定出恰当的微结构状态方程；第三，能够针对实验上无法实现或人们未曾研究过的情况，通过模拟手段建立相应的微结构演化定律及其状态方程。其中最后一项工作对在工

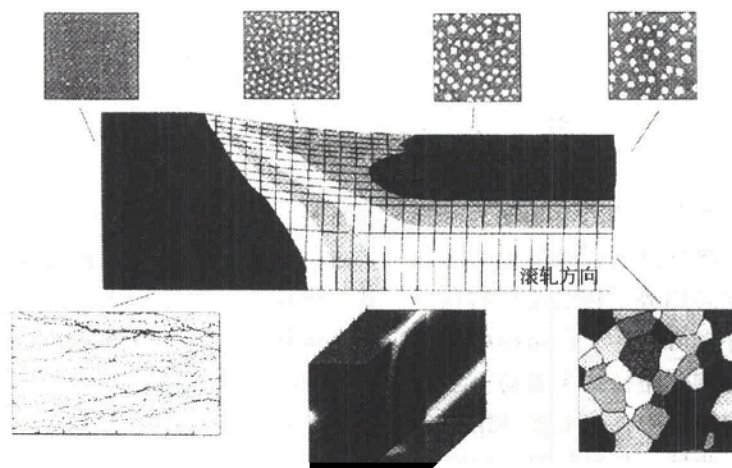


图 18.1 热轧过程的大尺度有限元模拟

(其中采用了介观和微观信息, 诸如晶粒生长、转变、催熟、结晶结构以及位错动力学)

业领域引入模拟方法尤其重要。

为达到这些目的, 针对所要求解的具体问题, 首要的是确定所考察的缺陷特征和所采用的尺度层次。如果所考虑的尺度范围较大, 一般要引入模型化与模拟集成化的概念 (Goppttstein, 1996)。这一概念是指: 通过计算机编码的耦合, 把不同模拟层次联系起来。这可以通过同步 (即同时直接) 集成或顺序集成方法来实现。同步集成是指, 在一个计算机实验中同时考虑相应的不同模拟层次; 而顺序集成是一种较为简单的方法, 它是通过一个适当参数, 以实现不同层次模拟之间的顺序转换。

关于不同尺度层次模拟的耦合与集成问题已在一些文献中进行了描述。例如: Ashby (1992) 定量讨论了材料模型化中的尺度耦合问题, 其中他研究了结构演化、多种相互作用过程、链锁过程和空间变化等复杂问题在四个不同层次上的耦合模拟; Bréchet 和 Kubin (1996) 对作为模拟标定参数的微结构特征长度、时间标度及临界驱动力进行了详细评述; Goryachev (1996) 讨论了在不同

模拟层次之间本守恒定律和流变定律 (flow laws) 的联系与衔接问题; Gottstein (1996) 和 Campbell (1997) 等人同时采用顺序集成和同步集成方法初步开展了航空航天材料的模拟。这一部分主要涉及的内容是: 介绍和评述在不同时间和空间尺度上对模型化与模拟进行同步及顺序集成的一些基本原理, 其目的在于确定微结构演化的特征尺度, 以及限制各种模型化与模拟方法的上限和下限。这些信息可作为一个平台, 以确定所进行的模拟应该是纳观、微观、介观或宏观, 也就是对所考察的晶格缺陷确定应该采用的处理方法到底是分别处理、集体处理或是采用平均连续体方法。而且, 由此还可以判断所选用的标度相关性模拟是否需要引入集成化方案。

第十九章 微结构模拟中的空间 和时间标度

表 1.1~表 1.3 和图 1.1~图 1.2 (见第一章) 给出了在工程材料中所遇到的主要空间和时间层次。按照这些不同的标度层次, 可以把分级的概念引入微结构模拟, 至少从时间和空间的角度来看是可以的。然而, 应当强调的是, 关于标度或层次的这种等级划分, 并不必然地代表着微结构与性能相关性的分级。比如说, 一个材料样品的强度和电导率受其中溶质原子的影响很大; 也就是说存在于微观至纳观尺度上的晶格缺陷在很大程度上决定着材料强度和电导率。与此相反, 存在于介观和宏观层次的缺陷 (例如表面、内界面), 对于宏观问题的研究来说, 其影响作用就变得比较小。

本章的内容涉及两个方面: 一是针对在计算材料学中采用的各种不同模型, 确定其在物理上相应的标度参数; 二是针对相应的模拟方法, 给出其应该施加的上限或下限约束条件 (参见表 19.1)。这些问题关系到计算机模拟的特性及其可靠性, 因为这些性质取决于时间和空间的离散化。

模拟的上限参数应涵盖所考察系统的所有重要特性。它们应该小到足以大幅度减少计算时间, 大到能够以统计方法获得微结构方面的物理性质。其后一点是指, 通过模拟应能提供足够充分的数据, 使所得结果具有一定的统计可靠性。通过模拟的下限参数, 应能够获取所考虑晶格缺陷的主要物理特征。

如果在模拟中所使用的最小长度标度和时间增量, 比物理上可接受的相应标度大得多, 则这时的模拟计算将会导致不正确的预测。从数学角度来讲, 这些最小特征长度和时间标度, 是与数值求解离散微分方程所采用的最大增量相联系的。然而, 如果所选择的模拟分辨率很高, 则就没必要降低计算性能。标度参数上限与下限

的差别,规定着模拟所覆盖的时间和空间范围,其差别至少应在 1~2 个数量级。这个值应允许涵盖一个微结构层次,亦即在原子层次的微结构模拟应能提供一些关于晶格缺陷层次(例如位错、晶界)的相关信息;在晶格缺陷层次上的模拟计算应能给出晶粒层次上相关特性的预测(例如二级应力、粒子分布);在晶粒层次上的模拟应能提供样品尺度层次上的可靠结果。

关于纳观-微观层次、微观-介观层次、介观-宏观层次的主要空间标度参数和一些上限、下限已列于表 19.1。

表 19.1 在纳观、微观、介观及宏观层次上的特征标定长度

长度标度 [m]	物理起源 (上限)	物理起源 (下限)	模 拟 方 法
$10^0 \sim 10^{-3}$	外加载荷	横截面减少量,临界区域	有限元法,有限差分法
$10^0 \sim 10^{-7}$	外加载荷	晶粒尺寸,元胞位错尺寸,裂纹尺寸,粒子尺寸	微结构高级有限元模型(微结构力学)
$10^0 \sim 10^{-7}$	外加载荷	晶粒形状	Taylor-Bishop-Hill 模型
$10^0 \sim 10^{-8}$	外加载荷	晶粒形状,内含物形状,元胞尺寸	自治模型
$10^0 \sim 10^{-9}$	系统尺寸	原子	逾渗模型
$10^0 \sim 10^{-9}$	系统尺寸	原子团簇	元胞自动机(确定性或概率性)
$10^{-3} \sim 10^{-7}$	晶粒集团	位错元胞尺寸,微带	晶界动力学,拓扑网格模型,顶点模型
$10^{-4} \sim 10^{-9}$	晶粒集团	伯格矢,湮灭距离	位错动力学
$10^{-11} \sim 10^{-9}$	晶粒集团	原子团簇	连续体场动力学理论
$10^{-3} \sim 10^{-9}$	晶粒集团	结构界面单元,原子团簇	波茨模型
$10^{-5} \sim 10^{-9}$	晶粒	伯格矢,湮灭距离	位错段动力学
$10^{-11} \sim 10^{-9}$	晶粒	原子团簇	微观场动力学理论
$10^{-7} \sim 10^{-10}$	系统尺寸	原子团簇	集团变分方法(亦称团簇变分法)

数学模型化及科学计算类:

J. Von Neumann *Collected Works of J. von Neumann* 1963
Pergamon Press

I. G. Andrews, R. R. McLone *Mathematical Modeling*
1976 Butterworths

E. A. Bender *An Introduction to Mathematical Modeling*
1978 John Wiley & Sons

C. L. Dym and E. S. Ivey *Principles of Mathematical Modeling* 1980 Academic Press

X. J. R. Avula, R. E. Kalman, A. I. Liapis, E. Y. Rodin *Mathematical Modeling in science and Technology* 1983
Pergamon Press

H. P. Williams *Model Building in Mathematical Programming* 1985 John Wiley & Sons

S. E. Koonin *Computational Physics* 1986 The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc.

J. M. Smith *Mathematical Modeling and Digital Simulation for Engineers and Scientists* 1987 John Wiley & Sons

F. Neelamkavil *Computer Simulation and Modeling* 1987
John Wiley & Sons

W. Chemey and D. Kincaid *Numerical Mathematics and Computing* 1994 Brooks/Cole Publishing Company

N. Bellomo, L. Preziosi *Modeling Mathematical Methods and Scientific Computation* 1995 CRC Press

蒙特卡罗及分子动力学:

J. M. Hammersley, D. C. Handscomb *Monte Carlo Methods* 1964 Methuen's and Co. /John Wiley & Sons

L. M. Torrens *Interatomic Potentials* 1972 Academic Press
W. Bruns, I. Motoc, K. O'Driscoll *Monte Carlo Applica-*

附 录

附录 A 阅 读 材 料

综述类:

R. J. Arsenault, J. R. Beeler, J. A. Simmons *Computer Simulation for Materials Applications* 1976 National Bureau of Standards

T. Ericson *Computers in Materials Technology* 1981 Pergamon Press

R. J. Arsenault, J. R. Beeler, D. M. Esterling *Computer Simulation in Materials Science* 1986 ASM International

J. E. Mark, M. E. Glicksman, S. P. Marsh *Computational Methods in Materials Science* 1992 MRS

J. Q. Broughton, P. Bristowe, J. Newsam *Materials theory and Modeling* 1993 MRS

H. O. Kirchner, L. P. Kubin, V. Pontikis *Proceedings of NATO ASI on Computer Simulation in Materials Science, Nano/Meso/Macroscopic Space and Time Scales* 1996 NATO Advanced Science Institutes Series

P. Klimanek and W. Pantleon *Simulationstechniken in der Materialwissenschaft* (in German) 1996 Technische Universität Freiberg

D. Raabe *Microstructure Simulation in Materials Science* 1997 DGM

R. LeSar and D. Clarke *Computer Simulation: A Textbook for Materials Scientists and Engineers* (in preparation) 1998

续表

长度标度 [m]	物理起源 (上限)	物理起源 (下限)	模 拟 方 法
$10^{-7} \sim 10^{-10}$	系统尺寸	原子团簇	分子场近似方法
$10^{-7} \sim 10^{-10}$	系统尺寸	原子	Metropolis 蒙特卡罗
$10^{-6} \sim 10^{-10}$	元胞尺寸	原子	分子动力学 (对势、嵌入原子势)
$10^{-8} \sim 10^{-12}$	原子团簇	离子, 电子	从头计算分子动力学 (紧束缚势, 局域密度泛函理论)

通常, 上限和下限的差决定了微结构模拟所需要的存储量和运行能力。例如, 在有限元模拟中所使用的元素数直接决定了系统劲度矩阵的阶。上限参数是由晶粒尺寸或一些类似的值诸如粒子间距、相间间距的大小来确定的。一般而言, 这个上限参数决定了微观-介观模拟的范围。在这一体系下的计算, 通常可以覆盖基本晶格缺陷 (或晶格缺陷系综) 与晶粒尺寸之间的尺度范围。如果样品足够地小 (至少在一个或两个维度上如此, 比如箔、线样品), 微观-介观模拟甚至可以给出在样品层次上的预测。位错动力学是一种与分子动力学相联系的模拟技术, 它与原子论模型化的主要差别在于: 对空间和时间采用了较粗糙的离散化; 没有像在分子动力学方法中那样利用德拜频率和原子间距进行内禀标度, 而是采用原子迁移频率, 以及取值在伯格矢量与最小位错间距之间的某些空间线度进行标度。与分子动力学不同, 位错动力学能够覆盖微观和介观体系的尺度范围。

tions in Polymer Science 1981 Springer Verlag

R. W. Hockney, J. W. Eastwood *Computer Simulation using Particles* 1981 McGraw-Hill

K. Binder *Applications of the Monhod in Statistical Physics* 1984 Springer-Verlag

D. W. Heermann *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics* 1986 Springer-Verlag

W. G. Hoover *Molecular Dynamics* 1986 Springer-Verlag

K. Binder, D. Stauffer *A Simple Introduction to Monte Carlo Simulation* 1987 Spring-Verlag

G. Ciccotti, D. Frenkel, I. R. McDonald *Simulation of Liquids and Solids-Molecular Dynamics and Monte Carlo Methods in Statistical Mechanics* 1987 North-Holland

M. P. Allen, D. J. Tildesley *Computer Simulation of Liquids* 1989 Clarendon Press

M. Meyer, V. Pontikis *Proceedings of NATO ASI on Computer Simulation in Materials Science, Interatomic Potentials, Simulation Techniques and Applications* 1989 Kluwer Academic Publishers and NATO Science Division

J. Tersoff, D. Vanderbilt, V. Vitek *Atomic Scale Calculations in Materials Science* 1989 MRS

V. Vitek, D. J. Srolovitz *Atomistic Simulation of Materials; Beyond Pair Potentials* 1989 Plenum Press

M. P. Allen, D. J. Tildesley *Proceedings of NATO ASI on Computer Simulation in Chemical Physics* 1992 Kluwer Academic Publishers/NATO Science Division

D. Wolf, S. Yip *Materials Interfaces* 1992 Chapman and Hall

A. F. Voter *Interatomic Potentials for Atomistic Simulations* 1996 MRS Bulletin

元胞自动机:

S. Wolfram *Theory and Applications of Cellular Automata*
1986 World Scientific Publishing

微结构及转变现象的模拟:

L. Kaufman, H. Bernstein *Computer Calculation of Phase Diagrams* 1970 Academic Press

H. E. Stanley *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena* 1971 Clarendon Press

M. F. Ashby, R. Bullough, C. S. Hartley, J. P. Hirth
Dislocation Modeling of Physical Systems 1980 Pergamon Press

A. G. Khachaturyan *Theory of Structural Transformations in Solids* 1983 John Wiley & Sons

L. H. Bennett *Computer Modeling of Phase Diagrams* 1986
The Metallurgical Society of AIME

D. J. Srolovitz *Computer Simulation of Microstructural Evolution* 1986 The Metallurgical Society of AIME

L. P. Kubin, G. Martin *Non-Linear Phenomena in Materials Science* I, II 1988, 1992 Trans Tech Publication

M. P. Anderson, A. D. Rollett *Simulation and Theory of Evolving Microstructures* 1990 TMS Publication

F. J. Humphreys, M. Hatherly *Recrystallization and Related Annealing Phenomena* 1995 Pergamon Press

工业领域里的模型化问题:

R. S. Andersen, F. R. de Hoog *The Application of Mathematics in Industry* 1976 Butterworths

P. R. Sahm, P. N. Hansen *Numerical Simulation and Modeling of Casting and Solidification Processes for Foundry and Cast-House* 1984 International Commercial Foundry Association, New York

M. Predeleanu *Computational Techniques for the Prediction*

of Materials Processes and Defects 1987 Elsevier Science

J. Szekely, W. E. Wahnsiedler *Mathematical Modeling Strategies in Materials Processing* 1988 John Wiley & Sons

J. L. Chenot, E. Onate *Modeling of Metal Forming Processes* 1988 Kluwer

J. W. Evans, J. Brinacombe *Mathematical and Physical Modeling of Metals Processing* 1989 John Wiley & Sons

S. Yue *Proceedings of the International symposium on Mathematical Modeling of Hot Rolling of Steel* 1990 TMS

J. H. Beynon, P. Ingham, H. Teichert, K. Waterson *Proceedings of the First and Second International Conference on Modeling of Metal Rolling Processes* 1993, 1996 The Institute of Materials

R. Tomellini *Proceedings of an ECSC Workshop on Modeling of Steel Microstructural Evolution during Thermomechanical Treatment* 1997 European Commission

微结构力学及织构:

J. Gittus, J. Zarka *Modeling Small Deformations of Polycrystals* 1986 Elsevier Applied Science

T. Mura *Micromechanics of defects in solids* 1987 Martinus Nijhoff Publishers

P. Hartley, I. Pillinger, C. E. N. Sturgess *Modeling of Material Deformation Processes* 1992 Springer Verlag

S. Schmauder, D. Weichert, D. Raabe, A. Cornec *Proceedings 3rd-6th International Workshops on the computational Modeling of the Mechanical Behaviour of Materials* 1994, 1996, 1996, 1997 Elsevier Science

S. Nemat-Nasser, M. Hori *Microechnanics: Overall Properties of Heterogeneous Materials* 1993 North-Holland

D. Raabe, H. J. Bunge *Proceedings of the Symposium Com-*

puter Simulation and Modeling in Texture Research 1997 Gordon and Breach Science

有限元和有限差分方法:

G. E. Forsythe, W. R. Wasow Finite Difference Methods for Partial differential Equations 1960 John Wiley & sons

M. J. O. Carroll, A. W. Bush, M. Cross, R. D. Gibson, T. S. Wilkinson Modeling and Simulation in Practice 1980 Emjoc Press

O. C. Zienkiewicz and K. Morgan Finite Elements and Approximation 1983 John Wiley & sons

O. C. Zienkiewicz, R. L. Taylor The Finite Element Method, 4th Edition, Vols. 1, 2 1989, 1991 McGraw-Hill

A. Curnier Computational Methods in Solid Mechanics 1994 Kluwer

S. S. Rao The Finite Element Method in Engineering 1989 Pergamon Press

G. W. Rowe, C. E. N. Sturgess, P. Hartley, and I. Pillinger Finite Element Plasticity and Metal Forming Analysis 1991 Cambridge University Press

材料模型化与模拟方面的学术期刊:

Modeling and Simulation in Materials Science and Engineering, Institute of Physics

Computational Materials Science, Elsevier

Computers and Structures, Pergamon Press

Computers in Physics, American Institute of Physics,

Simulation and Computation, M. Dekker

Molecular Simulation, Gordon and Breach

附录 B 计算机的分类

就所涉及的计算材料学而言, 可以从计算速度、信息存储、基

本设施、技术可靠性以及投资费用诸方面评价计算机技术的发展程度。

计算机性能主要取决于三个因素，亦即：计算机元器件（例如热离子管或补偿型场效应晶体管）的物理特性；计算机芯片设计（比如处理器是采用复杂指令系统还是简化指令系统）；以及计算机的体系结构（比如冯·诺伊曼结构或整体并行结构）。计算机的运行速度，可以以每秒钟的浮点运算次数（FLOP/s）[●] 为单位进行测量。这个速度值只能作为关于处理器数字性能的一种量度，而存储-处理系统的平均速度可由每秒百万次指令（MIPS）或单位指令的循环次数（CPI）来很好地表述（Kaster, 1978）。

然而，要评价在某个具体计算机上的模拟数码的性能，仅有 FLOP/s 或 MIPS 数值还是不够的，因为这些量并未涉及更深一层的极限因素，诸如高速缓冲存储器的速度、总线读写速度以及存储交换速度等。就分析综合要求来讲，对于某个具体的应用，基准程序测试是评价系统性能更为适合的方法。所谓基准程序测试，是指在考虑不同硬件设施（系统程序）组合操作时，检测计算机特性[如数字处理能力（CPU 基准程序[●]）或综合性能]的基本步骤与过程。

从技术角度看，芯片性能取决于构成芯片的主要元素的排列分布及其质量。这些构成元素是指元件、门和布线。典型的元件就是晶体管和电容器。门具有函数处理的功能，平均而言，门一般是由 3~4 个元件组成。线是把一个一个的门方块连接起来。按照门集成技术的不同类型，现在有两种典型的集成电路（IC）设计方案：第一种就是互补式金属氧化物半导体（CMOS），另一种被称为发射极耦合逻辑（ECL）。

从物理上讲，处理芯片的性能取决于门脉冲延迟，或更确切地说，它取决于脉冲信号在两个顺序相邻门之间的速度。早期的热离

● 使用的更大的单位还有 MFLOP/s, GFLOP/s, TFLOP/s。

● CPU = Central Processor Unit 即中央处理器。

子管（约在 1950 年）达到的开关时间为 $1\mu\text{s}$ ，而第一个锗（Ge）基晶体管的开关时间只有 $0.3\mu\text{s}$ （约在 1960 年发现）。大约在 1965 年，第一个集成电路（IC）的开关时间已达到 10ns 。在这方面的发展速度很快，现代甚大规模集成电路（VLSI）和超大规模集成电路（ULSI）的芯片已经实现的开关时间小于 1ns （参见表 B.1）。很显然，提高集成度，亦即减小晶体管尺寸将会进一步降低这一个值（例如吉规模集成，GSI）（Tietze and Schenk, 1980; Sige, 1981）。对半导体晶体管来说，当源极-漏极几何尺度达到单原子层的水平时，大规模集成的这一构造规则将自然地受到限制。

然而，开关速度不仅受到门间距的限制，而且也受到电子和空穴平均自由程的制约。可以通过砷化镓（GaAs）或砷铝化镓（GaAlAs）代替硅（Si）来增加这些载流子的平均自由程（Seeger, 1982）。这一想法可由金属半导体场效应晶体管（MESFETs）代替普通的金属氧化物场效应晶体管（MOSFETs）和补式金属氧化物场效应晶体管（CMOSFETs）来实现。

表 B.1 发展中的集成电路技术

时 间	集成水平	晶体管数目	等价的门数	典型功能或系统
1950 年	SSI	1~40	1~10	单回路
20 世纪 60 年代后期	MSI	40~400	10~100	功能网络
20 世纪 70 年代后期	LSI	40~4500	100~1000	手提式计算机
20 世纪 80 年代中期	VLSI	4500~300000	1000~8000	微处理器
现在	ULSI	>300000	>80000	单片计算机

注：SSI—小规模集成电路；MSI—中规模集成电路；VLSI—甚大规模集成电路；ULSI—超大规模集成电路。

理论上讲，即使超过了由载流子平均自由程预先确定的标度限制，晶体管的开关速度也能进一步提高。当电子平均自由程为其隧道长度量级时可以实现这一想法。当电子无非弹性散射地穿过隧道时，该电子就被称为弹道电子（ballistic electron）。载流子的弹道速度比其漂移速度要大得多。因而，若要进一步的显著改进晶体管

的性能,可以利用量子力学效应(Tietze and Schenk, 1980; Size, 1981; Seeger, 1982)。由于在这些不同技术、工艺方面的进步,近年来处理器速度是以指数形式增加的。通常,每隔5年,其最高能达到的速度(以FLOP/s计量)将提高一个数量级。

除了这些物理因素之外,芯片速度还将受其体系结构的影响。大约自1985年以来,设计作为简化指令集计算机(RISCs)上使用的VLSI和ULSI处理器在逐年增加,而用于常规复杂指令集计算机(CISCs)的处理器日益受到挑战。RISCs比CISCs的指令数目少。然而,由于内存储次数的增加(即成少了存储存取所需要的容量)以及硬件流水线的有效使用,在某种程度上掩盖了在现代处理器体系结构中存在的这一固有缺点(Martin, 1994)。而且,传统的大规模集成芯片概念已逐渐地由特定用途的集成电路(ASICs)所代替。同时,近二十年来,购买、运行及安装计算机的费用也在大幅度的降低。这一发展主要是由于晶体管技术已从双极型转变到硅基MOSFET、CMOSFET和晶体管大规模集成型,以及这些元器件的大批量生产。今天,MOSFET和双金属CMOS-TET芯片的生产已发展到多达50道工序,可以使用多于10个活性保护层。然而,其价格却比双极型元件还便宜,双极型元件在大电流密度应用方面受到了限制。若以浮点运算次数来表示,自1955年来,计算机运算费用下降了约 10^6 倍。

在1946年,冯·诺伊曼提出了作为计算通用方法的基本理论体系结构。这一想法首先是在所谓Princeton计算机上实现的(Flynn, 1972; Martin, 1994)。这种冯·诺伊曼计算机由5个组成部分构成,并依此建立起逻辑的及空间的子区域。这些子区分别为计算机的存储单元、算术逻辑单元、控制单元、输入输出单元和通信网络单元(亦即系统总线)。

存储单元用于储存程序数码和数据。它含有一个用于记录数据和地址的寄存器。这个存储单元可以被分成若干个存储元胞,每个元胞具有 w 比特的宽度。使用存储单元之后,可容许每项科学计算用相应的固定程序来代表,并可以由外部输入。算术逻辑单元用

于完成算术、逻辑和移位运算。为了实现这一功能，需要一个累加器、一个组合逻辑部件以及至少一个寄存器（乘法寄存器）。控制单元包含一个指令寄存器、一个计数器、一个译码器以及一个指令运行控制器。采用输入输出单元可以与外部数据源进行数据交换和程序交换。系统总线是上述各部分之间的通信网络单元，它可以传输大小为 w 比特的数据包。直到现在，冯·诺伊曼体系的基本结构仍是许多计算机体系中最有代表性的一个。然而，为进一步获得更大的计算机能力，除了上述想法之外，人们还引入了其他具有竞争力的一些计算机体系结构，诸如在多处理器计算机上有望实现的体系结构就具有良好的发展潜力。

根据 Flynn (1966) 的方案，按照计算机各自的指令和数据流的结构，可将计算机分为四个类型，亦即：单指令流-单数据流 (SISD)；单指令流-多数据流 (SIMD)；多指令流-单数据流 (MISD)，以及多指令流-多数据流 (MIMD) 体系（参见表 B. 2）。

表 B. 2 由 Flynn 给出的计算机分类表

类型	指令流-数据流	例 子
SISD	单指令流-单数据流	冯·诺伊曼体系，例如个人计算机
SIMD	单指令流-多数据流	流水线体系，例如矢量计算机
MISD	多指令流-单数据流	无实际意义
MIMD	多指令流-多数据流	多处理器体系，例如并行计算机

在这四种类型中，SISD 代表了传统的冯·诺伊曼体系，在 SISD 计算中，利用一个特定的信息单元，在每一个时间步只能完成一个指令。为运行程序，由控制单元产生一个单指令流，并通过算术逻辑单元逐步执行指令。所需要的数据及计算结果将在中央存储单元和单一算术逻辑单元之间进行交换。那些带有处理器型号为 8088、i286、i386、i486、VAX11/780 和 IBM360/91 的个人计算机，都是 SISD 体系的典型例子。

对于理想的 SIMD 计算机，在每个时间步中，每条指令要涉及

多数据的处理。在运行一个程序时，由单一控制单元同时并行地在不同的处理单元产生一个单指令流。不要把这一方法同并行计算混淆。在并行计算中，不同算术逻辑单元可以完全独立地利用不同数据和不同指令进行工作。在不同处理单元中分配到每条指令的相关信息并行分布，被称为指令广播。矢量计算机通常归属于 SIMD 体系。然而，流水线技术并不代表真正单纯的 SIMD 思想，因为数据是由单处理单元顺序进行处理的。ILLIAC IV 场计算机和 Good-year STARAN 计算机是 SIMD 体系的典型代表。S6000 和大多数 RISC 工作站都包涵大规模流水线体系。MISD 是一个没有实际价值的理论概念，在 Flynn 分类方案中，只是基于概念对称的考虑才把 MISD 包含其中的。

MIMD 计算机被称为并行计算机或多处理器计算机，其中每个处理器代表一个组元且具有自己的控制单元和处理单元。这些组元，尤其作为 MIMD 计算机的处理器，它们之间是相互连接的。这就是说，每个 MIMD 计算机中会有众多的处理器。这些处理器可利用各个数据流独立地执行各个指令流。MIMD 计算机是沿着两个主要方向发展起来的：第一种类型就是所有处理器共用同一个存储单元，这样的体系被称为共享存储器 MIMD；第二类是指存储器并不是全局均可存取的，但它分布于处理器中间。这种方法因而被称为分布式存储器 MIMD。上述 MIMD 计算机的后一种类型通常被叫做大规模并行处理器 (NPP) 计算机。诸如 C98、T3D 和 J916 型 Cary 计算机，IBM/SP2，英特尔 XP/Si40，日产 VPP500 (Fujiitsu)，GC/192 和 GC/128 型 (Parsitec) 计算机，都是 MIMD 计算机的典型代表。其中，日本国家航空航天实验室 (JNAL) 的 Fujiitsu Vpp500 计算机配备有 140 个分离式处理器以及分布式存储器，据称它是目前 (1997 年) 运行最快的计算机，可以达到的速度为 170GFLOP/s。根据现在 (指 1997 年) 的技术发展情况，有人预测到 2000 年将会出现速度为 1TFLOP/s 的 MMP 计算机。上述讨论的由 Flynn 在 1966 年给出的分类方案，后来又由 Shore (1973) 提出细分六个不同的类型。

附录 C 高级经验性方法

C.1 人工神经网络

现代人工神经网络是适合用计算机程序的形式进行描述处理的系统。其计算机程序一般是基于对并行结构或大规模集成电路建立相应的非线性数学模型。然而，基本神经网络结构并不必然地需要大规模并行体系，但仍然可以通过计算机程序进行模拟。

人工神经网络的主要哲学基础就是它们具有通过范例进行学习的能力，或者更技术地说，它们可以系统地改进输入数据且能反映到输出数据上 (Rumelhart and McClelland, 1986; Ritter 等人, 1991; Schmitt, 1991a; Nauck 等人, 1994; Wassermann, 1994; Mukherjee 等人, 1995; Schmitt, 1995)。

人工神经网络是通过模仿人类大脑的神经生理学得来的。我们知道，人的大脑主要包括遗传密码、形态结构、互连神经网络 (Peschgrebel, 1990)；平均而言，人的大脑含有 10^{11} 个神经元，同时还有 10^{15} 个“连接线”把这些神经元相互连接起来 (如图 C.1 所示)。

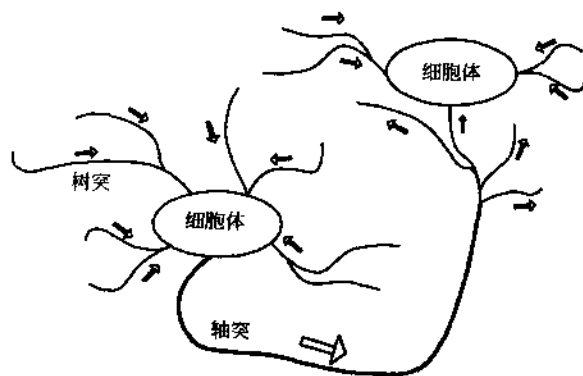


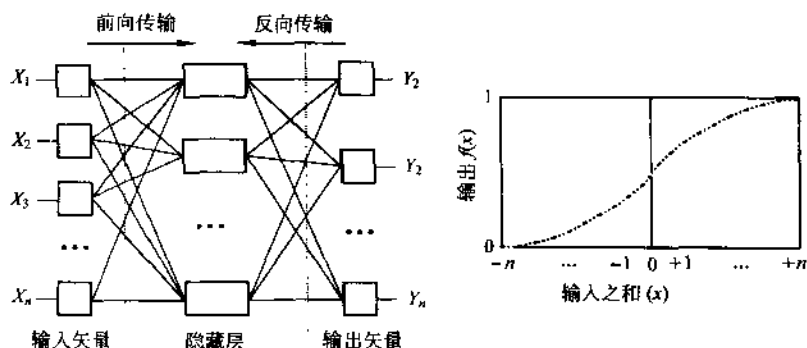
图 C.1 两个生物神经元的示意图

(其中箭头表示电化学信号的传输方向)

生物神经元有两种类型的连接线，亦即轴突 (axons) 和树突

(dendrites)。一般来说，轴突比树突要长要粗。树突是把其他神经元的电学信号传到它们所归属的那个神经元；轴突是把其所归属神经元的信号传送到其他各神经元。它们可以局域在邻接神经元附近，也可以延伸到距发射神经元非常远的地方。因而，轴突所具有的长度可以在微米到米之间变化。

在人工神经网络中，通过经验进行学习的基本数学原理相应于一个非线性过程；由这个非线性过程，可以利用一个所谓权重的自由参数把输入矢量转换为输出矢量。学习过程可通过把正确的标准结构或数据与由分析叠代方法得到的改进型试验数据结果进行比较而完成。根据输出数据与标准数据之间的差别，逐步调整神经元之间的权重函数（参见图 C.2 和图 C.3）。



C.2 多层感知器神经网络基本结构示意图

W. S. McCulloch 和 W. H. Pitts 在 1943 年提出了将神经元作为系统基本逻辑单元的设想，并开展了相关研究；人工神经网络就是在他们这一开创性工作的基础上发展起来的。在本质上，所有神经网络是根据信息在生物神经元之间传输的基本原理进行设计的。为了实现人工神经网络的信息传输功能，要把大量输入数据携带的有关信息互连起来，并将这些信息以恰当的形式转换为输出数据集。

第一个神经网络系统是以单神经元结构为基础建立起来的，这

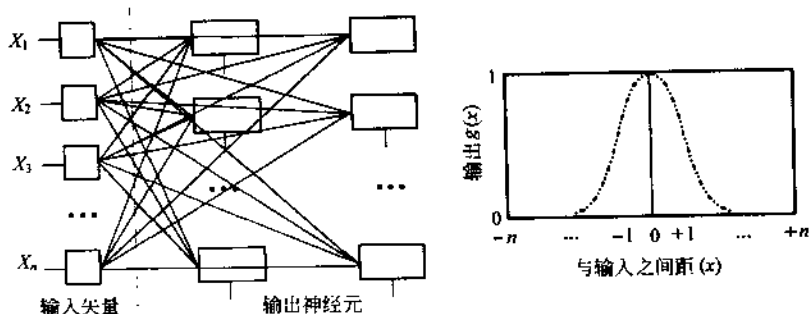


图 C.3 自组织图基本结构示意图

[科霍南 (Kohonen) 网]

些早期的努力体现在 F. Rosenblatt and B. Widrow 的工作中，人们把这个神经网络叫做自适应线性元件，并且已能在不考虑指向时识别各个字母。目前，通常把人工神经网络的现代方法大致分为三类，亦即多层前馈网 (multilayer feedforward nets)、自组织图 (self-organizing maps) 和学习矢量量化 (learning vector quantizers)。

多层感知器型网络属于多层前馈网这一类，它由一个或多个前向连通神经层组成。输入层一般是不连接的。在输入与输出之间的那些层并不是直接可存取的，因而被称为隐藏层 (hidden layers)。在图 C.2 中，给出了一个多层感知器神经网络的典型例子，以及相应的 S 形权重函数。多层感知器的指导式训练，是在考虑到实际输出结果与期望结果之间的求和均方差的情况下，由反向传播算法执行。

自组织图一般是由输出神经元的一维或二维排列来表示的，通过采用所谓测距法定量给出输入与输出矢量的差，从而计算出自组织图中神经元的活性。这些神经元的权重函数通常为钟形 (bell-shaped)。学习过程就是确定输入与输出之间具有最小差异的神经元的过程，在这一过程中要相应地调整邻近神经元的权重函数。因此，自组织神经网络将产生权重相似的神经元的拓扑团簇 (参见图 C.3)。

C.2 模糊集合理论

以简化、明确为特征的科学思想，通常可以对所考虑的问题给出确定性的表述。在具有确定边界条件和初值条件的情况下，一般可通过数值方法或解析方法得到问题的解。这就是说，由科学计算所获得的答案是以量化的形式给出的；如果从布尔代数的角度去考虑，其答案可能会有另两种方式，亦即对的或错的。由这些思想不难想见，问题的解对所建立的模型非常敏感，尤其这些模型是通过态变量、状态方程、演化方程、自变量以及边、初值条件定量建立的时候。从而，所得到的解将能够在所构造的标准模型框架下获得相应的解释。

然而，由每天对实际情况观察的经验表明，有三个主要问题使得要把实际事件转换为常规的标准科学模型是困难的。首先，实际情况在本质上常常不是准确、完全确定的，至少在唯象上人们的总体感觉是这样的。第二，实际系统都是高度复杂的。也就是说，要对实际情况进行全面确定性描述，通常需要大量的自变量和因变量以及详细的边界条件和初始数据。例如，在对实际系统进行模型化的时候，其中一个主要手段就是假定这些变量存在着特定的关系，而不是采用所有变量的数据。另外，还存在着大量对模型来说是可行的输入数据，而实际上是不可接受的。第三，在建立模型的初级阶段，严格的标准化“语言”与实际“语言”之间存在着差异。因此，当把人们的想法转换标准数学模型时，由于在“句法”和“语义符号”方面存在的不同和差异，必将产生诸多不切实际的问题。

就好像“模糊”这个名字所暗示的那样，模糊集合定义了描述程度递进思想的理论（Zadeh, 1958; Zadeh 等人, 1974; Zadeh, 1978; Zimmermann, 1978; Nauck 等人, 1994; Bothe, 1995）。在这个理论中，既不采用经典概率的概念，也不采用二元逻辑的概念，而使用“度”的概念。换句话说，在模糊逻辑中，任何方面都是“弹性”的而不是“硬”的^①。

① 这里“弹性 (elastic)”和“硬 (stiff)”是在比喻意义上使用的词。

下面, 我们较详细地评述模糊集合的一些基本定义。在含有不同对象的经典集合 $\langle C \rangle$ 中, 对于每个元素 $c_i \in \langle C \rangle$, 可以明确指出它是否属于 $\langle C \rangle$ 的子集 $\langle A \rangle$: 如果属于, 则记为 $c_i \in \langle A \rangle \subseteq \langle C \rangle$; 若不属于, 则记为 $c_i \notin \langle A \rangle \subseteq \langle C \rangle$ 。关于对象元素的这种决定方法, 采用了所谓二分法, 即以“对”或“错”回答相应的问题。在经典集合中, 可用枚举法表示属于某个特定集合 $\langle A \rangle$ 的各个元素, 即:

$$c_1, c_2, \dots, c_n \in \langle A \rangle \quad (C.1)$$

也可以用描述法表达为:

$$c_i = x_i^2, x_i \in \langle X \rangle, c_i \in \langle A \rangle \quad (C.2)$$

同时, 还要赋予相应的边界条件, 例如

$$\langle A \rangle = \{c \mid c \leq N\}, N = \text{常数} \quad (C.3)$$

或者通过 δ 型特征方程给出。 δ 型方程规定: 若对象属于这个集合, 布尔变量 $b=1$; 如果不属于, 则布尔变量 $b=0$ 。

与上述经典集合不同, 在模糊集合中, 可以用非布尔变量的形式定义某个集合中的元素隶属关系。这就是说, 对于一个给定集合的对象, 其特征函数允许有 $b \neq 1$ 和 $b \neq 0$ 的不同隶属程度。换句话说, 如果用 $\langle C \rangle$ 表示元素总称为 c 的集合, 则在 $\langle C \rangle$ 中的模糊集合 $\langle \tilde{A} \rangle$ 是一个序偶集 (a set of ordered pairs), 并表示为:

$$\langle \tilde{A} \rangle = \{(c, \theta_{\langle \tilde{A} \rangle}(c)) \mid c \in \langle C \rangle\} \quad (C.4)$$

式中, $\theta_{\langle \tilde{A} \rangle}(c)$ 被称为隶属函数 (the membership function), 它表示了隶属程度、相容度或 c 在 $\langle \tilde{A} \rangle$ 中的可信度 (由 \tilde{A} 把 $\langle C \rangle$ 变换到元素空间 $\langle M \rangle$)。

在简单情况下, 模糊集合可表示成对象偶的有序集合; 在对象偶中, 一个表示这个元素, 另一个表示隶属程度或对应度, 例如:

$$\langle \tilde{A} \rangle = \{(\text{浅绿}, 0.1), (\text{绿色}, 0.2), (\text{暗绿}, 0.5), (\text{蓝色}, 1.0), \\ (\text{暗红}, 0.5), (\text{红色}, 0.2), (\text{浅红}, 0.1)\} \quad (C.5)$$

在这个模糊集合中, 名为“蓝色”的元素显然与所描述的对象具有完全相容性。 $\langle \tilde{A} \rangle$ 被命名为最佳颜色相容性模糊集合 (the fuzzy set “best compatibility in color”)。另外, 还有一个被称为

“实数趋于零”的模糊集合，即：

$$\langle \tilde{A} \rangle = \{ (c, \theta_{\langle \tilde{A} \rangle}(c)) \mid \theta_{\langle \tilde{A} \rangle}(c) = \frac{1}{\sqrt{2}} \exp(-(\frac{c}{\sqrt{2}})^2) \} \quad (C. 6)$$

根据这些例子，模糊集合可以被称为广义集合，其对应的隶属函数就是原特征方程的推广形式 (Zadeh, 1968; Zimmermann, 1991)。一个给定模糊集合 $\langle \tilde{A} \rangle$ 的支集 (support set) $S(\langle \tilde{A} \rangle)$ ，是所有具有 $\theta_{\langle \tilde{A} \rangle}(c) > 0$ 性质的元素的确切集合 (crisp set)。从这个意义讲，由方程 (C. 5) 我们可以看出：浅绿、绿色、暗绿、蓝色、暗红、红色及浅红等元素都给出了正的隶属程度值，因而它们是 $\langle \tilde{A} \rangle$ 的支集的一部分；然而，其它颜色诸如黄色和棕色显然不能给出相容性为正的结果。

为了在更广义的范围讨论这一概念，现在考察一个集合，其中的元素属于模糊集合 $\langle \tilde{A} \rangle$ 的程度最小为 α ，这样的一个子集被称为 α 水平集，并可表示为：

$$\langle \tilde{A}_\alpha \rangle = \{ c \in \langle C \rangle \mid \theta_{\langle \tilde{A} \rangle}(c) \geq \alpha \} \quad (C. 7)$$

以及所谓强 α 水平集，并由下式定义：

$$\langle \tilde{A}_\alpha \rangle = \{ c \in \langle C \rangle \mid \theta_{\langle \tilde{A} \rangle}(c) > \alpha \} \quad (C. 8)$$

在模糊集合理论中，另一个重要性质就是集合的凸性。与普通集合理论相反，模糊集合的凸性是通过隶属函数 $\theta_{\langle \tilde{A} \rangle}$ 定义的，而不是由模糊集合的支集来定义。如果考虑某个模糊集 $\langle \tilde{A} \rangle$ 下列条件：

$$\theta_{\langle \tilde{A} \rangle}[\lambda c_1 + (1-\lambda)c_2] \geq \min[\theta_{\langle \tilde{A} \rangle}(c_1), \theta_{\langle \tilde{A} \rangle}(c_2)], c_1, c_2 \in \langle C \rangle, \lambda \in [0, 1] \quad (C. 9)$$

则把 $\langle \tilde{A} \rangle$ 称为凸集。从而，当某个集合的所有 α 水平子集都是凸集时，则该模糊集也为凸集。对于某个模糊集合 $\langle \tilde{A} \rangle$ ，其所谓基数 $|\langle \tilde{A} \rangle|$ 由下式定义：

$$|\langle \tilde{A} \rangle| = \sum_{c \in \langle C \rangle} \theta_{\langle \tilde{A} \rangle}(c) \quad (C. 10)$$

以及其相对基数 $\|\langle \tilde{A} \rangle\|$ 由下式给出：

$$\|\langle \tilde{A} \rangle\| = \frac{|\langle \tilde{A} \rangle|}{|\langle C \rangle|} \quad (C. 11)$$

由上述简单介绍可以看出, 隶属函数代表了经典集合与模糊集合之间的主要差别。对普通集合, 采用的是布尔隶属函数, 而对于模糊集合则采用非布尔隶属函数。因而, 在模糊集合中, 其主要运算也就由相应隶属函数的运算来定义 (Zadeh, 1968)。

$\langle \tilde{A} \rangle \cap \langle \tilde{B} \rangle$ 交集的隶属函数 $\theta_{\langle \tilde{A} \rangle \cap \langle \tilde{B} \rangle}(c)$ 可逐点由下式确定:

$$\theta_{\langle \tilde{A} \rangle \cap \langle \tilde{B} \rangle}(c) = \min\{\theta_{\langle \tilde{A} \rangle}(c), \theta_{\langle \tilde{B} \rangle}(c)\}, c \in \langle C \rangle \quad (C.12)$$

并集 $\langle \tilde{A} \rangle \cup \langle \tilde{B} \rangle$ 的隶属函数 $\theta_{\langle \tilde{A} \rangle \cup \langle \tilde{B} \rangle}(c)$ 为:

$$\theta_{\langle \tilde{A} \rangle \cup \langle \tilde{B} \rangle}(c) = \max\{\theta_{\langle \tilde{A} \rangle}(c), \theta_{\langle \tilde{B} \rangle}(c)\}, c \in \langle C \rangle \quad (C.13)$$

模糊集合 $\langle \tilde{A} \rangle$ 的余集的隶属函数 $\theta_{c(\tilde{A})}(c)$ 为:

$$\theta_{c(\tilde{A})}(c) = 1 - \theta_{\langle \tilde{A} \rangle}(c), c \in \langle C \rangle \quad (C.14)$$

关于模糊集合更进一步的运算法则, 已由 Zadeh (1968) 和 Zimmermann (1978) 进行了详细讨论, 有兴趣的读者可参阅模糊集合专著。

附录 D 逾渗理论

D.1 基本原理

所谓逾渗理论, 是指研究给定晶格结点处的基元状态或微观状态组成的系统是否可进行宏观连接的理论 (Binder, 1984; Stauffer, 1991; stauffer and Aharony, 1992; Sahimi, 1994; Stauffer and Aharony, 1995)。换句话说, 逾渗理论就是考察一个具有微观状态 A, B, ... 的给定系统, 是否沿着由相同状态近邻格点确定的某个路径相互渗透。这一理论规定: 在从起点到终点的路径上, 每个结点所处的状态 (比如说状态 A) 与其相邻结点的状态是相同的。如果所有结点都处于完全相同的状态, 将给出平凡解。

显然, 如果在某个给定时刻, 决定微观格座各个状态的规则是指向一边 (例如自旋向上或自旋向下), 那么逾渗理论所描述的将是一个纯几何问题, 从这一点上说, 逾渗模型提供了关于那些具有相同性质的格座拓扑结构的信息。

所采用的空间晶格可以是规则的, 也可以是不规则的; 例如沃

罗努瓦 (Voronoi) 棋盘格型结构就是普遍使用的一种。图 6.10 给出了一些在蒙特卡罗、元胞自动机和逾渗模拟中经常使用的典型晶格。逾渗理论在宏观方面研究较多的例子, 有森林火灾的火势蔓延预测和油田互连性的估算。在材料研究领域, 逾渗理论对电流路径、微区塑性性能、扩散、断裂力学以及多孔介质性质的模拟预测具有重要意义 (Stauffer and Aharony, 1992; Kuo and Gupta, 1995)。虽然逾渗模拟被经常用于微观层次的结构演化预测, 但是逾渗方法是没有内禀标度的, 因而也可以用于时间和空间的任意体系。

D.2 键逾渗、座逾渗及自举逾渗

逾渗模型有两个不同的目标: 第一, 通过一个能够代表所考察物理条件的算法, 确定晶格结点的状态。这项工作可以利用数值抽样程序来完成。第二, 能够检验评价所考察系统的拓扑结构数据, 诸如团簇尺寸与分布、宏观连接性等。

在规则网格上或随机网格上均可以模拟逾渗过程。经典逾渗方法集中于两个主要方面, 亦即键逾渗和座逾渗。

在键逾渗问题中, 近邻结点的连接键, 既可以被占据 (亦即由基元结建立连接, 比如导电基元的情况), 也可以被悬空 (亦即微观结很靠近, 从而阻碍了互相连接, 比如绝缘基元的情况)。某个连接键的被占据或悬空是完全独立和随机的; 若占据的概率用 p 表示, 则这个键 (结) 悬空的概率为 $1-p$ 。

对于两个格座, 如果在它们之间至少存在一个路径是由占据键组成的, 则称这两个格座是互连的。互连的状态不能给出所考察结点之间路径长度的任何信息。如果在某些连接位置周围都是悬空键, 则这个被包围的集体就叫做团簇。如果概率 p 比 1 小很多, 那么这种团簇通常要比网格小得多。显然, 团簇尺寸与网格尺寸之间的关系依赖于网格自身的尺寸 (Sahimi, 1994; Stauffer and Aharony, 1995)。然而, 如果 p 接近于 1, 网格将全部被连接起来。当达到某个确定的概率 p 时, 随机网格的拓扑结构将发生转变, 即从一个宏观上非连接的网格变成一个相互连接的结构。这个概率值

被称为键逾渗阈，并记为 p_{cb} 。它表示了在存在占据键抽样跨越 (Sample-spanning) 团簇（亦即系统还未达到完全渗透）之前的互连基元结的最大分数。

对座逾渗问题也可进行相应地处理。然而，在这个方法中，是由最近邻连接键而不是基元键来决定所谓互连性。相应的阈值被称为座逾渗阈，记为 p_{cs} 。只有在贝特 (Bethe) 晶格和简单二维晶格情况下，逾渗阈值的解析推导才是可能的。对其他任意格栅的情况，其阈值要用蒙特卡罗方法进行计算。在贝特晶格情况下，上述两个阈值之间的关系可表示为 $p_{cb}^{Bethe} = p_{cs}^{Bethe} = 1/(z-1)$ ，这里 z 表示晶格配位数（亦即属于同一个格座的键的数目）。尽管这两个阈值相等的关系也可以用于其他系统，但还需要指出：在大多数情况下， p_{cb} 比 p_{cs} 要小。若令 $B_c = zp_{cb}$ ，则这个 B_c 可以作为逾渗网格的一个不变量，对于维数为 D 的系统， B_c 就等于 $B_c \approx D/(D-1)$ 。

自举逾渗模型在考虑某些局域限定性规则时，可用于描述系统演化和互连接状况 (Adler, 1991; Stauffer, 1991)。

在每个时间步，处于状态 S_a 的所有格座的近邻格座中，至少要有 m 个处于 S_b 态的格座转变到“钝态 (Passive state)”，当它们处于钝态时，不再参与系统的演化。

当应用于二维伊辛 (Ising) 方格结构时，上述所谓限定性规则就变得清晰了。在每个时间步，所有“自旋向上”的晶格格座将转为钝态且不再改变，而其近邻格座至少有 m 个被占据（亦即在前一个时间步之后，这 m 个格座处于“自旋向上”的状态）。在模型开始时，假设所有被随机占据（占据意味着“自旋向上”）的格座的分数为 p 。 $m=0$ 的情况对应于普通的随机逾渗； $m=1$ 时将导致所有孤立占据的格座被消去；当 $m=2$ 时，所有疏松键被消除，只留下团簇和闭合键。与随机逾渗相比，在这些自举逾渗情况下，其阈值是不变的；这是因为经过上剔除过程之后，其渗透系统的无限团簇是维持不变的。换句话说，如果 m 等于近邻数目，即使是单个空的格座，最终也将造成整个晶格都是空的，这就像“传染病”一样。

参 考 文 献

- Abell, G. C. (1985). *Phys. Rev. B* 31, 6184.
- Aboudi, J. (1991). *Mechanics of Composite Materials*. Elsevier Science, Amsterdam.
- Abramovitz, M. and I. A. Segun (1964). *Handbook of Mathematical Functions*. Dover Publications, New York.
- Ackermann, H., S. Crusius, and G. Inden (1986). *Acta Metall* 34, 2311.
- Ackermann, H., G. Inden, and R. Kikuchi (1989). *Acta metall*, 37, 1.
- Ackland, G. J., M. W. Finnis, and V. Vitek (1989). *J. Phys. F* 18, L153.
- Adams, B. L., D. Kinderlehrer, W. W. Mullins, A. D. Rollett, and T. S. Ta'asan (1997). *Ser. Metall. Submitted*.
- Adler, J. (1991). *Physica A* 171, 453.
- Aernoudt, E., P. van Houtte, and t. Leffers (1993). Chapter 3; *Deformation and Textures of Metals at Large Strains*, Volume 6; Vol. ed.; H. Mughrabi; *Plasti, Deformation and Fracture of Materials Science and Technology--A Comprehensive Treatment*, Ser. eds; R. W. Cahn, P. Hasen, and E. J. Kramer. VCH, Weinheim.
- Aifantis, E. C. and J. P. Hirth (1983). *Mechanics of Dislocations, Proceedings of an International Symposium, Michigan, USA*. Americanm Society for Metals, Metals Park, Ohio.
- Aktekin, N. (1996). *Physica A* 232, 397.
- Alba, W. L. and K. B. Whaley (1992). *J. Chem. Phys.* 97, 3674.
- Alder, B. J. and T. E. Wainwright (1959). *J. Chem. Phys.* 31, 459.
- Alder, B. J. and T. E. Wainwright (1960). *J. Chem. Phys.* 33, 1439.
- Alexander, F. J., I. Edrei, and P. L. Garrido (1992). *J. Stat. Phys* 68, 497.
- Allen, M. P and D. J. Tildesley (1989). *Computer Simulation of Liquids*. Oxford Science Publication, Clarendon Pres, Oxford.
- Allen, M. P. and D. J. Tildesley (1992). *Proceedings of NATO ASI on Computer Simulation in Chemical Physics*, Volume 397 of *NATO Advanced*

Science Institute Series, Series C; Mathematical and Physical Sciences. Kluwer Academic in Cooperation with NATO Science Division.

Allen, S. M. and J. W. Cahn (1979). *Acta Metall.* 27, 1085.

Altintas, S. (1978). *Plastic Deformation of Crystals; Analytical and Computer Simulation Studies of Dislocation Glide*. Ph. D. Thesis, University of California, Berkeley.

Amodeo, R. J. (1990). *Res. Mech.* 30, 5.

Ananthan. V. S., T. Leffers, and N. Hansen (1991). *Mater. Sci. Technol.* 7, 1069.

Andersen, H. C. (1980). *J. Chem. Phys.* 72, 2384.

Andersen, R. S. and F. R. de Hoog (1976). *The Application of Mathematics in Industry*. Butterworths, London.

Andersen, S. I., J. B. Bilde-Sørensen, N. Hansen, D. Juul Jensen, T. Leffers, H. Lilholt, T. Lorentzen, O. B. Pedersen, and B. Ralph (1992). Proceedings 13th RISØ International Symposium on Materials Science. RISØ National Laboratory, Roskilde.

Andersen, S. I., J. B. Bilde-Sørensen, N. Hansen, T. Leffers, H. Lilholt, O. B. Pedersen, and B. Ralph (1987). Proceedings 8th RISØ International Symposium on Materials Science. RISØ National Laboratory, Roskilde.

Andersen, S. I., J. B. Bilde-Sørensen, T. Lorentzen, O. B. Pedersen, and N. J. Sørensen (1994). Proceedings 15th RISØ International Symposium on Materials Science. RISØ National Laboratory, Roskilde.

Anderson, M. P. and A. D. Rollett (1990). *Simulation and Theory of Evolving Microstructures*. The Minerals, Metals and Materials Society, TMS Publication.

Anderson, M. P., D. J. Srolovitz, G. S. Grest, and P. S. Sahni (1984). *Acta Metall.* 32, 783.

Andersson, J. O., J. Mattsson, and P. Svedlindh (1994). *Physica B* 194, 307.

Andrews, I. G. and R. R. McLone (1976). *Mathematical Modeling*. Butterworths, London.

Andronov, A. A., E. A. Leontovich, I. I. Gordon, and A. G. Maier (1973). *Nonlinear Differential Equations*. John Wiley, New York.

Anongba, P. N. B., J. Bonneville, and J. L. Martin (1993). *Acta Metall.* 41, 2897.

- Argon, A. S. (1975). *Constitutive Equations in Plasticity*. MIT Press, Cambridge.
- Argon A. S. (1986). *Modeling Small Deformations of Polycrystals*, eds. : J. Gittus and J. Zarka. Elsevier Applied Science, London.
- Argon, A. S. and P. Haasen (1993). *Acta Metall.* 41, 3289.
- Arrowsmith, D. K. and C. P. Place (1982). *Ordinary Differential Equations*. Chapman and Hall, London.
- Arsenault, R. J. (1986). In *Computer Simulation in Materials Science*, eds. : R. J. Arsenault, J. R. Beeler, D. M. Esterling - pp. 165. ASM International. Metals Park, Ohio.
- Arsenault, R. J., J. R. Beeler, and D. M. Esterling (1986). *Computer Simulation in Materials Science*. ASM International, Metals Park, Ohio.
- Arsenault, R. J., J. R. Beeler, and J. A. Simmons (1976). *Computer Simulation for Materials Applications*, Volume 20, Part 1, Part 2. of *Nuclear Metallurgy*. National Bureau of Standards, Gaithersburg, Maryland.
- Asaro, R. J. and D. M. Barnett (1974). *J. Phys. F, Lett.* 4, L103.
- Asaro, R. J., J. P. Hirth, D. M. Barnett, and J. Lothe (1973). *Phys. Stat. Sol. (B)* 60, 261.
- Asaro, R. J. and A. Needleman (1985). *Acta Metall.* 33, 923.
- Ashby, M. F. (1970). *Phil. Mag.* 21, 399.
- Ashby, M. F. (1992). *Mater. Sci. Technol.* 8, 102.
- Ashby, M. F., R. Bullough, C. S. Hartley, and J. P. Hirth (1980). *Dislocation Modeling of Physical Systems*. Pergamon Press.
- Atkins, P. W. (1986). *Physical Chemistry*. Oxford University Press.
- Atlee-Jackson E. (1982). *Finite Element Procedures in Engineering Analysis*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs.
- Ausloos, M. and A. Pekalski (1995). *Phys. Rev. B* 52, 4577.
- Avrami, M. (1939). *J. Chem. Phys.* 7, 1108.
- Avula, X. J. R., R. E. Kalman, A. I. Liapis, and E. Y. Rrodin (1983). *Mathematical Modeling in Science and Technology*. Pergamon Press.
- Bacher, P., G. Rao, and P. Wynblatt (1992). *Comput. Mater. Sci.* 1, 42.
- Bacher, D. J. (1996). In *Proceedings of NATO ASI on Computer Simulation in Materials Science*, Vol. eds. : H. O. Kirchert, L. P. Kubin, and V. Pontikis, Volume 308 of *NATO Advanced Science Institutes Series*, Series

E; *Applied Sciences* pp. 189. Kluwer Academic in cooperation with NATO Science Division.

Bacon, D. J., D. M. Barnett, and R. O. Scattergood (1979a). *Prog. Mater. Sci.* 23, 51.

Bacon, D. J., D. M. Barnett, and R. O. Scattergood (1979b). *Phil. Mag.* A 39, 231.

Bacon, D. J., U. F. Kocks, and R. O. Scattergood (1973). *Phil. Mag.* 28, 1241.

Bacroix, B. and P. Gilormini (1995). *Mod. Sim. Mater. Sci. Eng.* 3, 1.

Bacroix, B. and J. J. Jonas (1988). *Text. Microstruct.* 8-9, 267.

Ballone, P. (1989). In *Proceedings of NATO ASI on Computer Simulation in Materials Science, Interatomic Potentials Simulation Techniques and Applications*, Vol. eds.; M. Meyer and V. Pontikis, Volume 205 of *NATO Advanced Science Institute Series, Series E; Applied Sciences*. Kluwer Academic in cooperation with NATO Science Division.

Ballone, P., W. Andreoni, R. Car, and M. Pareinello (1988). *Phys. Rev. Lett.* 60, 271.

Balluffi, R. W. and A. V. Granato (1979). Volume 4 of *Dislocations in Solids*. Elsevier Science, Amsterdam; Ser. ed.; F. R. N. Nabarro.

Bardeen, J. and C. Herring (1952). *Imperfections in Nearly Perfect Crystals*, Vol. ed.; W. Shockley. John Wiley, New York.

Barnett, D. M. (1972). *Phys. Stat. Sol. (B)* 49, 741.

Barnett, D. M. (1996). *Private communication*.

Barnett, D. M., R. J. Asaro, S. D. Gavaza, D. J. Bacon, and R. O. Scattergood (1972). *J. Phys. F* 2, 854.

Baskes, M. I. (1992). *Phys. Rev. B* 46, 2727.

Bassler, K. E. and R. K. P. Zai (1994). *Phys. Rev. E* 49, 5871.

Baumgartner, A. (1984a). In *Applications of the Monte Carlo in Statistical Physics*, Vol. ed.; K. Binder, pp. 145. Springer Verlag.

Baumgartner, A. (1984b). *Ann. Rev. Phys. Chem.* 35, 419.

Beaudoin A. J., P. R. Dawson, K. K. Mathur, and U. F. Kocks (1995). *Int. J. Plast.* 11, 501.

Beaudoin, A. J., H. Mecking, and U. F. Kocks (1996). *Phil. Mag.* A 73, 1503.

- Becker R. (1991). *Acta Metall.* 39, 1211.
- Beckers B. , R. Sebal, and G. Gooftstein (1988). *Unppublished results*.
- Bedford, T. , M. Keane, and C. Series (1991). *Ergodic Theory, Symbolic Dynamics, and Hyperbolic Spaces*. Oxford University Press.
- Bellomo, N. and L. Preziosi (1995). *Modeling Mathematical Methods and Scientific Computation*. CRC Press, 2000 Corporate Blvd. , N. W. , Boca Raton, Florida 33431.
- Ben-Jakob, E. , N. Goldenfeld, J. S. Langer, and G. Schon (1985). *Phys. Rev. Lett.* 51, 1930.
- Bender, E. A. (1978). *An Introduction to Mathematical Modeling*. John Wiley, New York.
- Bennett, L. H. (1986). *Computer Modeling of Phase Diagrams*. The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, PA.
- Berryman, H. S. and D. R. Franceschetti (1989). *Phys. Lett. A* 136, 348.
- Bertram, A. , T. Bohlke, and M. Kraska (1997). In *Proceedings 6th International Workshop on Computational Mechanics of Materials, Hamburg, 1996*; Vol. eds. : A. Cornec and S. Schmauder, Volume 9 of *Comput. Mater. Sci.* , Ser. eds. : U. Landman nand R. Nieminen, pp. 158. Elsevier Science, Amsterdam.
- Bertram, A. and M. Kraska (1995). *Arch. Mech.* 47, 203.
- Berveiller, M. and A. Zaoui (1979). *J. Mech. Phys. Solids* 26, 325.
- Berveiller, M. and A. Zaoui (1981). *Res. Mech. Lett.* 1, 119.
- Besseling, J. F. and E. van der Giessen (1993). *Mathematical Modeling of Inelastic Deformation*. Applied Mathematics and Mathematical Computation. Chapman and Hall, London.
- Beynon, J. H. (1990). In *Proceedings of the International Conference on Recrystallization in Metallic Materials, Recrystallization' 90*, pp. 429. The Minerals, Metals and Materials Society, TMS Publication; Vol. ed. : T. Chandra.
- Beynon, J. H. , P. Ingham, H. Teichert, and K. Waterson (1996). *Proceedings of the Second International Conference on Modeling of Metal Rolling Processes*. The Institute of Materials.
- Bichara, G. and G. Inden (1991). *Scr. Metall.* 25, 2607.

Bigger, J. R. K., D. A. McInnes, and A. P. Sutton (1992). *Phys. Rev. Lett.* 69, 2224.

Binder, K. (1984). *Applications of the Monte Carlo Method in Statistical Physics*. Springer-Verlag.

Binder, K. (1991a). *The Monte Carlo Method in Condensed Matter Physics*, Volume 71 of *Topics in Applied Physics*. Springer-Verlag.

Binder, K. (1991b). *The Monte Carlo Method in Condensed Matter Physics, Introduction*, Vol. 71. *Topics in Applied Physics*. Springer-Verlag.

Binder, K. (1991c). *Statistical Theories of Phase Transitions*, Volume 5; Vol. ed.: P. Haasen, Chapter: Phase Transformations in Materials of *Materials Science and Technology-A Comprehensive Treatment*, Ser. eds: R. W. Cahn, P. Haasen, and E. J. Kramer. VCH, Weinheim.

Binder, K. and D. W. Heermann (1988). *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*, Volume 80 of *Springer Series in Solid-State Sciences*. Springer-Verlag.

Binder, K. and D. Stauffer (1987). *A Simple Introduction to Monte Carlo Simulation*, Volume Applications of the Monte Carlo Method in Statistical Physics, Vol. ed.: K. Binder of *Topics in Current Physics*. Springer-Verlag.

Bishop, J. F. W. and R. Hill (1951). *Phil. Mag.* 42, 414.

Blelloch, G. E. (1990). *Vector Models for Data-Parallel Computing*. MIT Press, Cambridge.

Blum, W. (1993). Chapter 8: *High Temperature Deformation and Creep of Crystalline Solids*, Volume 6; Vol. ed.: H. Mughrabi; *Plastic Deformation and Fracture of Materials of Materials Science and Technology-A Comprehensive Treatment*, Ser. eds.: R. W. Cahn, P. Haasen, and E. J. Kramer. VCH, Weinheim.

Boas, M. L. (1983). *Mathematical Methods in the Physics Sciences*. John Wiley, New York.

Boeslau, J. and D. Raabe (1994). In *Proceedings 10th International Conference on Textures of Materials (ICOTOM 10)*, Mater. Sci. For., Volume 157-162, pp. 501. Trans Tech Publications.

Boltzmann, L. (1905). *Über statistische Mechanik*; Lecture from 1904. Populare Schriften. Barth Verlag, Leipzig.

Boltzmann, L. (1907). *Über die Unentbehrlichkeit der Atomistik in der*

Naturwissenschaft; Lecture from 1897. Populare Schriften, Wissenschaftliche Abhandlungen. Barth Verlag, Leipzig; Vol. ed. : F. Hasenohrl.

Born, M. and J. R. Oppenheimer (1927). *Ann. Phys.* 84, 457.

Botha, J. F. and G. F. Pinder (1983). *Fundamental Concepts in the Numerical Solution of Differential Equations*. John Wiley, New York.

Bothe, H. (1995). *Fuzzy Logic-Einführung in Theorie und Anwendung*. Springer-Verlag.

Boussinesq, J. (1985). *Application des Potentiels à l'Etude de l'Equilibre et du Movement des Solides Elastiques*. Gauthier-Villars, Paris.

B, G., G. Cattaneo, and Q. C. Vogliatti (1995). *Th. Comput. Sci.* 145, 1.

Brailsford, A. D. (1969). *Phys. Rev.* 186, 959.

Brailsford, A. D. (1972). *J. Appl. Phys.* 43, 1380.

Bréchet, Y. J. M. and L. P. Kubin (1996). In *Proceedings of NATO ASI on Computer Simulation in Materials Science*, Vol. eds. : H. O. Kirchner, L. P. Kubin, and V. Pontikis, Volume 308 of *NATO Advanced Science Institutes Series, Series E; Applied Sciences*, pp. 3. Kluwer Academic in cooperation with NATO Science Division.

Brenner, D. W. (1990). *Phys. Rev. B* 42, 9458.

Brenner, D. W. (1993). *Phys. Rev. Lett.* 70, 2174.

Brenner, D. W. (1996). In *Interatomic Potentials for Atomistic Simulations*, Volume 21 of *MRS Bulletin, special ed.* : A. F. Voter, pp. 36. Materials Research Society.

Bronstein, I. N. and K. A. Semendjajev (1987). *Taschenbuch der Mathematik*, Vol. eds. : G. Grosche, V. Ziegler, and D. Ziegler. Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt/Main.

Broughton, J. Q. (1994). *Issues for the Nineties, Proceedings MRS meeting December 1992*, Volume 2 of *Comput. Mater. Sci., Special Edition*, Ser. eds. : U. Landman and R. Nieminen. Elsevier Science, Amsterdam.

Broughton, J. Q., P. Bristowe, and J. Newsam (1993). *Materials Theory and Modeling*, Volume 291. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Pittsburgh.

Brout, R. (1995). *Phase Transitions*. Benjamin Press, New York.

B, L. M. (1967). *Phil. Mag.* 15, 363.

Brown, L. M. (1970). *J. Mech. Phys. Solids* 18, 367.

Brown, S. G. R., T. Williams, and J. A. Spittle (1994). *Acta Metall.* 42, 2893.

Bruns, W., I. Motoc, and K. O'Driscoll (1981). *Monte Carlo Applications in Polymer Science*. Springer Verlag.

Bulatov, V. V., S. Yip, and a. S. Argon (1995). *Phil. Mag.* A 72, 453.

Bunge, H. J. (1970). *Krist. Techn.* 5, 145.

Bunge, H. J. (1982). *Texture Analysis in Materials Science*. Butterworths, London.

Bunge, H. J. (1987). *Theoretical Methods of Texture Analysis*. DGM Informationsgesellschaft, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde.

Bunge, H. J. (1991). *Proceedings 9th International Conference on Textures of Materials (ICOTOM 9)*, Volume 14-18, parts I, II, III. Gordon and Breach Science.

Bunge, H. J. (1994). *Proceedings 10th International Conference on Textures of Materials (ICOTOM 10)*, Volume 157-162, part I, II of *Mater. Sci. For.* Trans Tech Publications.

Bunge, H. J. (1997). In *Proceedings of the Symposium on Computer Simulation and Modeling in Texture Research, Aachen, Oct. 1995*, Vol. eds.: D. Raabe and H. J. Bunge, Volume 28 of *Text. Microstruct.*, Ser. ed.: H. J. Bunge, pp. 151. Elsevier Science, Amsterdam.

Burke, M. A. and W. D. Nix (1978). *Phil. Mag.* 37, 479.

Bussemaker, H. J., A. Deutsch, and E. Geigant (1997). *Phys. Rev. Lett.* 78, 5018.

Caginalp, G. (1989). *Phys. Rev.* A 39, 5887.

Caginalp, G. and P. C. Fife (1986). *Phys. Rev.* B 33, 7792.

Caginalp, G. and E. A. Socolowski (1991). *J. Comput. Phys.* 39, 85.

Caginalp, G. and W. Xie (1993). *Phys. Rev.* E 48, 1897.

Cahn, J. W. (1961). *Acta Metall.* 9, 795.

Cahn, J. W. (1962). *Acta Metall.* 10, 179.

Cahn, J. W. and J. E. Hilliard (1958). *J. Chem. Phys.* 28, 258.

Cahn, J. W. and J. E. Hilliard (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 93.

Cahn, J. W. and J. E. Hilliard (1971). *Acta Metall.* 19, 151.

Cahn, J. W. and J. E. Taylor (1994). *J. Stat. Phys.* 77, 183.

Cahn, R. (1966). In *Proceedings of ASM Seminar on Recrystallization*,

Grain Growth and Textures, Vol. ed. ; H. Margolin, pp. 99. American Society of Metals, Metals Park, Ohio.

Callaway, J. and N. H. March (1984). *Solid State Phys.* 38, 135.

Campbell, G. H. , P. Gumbsch, and W. E. King (1992). *Z. Metallk.* 83, 472.

Campbell, G. H. , H. Huang, W. E. King, D. H. Lassila, D. J. Nikkel, t. dias de la Rubia, J. Shu, S. M. Foiles, D. A. Hughes, and V. P. Smyshyaev (1997). *Multi-Scale Modeling of Polycrystal Plasticity: A Workshop Report*, Volume 97-12. Institute for Mechanics and Materials, University of California, San Diego, USA.

Canova, G. R. (1988). *Rev. Phys. Appl.* 23, 533.

Canova, G. R. , U. F. Kocks, and J. J. Jonas (1984). *Acta Metall.* 32, 211.

Cao, P. L. (1994). *Phys. Rev. Lett.* 73, 2595.

Car, R. and M. Parinello (1985). *Phys. Rev. Lett.* 55, 2471.

Carriero, N. and D. Gelernter (1990). *How to Write Parallel Programs-A First Course*. MIT Press, Cambridge.

Carroll, M. J. O. , A. W. Bush, M. Cross, R. D. Gibson, and T. S. Wilkinson (1980). *Modeling and Simulation in Practice*. Proceedings of the Second Annual Conference of the North East Polytechnics Mathematical Modeling and Computer Simulation Group. Emjoc Press, Nothallerton, UK.

Castan, T. and P. A. Lindgard (1989). *Phys. Rev. B* 40, 5069.

Catlow, C. R. A. and W. C. Mackroth (1982). *Computer Simulation of Solids*. Springer Verlag.

Catlow, C. R. A. , S. C. Parker, and M. P. Allen (1990). *Proceedings of NATO ASI on Computer Simulation in Chemical Physics*, Volume 293 of NATO Advanced Science Institute Series, Series C; Mathematical and Physical Sciences. *Kluwer Academic in cooperation with NATO Science Division*.

Ceder, G. (1993). *Comput. Mater. Sci.* 1, 144.

Ceder, G. , M. De Graef, and L. Delaey (1989). *Phys. Rev. B* 39, 381.

Ceppi, E. A. and O. B. Nasello (1986). In *Computer Simulation of Microstructural Evolution*, Vol. ed. ; D. J. Srolovitz, pp. 1. The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, PA.

Chan, P. K. and A. D. Rey (1995). *Comput. Mater. Sci.* 3, 377.

Chan, S. K. (1977). *J. Chem. Phys.* 67, 5755.

- Chandrasekhar, S. (1943). *Rev. Mod. Phys.* 15, 1.
- Chen, B., M. A. Gomez, and D. L. Freeman (1996). *J. Chem. Phys.* 105, 9686.
- Chen, J. A. and C. K. Hu (1994). *Phys. Rev. B* 50, 6260.
- Chen, L. Q. (1995). *Scr. Metall.* 32, 115.
- Chen, L. Q. and D. Fan (1996). *J. Amer. Ceram. Soc.* 79, 1163.
- Chen, L. Q. and A. G. Khachaturyan (1991a). *Acta Metall.* 39, 2533.
- Chen, L. Q. and A. G. Khachaturyan (1991b). *Scr. Metall.* 25, 67.
- Chen, L. Q. and A. G. Khachaturyan (1991c). *Scr. Metall.* 25, 61.
- Chen, L. Q. and Y. Wang (1996). *JOM* 48, 13.
- Chen, L. Q., Y. Wang, and A. G. Khachaturyan (1992). *Phil. Mag. Lett.* 64, 241.
- Chen, L. Q. and W. Yang (1994). *Phys. Rev. B* 50, 752.
- Chen, S., A. M. Ferrenberg, and D. P. Landau (1995). *Phys. Rev. E* 52, 1377.
- Chen, S. P., D. J. Srolovitz, and A. F. Voter (1989). *J. Mater. Res.* 4, 62.
- Chen, S. P., A. F. Voter, and R. C. Albers (1990). *J. Mater. Res.* 5, 955.
- Chen, Z. and J. Ding (1996). *J. Mater. Sci. techn.* 12, 476.
- Cheney, W. and D. Kincaid (1994). *Numerical Mathematics and Computing*. Brooks/Cole, Division of Wadsworth.
- Cheng, K. S., T. C. Chan, and H. F. Chau (1995). *Phys. Rev. E* 51, 3045.
- Cheng, V. K. W. (1993). *J. Cryst. Growth* 134, 369.
- Cheng, V. K. W. and B. A. W. Collier (1992). *J. the Chem. society* 88, 2167.
- Cheng, V. K. W., E. C. M. Tang, and T. B. Tang (1989). *J. Cryst. Growth* 96, 293.
- Cheng, V. K. W. and C. S. Yeung (1991). *Surf. Sci.* 257, L665.
- Chenot, J. L. and E. Onate (1988). *Modeling of Metal Forming Processes*. Kluwer Academic.
- Chin, g. Y. and W. L. Mammel (1967). *Trans. Met. Soc. AIME* 239, 1400.

Chopard, B., P. Luthi, and M. Croz (1994). *Phys. Rev. Lett.* 72, 1384.

Christensen, R. M. (1979). *Mechanics of Composite Materials*. Wiley Interscience Publication.

Christian, J. W. (1975). *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*. Pergamon Press.

Christian, J. W. (1983). *Metall. Trans. A* 14 A, 1237.

Chung, K. and K. Shah (1992). *Int. J. Plast.* 8, 453.

Ciccotti, G., D. Frenkel, and I. R. McDonald (1987). *Simulation of Liquids and Solids-Molecular Dynamics and Monte Carlo Methods in Statistical Mechanics*. North-Holland, Amsterdam.

Cifra, P., f. E. Karasz, and W. J. MacKnight (1992). *Macromolecules* 25, 4895.

Cleveringa, H. H. M., E. van der Giessen, and A. Needleman (1997). *Acta Mater.* 45, 3163.

Cohen, A. M. (1962). *Numerical Analysis*. McGraw-Hill, London.

Cohen, E. G. D. and F. Wang (1995). *J. Stat. Phys.* 81, 445.

Copetti, M. I. M. and C. M. Elliott (1996). *Mater. Sci. Technol.* 6, 273.

Cordero, N. A. and J. A. Alonoso (1997). *Int. J. Quant. Chem.* 61, 253.

Cornec, A. and S. Schmauder (1997). *Proceedings 6th International Workshop on Computational Mechanics of Materials*. Hamburg, 1996; Vol. eds.: A. Cornec and S. Schmauder, Volume 9 of *Comput. Mater. Sci.*; Ser. eds.: U. Landman and R. Niemiinen. elscvier Science, Amsterdam.

Cortie, M. B. (1993a). *Metall. Trans. B* 24, 1045.

Cortie, M. B. (1993b). *Metall. Trans. B* 24, 1045.

Cottrell, A. H. (1953). *Dislocations and Plastic Flow in Crystal*. Oxford University Press/Clarendon Press, London.

Cottrell, A. H. (1964). *Theory of Crystal Dislocation*. Gordon and Breach, New York.

Cottrell, A. H. (1988). *Introduction to the Modern Theory of Metals*. The Institute of Metals, London.

Courant, R. (1943). *Bull. Amer. Mathemat. Soc.* 49, 1.

Cox, B. N. (1989). *Eng. Fract. Mech.* 33, 655.

Crank, J. (1967). *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press/Clarendon Press, Oxford.

Crisfield, M. (1991). *Nonlinear Finite Element Analysis of Solids and Structures*. Wiley, Chichester, West Sussex.

Cytrot-Lackmann, F. (1967). *Adv. Phys.* 16, 393.

Dab, D., A. Lawniczak, and J. P. Boon (1990). *Phys. Rev. Lett.* 64, 2462.

Devies, C. H. J. (1997a). *Scr. Mater.* 36, 35.

Devies, C. H. J. (1997b). *Scr. Mater.* 36, 35.

Davison, L. (1995). *Mech. Mater.* 21, 73.

Daw, M. S. and M. I. Baskes (1983). *Phys. Rev. Lett.* 50, 1285.

Daw, M. S. and M. I. Baskes (1984). *Phys. Rev.* 29, 6443.

Daw, M. S., S. M. Foiles, and M. I. Baskes (1993). *Mater. Sci. Rep.* 9, 251.

Dawson I., P. D. Bristowe, and J. A. White (1996). *Phys. Rev. B* 54, 13727.

Dawson, P. R., A. J. Beaudoin, and K. K. Mathur (1994). In *Proceedings 15th RISØ International Symposium on Materials Science*, eds.: S. I. Andersen, J. B. Bilde-Sørensen, T. Lorentzen, O. B. Pedersen, and N. J. Sørensen, pp. 33. RISØ National Laboratory, Roskilde.

de Hosson, J. T. M. and V. Vitek (1990). *Phil. Mag. A* 61, 305.

de Miguel, J. J., J. Ferron, and A. Cebollada (1988). *J. Cryst. Growth* 91, 481.

de Wit, R. (1960). *Sol. St. Phys.*, 249.

de Wit, r. (1967). *Phys. Stat. Sol.* 20, 567.

de Wit, R. and J. S. Koehler (1959). *Phys. Rev.* 116, 1113.

Demir, I., J. P. Hirth, and H. M. Zbib (1992). *Mech. Res. Comm.* 19, 369.

Desplat, J., F. Bley, F. Livet, and O. Schærpf (1996). *Acta Metall.* 44, 1849.

Dettman, J. W. (1969). *Mathematical Methods in Physics and Engineering*. John Wiley, New York.

Devincre, B. (1995). *Solid State Commun.* 93, 875.

Devincre, B. (1996). In *Proceedings of NATO ASI on Computer Simulation in Materials Science*, Vol. eds.: H. O. Kirchner, L. P. Kubin, and

V. Pontikis, Volume 308 of *NATO Advanced Science Institutes Series, Series E: Applied Sciences*, pp. 309. Kluwer Academic in cooperation with NATO Science Division.

Devincre, B. and M. Condat (1992). *Acta Metall.* 40, 2629.

Devincre, B. and L. P. Kubin (1994). *Mod. Sim. Mater. Sci. Eng.* 2, 559.

DeVries, P. L. (1994). *A First Course in Computational Physics*. John Wiley, New York.

Dillamore, I. L., E. Butler, and D. Green (1968). *Met. Sci. J.* 2, 161.

Dillamore, I. L. and H. Katoh (1974). *Met. Sci. J.* 8, 21.

Dillamore, I. L., P. L. Morris, C. J. E. Smith, and W. B. Hutchinson (1972). *Proc. R. Soc. London A* 329, 405.

Dillamore, I. L. and W. T. Roberts (1965). *Met. Rev.* 10, 271.

Dillamore, I. L., C. J. E. Smith, and t. W. Watson (1967). *Met. Sci. J.* 8, 21.

Doane, D. a. and P. d. Franzon (1992). *Multichip Module Technologies and Alternatives*. Van Nostrand Reinhold, New York.

Doherty, R. D. (1978). In *Recrystallization of Metallic Materials*, Vol. ed. : F. Haebner, pp. 23. Dr. Riederer Verlag GmbH.

Doherty, R. D., K. Li, M. P. Anderson, A. D. Rollett, and D. J. Srolovitz (1990). In *Proceedings of the International Conference on Recrystallization in Metallic Materials, Recrystallization'90*, Vol. ed. : T. Chandra, pp. 129. The Minerals, Metals and Materials Society, TMS Publication.

Draheim, K. (1995). In *Proceedings 16th RISØ International Symposium on Materials Science*, Vol. eds. : N. Hansen, D. Juul Jensen, Y. L. Liu, and B. Ralph, pp. 321. RISØ National Laboratory, Roskilde.

Draheim, K. and G. Gottstein (1996a). In *Proceedings 4th International Workshop on the Computational Modeling of the Mechanical Behaviour of Materials, Lille, 1995*; Vol. eds. : S. Schmauder and D. Weichert, Volume 5 of *Comput. Mater. Sci.*, Ser. eds. : U. Landman and R. Nieminen. Elsevier Science, Amsterdam.

Draheim, K. and G. Gottstein (1996b). In *Comput. Mater. Sci., Proceedings 5th International Workshop on the Computational Modeling of the Mechanical Behaviour of Materials, Aachen, 1996* Vol. eds. : S. Schmauder

and D. Raabe, Volume 7 of *Comput. Mater. Sci.*, Ser. eds.: U. Landman and R. Nieminen, pp. 208. Elsevier Science, Amsterdam.

Dreyer, W. (1995). *Private communication and lecture at the 5. International Workshop on the Computational Modeling of the Mechanical Behaviour of Materials, Aachen*, 1995.

Duesbery, M. S. and G. Y. Richardson (1991). *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 17, 1.

Duffy, D. M., J. H. Harding, and A. M. Stoneham (1992). *Acta Metall.* 40, 11.

Duffy, D. M., J. H. Harding, and A. M. Stoneham (1993). *Phil. Mag. A* 67, 865.

Duffy, D. M., J. H. Harding, and A. M. Stoneham (1994). *J. Appl. Phys.* 76, 2791.

Duffy, D. M., J. H. Harding, and A. M. Stoneham (1995). *Acta Metall.* 43, 1559.

Duffy, D. M., J. H. Harding, and A. M. Stoneham (1996). *Acta Mater.* 44, 3293.

Duffy, P., D. P. Chong, and M. Dupuis (1995). *Phys. Rev. B* 102, 3312.

Duggan, B. J., M. Sindel, G. D. Kohlhoff, and K. Lücke (1990). *Acta Metall.* 38, 103.

Dunweg, B. and D. P. Landau (1993). *Phys. Rev. B* 48, 14182.

Dym, C. L. and E. S. Iyay (1980). *Principles of Mathematical Modeling*. Academic Press, New York.

Eichorn, K. and K. Binder (1996). *J. Phys.* 8, 5209.

Elliott, C. M. and H. Garcke (1996). *Siam. J. Mathemat. Anal.* 27, 4049.

Emren, F., U. von Schlippenbach, and K. Lücke (1986). *Acta Metall.* 34, 2105.

Engeln-Müllges, G. (1988). *Formelsammlung zur Numerischen Mathematik mit Standard-FORTRAN 77-Programmen*. BI Wissenschaftsverlag, Mannheim, Wien, Zürich.

Engler, O., P. Wagner, J. Savoie, D. Ponge, and G. Gottstein (1993). *Scr. Metall.* 28, 1317.

Ercolelli, F., E. Tosatti, and M. Parineool (1986). *Phys. Rev. Lett.*

57, 719.

Erginsoy, C. , G. H. Vineyard, and A. Englert (1964). *Phys. Rev.* 133 A, 595.

Ericson, T. (1981). *Computers in Materials Technology*, Pergamon Press.

Eschenauer, H. And W. Schnell (1993). *Elastizitätstheorie*. BI-Wissenschaftsverlage. Bibliographisches Institut Mannheim Leipzig Wien Zürich.

Eshelby, J. D. (1949a). *Proc. Phys. Soc. A* 62, 307.

Eshelby, J. D. (1949b). *Proc. R. Soc. London A* 197, 396.

Eshelby, J. D. (1957). *Proc. R. Soc. London A* 241, 376.

Eshelby, J. D. (1961). *Progress in Solid Mechanics II*, Volume t. 2. North Holland, Amsterdam.

Eshelby, J. D. (1970). *Proc. R. Soc. London A* 319, 247.

Eshelby, J. D. , W. T. Read, and W. Shockley (1953). *Acta Metall.* 1, 251.

Essmann, U. and H. Mughrabi (1979). *Phil. Mag. A* 40, 731.

Esterling, D. M. (1986). In *Computer Simulation in Materials Science*, eds. : R. J. Arsenault, J. R. Beeler, D. M. Esterling, pp. 149. ASM International, Metals Park, Ohio.

Estrin, Y. and L. P. Kubin (1986). *Acta Metall.* 34, 2455.

Estrin, Y. and P. G. McCormick (1991). *Acta Metall.* 39, 2977.

Estrin, Y. And H. Mecking (1984). *Acta Metall.* 32, 57.

Evans, J. W. and J. Brimacombe (1989). *Mathematical and Physical Modeling of Metals Processing*. John Wiley, New York.

Fackeldey, M. , A. Ludwig, and P. R. Sahm (1996). In *Proceedings 5th International Workshop on the Computational Modeling of the Mechanical Behaviour of Materials, Aachen*, 1996 Vol. eds. : S. Schmauder and D. Raabe, Volume 7 of *Comput. Mater. Sci.*, Ser. eds. : U. Landman and r. Nieminen, Elsevier Science, Amsterdam.

Fan, D. and L. Q. Chen (1995). *J. Amer. Ceram. Soc.* 78, 769.

Fan, D. and L. Q. Chen (1997). *Acta. Mater.* 45, 611.

Fan, D. , C. Geng, and L. Q. Chen (1997). *Acta Metall.* 45, 1115.

Farlow, S. J. (1982). *Partial Differential Equations for Scientists and Engineers*. John Wiley, New York.

Farooq, M. and F. A. Khweja (1993). *Int. J. Mod. Phys. B* 7, 1731.

Farquhar, I. E. (1964). *Ergodic Theory in Statistical Mechanics*. Wiley Interscience Publication.

Feller, S. E., Y. Zhang, and B. R. Brooks (1995). *J. Phys. Chem.* 103, 4613.

Fernandez, J. S., J. Chao, and J. M. Amo (1992). *Eng. Fract. Mech.* 43, 287.

Fernandez, L. A. (1989). *Physica A* 161, 284.

Ferrenberg, A. M. and D. P. Landau (1991). *Phys. Rev. B* 44, 5081.

Feyel, f., S. Calloch, D. Marquis, and G. Cailletaud (1997). In *Proceedings 6th International Workshop on Computational Mechanic of Materials, Hamburg, 1996*; Vol. eds.; A. Cornec and S. Schmauder, Volume 9 of *Comput. Mater. Sci., Ser. eds.; U. Landman and R. Nieminen*, pp. 141. Elsevier Science, Amsterdam.

Fiig, T., N. H. Anderson, and P. A. Lingard (1993). *Physica C* 217, 34.

Finnis, M. W. (1996). *J. Phys.* 8, 5811.

Finnis, M. W., R. Kaschner, and M. Scheffler (1995). *J. Phys.* 7, 2001.

Finnis, M. W., C. Kruse, and U. Schonberger (1995). *Nanostruc. Mater.* 6, 145.

Finnis, M. W., A. T. Paxton, D. G. Pettifor, A. P. Sutton, and Y. Ohta (1988). *Phil. Mag. A* 58, 143.

Finnis, M. W. and M. Rühle (1993). Chapter 9; *Structures of Interfaces in Crystalline Solids*, Volume 1; Vol. ed.; V. Gerold; *Structure of Solids of Materials Science and Technology-A Comprehensive Treatment*, Ser. eds.; R. W. Cahn, P. Haasen, and E. J. Kramer. VCH, Weinheim.

Finnis, M. W. and J. E. Sinclair (1984). *Phil. Mag. A* 50, 45.

Fivel, M. C., T. J. Gosling, and G. R. Canova (1996). *Mod. Sim. Mater. Sci. Eng.* 4, 581.

Fleck, A., G. M. Muller, M. F. Ashby, and J. W. Hutchinson (1994). *Acta Metall.* 42, 475.

Flor, J. a., C. V. Thompson, and P. D. Bristowe (1994). *J. Mater. Res.* 9, 2411.

Flynn, M. j. (1996). *IEEE Trans. Comput.* 54, 1901.

Flynn, S. M (1972). *IEEE Trans. Comput.* C 21, 948.

- Foiles, S. M. (1989). *Acta Metall.* 37, 2815.
- Foiles, S. M. (1996). In *Interatomic Potentials for Atomistic Simulations*, Volume 21 of *MRS Bulletin*, special ed.; A. F. Voter, pp. 24. Materials Research Society.
- Foreman, A. J. E. and M. J. Makin (1966). *Phil. Mag.* 14, 911.
- Forsythe, G. E. and W. R. Wasow (1960). *Finite Difference Methods for Partial Differential Equations*. John Wiley, New York.
- Franciosi, P., M. Berveiller, and A. Zaoui (1980). *Acta Metall.* 28, 273.
- Frank, F. C. (1949). *Proc. Phys. Soc. A* 62, 131.
- Freedman, D. (1982) *Brownian Motion and Diffusion*. Springer-Verlag.
- Friedel, J. (1952). *Phil. Mag.* 43, 153.
- Friedel, J. (1956). *Les Dislocations*. GAUTHIER-Villars, Paris.
- Friedel, J. (1964). *Dislocations*. Pergamon Press.
- Frisch, U., B. Hasslacher, and Y. Pomeau (1986). *Phys. Rev. Lett.* 56, 1505.
- Frontera, C., E. Vives, and A. Planes (1993). *Phys. Rev. B* 48, 9321.
- Frontera, C., E. Vives, and A. Planes (1995). *Phys. Rev. B* 51, 11369.
- Frost, H. J. and C. V. Thompson (1987a). *Acta Metall.* 35, 529.
- Frost, H. J. and C. V. Thompson (1987b). In *Proceedings 31st Annual International Technical Symposium on Optical and Optoelectronic Applied Science and Engineering, San Diego, California, USA*. SPIE.
- Frost, H. J. and C. V. Thompson (1988). *J. Elect. Mater.* 17, 447.
- Frost, H. J., C. V. Thompson, and D. T. Walton (1990). *Acta Metall.* 38, 1455.
- Frost, H. J., J. Whang, and C. V. Thompson (1986). In *Proceedings 7th RISø International Symposium on Materials Science*, Vol. eds.; N. Hansen, D. Juul Jensen, Tleffers, and B. Ralph, pp. 315. RISø National Laboratory, Roskilde.
- Furu, T. and K. M. E. Nes (1990). *Mater. Sci. Technol.* 6, 1093.
- Gandin, C. and M. Rappaz (1994). *Acta Metall.* 42, 2233.
- Gandin, C. and M. Rappaz (1997). *Acta Mater.* 45, 2187.

- Gardiner, C. W. (1985). *Handbook of Stochastic Methods*. Springer Series in Synergetics, Ser. ed.; H. Haken. Springer-Verlag.
- Garrido, L. (1980). *Systems far from Equilibrium*. Springer-Verlag.
- Gerhardt, M. and H. Schuster (1989). *Physica D* 36, 209.
- Getis, A. and B. N. Boots (1979). *Models of Spatial Processes*. Cambridge University Press.
- Ghoniem, N. M. and R. J. Amodel (1989). *Phys. Rev. B* 41, 6958.
- Gil Sevilliano, J. (1993). Chapter 2; *Flow Stress and Work Hardening*, Volume 6; Vol. ed.; H. Mughrabi; *Plastic Deformation and Fracture of Materials of Materials Science and Technology-A Comprehensive Treatment*, Ser. eds.; R. W. Cahn, P. Haasen, and E. J. Kramer. VCH, Weinheim.
- Gil Sevilliano, J., P. van Houtte, and E. Aernoudt (1980). *Prog. Mater. Sci.* 25, 69.
- Gillis, P. P. and J. Kratochvil (1970). *Phil. Mag.* 21, 425.
- Gilmer, G. H., Grabow, and A. F. Bakker (1990). *Mater. Sci. Eng. B* 6, 101.
- Gitt, A. (1997). *Diplomarbeit*.
- Gittus, J. and J. Zarka (1986). *Modeling Small Deformations of Polycrystals*. Elsevier Applied Science, London.
- Gladyszewski, G. and L. Gladyszewski (1991). *Phys. Stat. Sol. (B)* 166, K11.
- Glazier, J. A., M. P. Anderson, and G. S. Grest (1990). *Phil. Mag. B* 62, 615.
- Godwin, P. D., A. P. Horsfield, and A. P. Sutton (1996). *Phys. Rev. B* 54, 15785.
- Gonzalez-Miranda, J., A. Labarta, and M. Puma (1994). *Phys. Rev. E* 49, 2041.
- Goringe, C. M., L. J. Clark, and A. P. Sutton (1997). *J. Phys. Chem. B* 101, 1498.
- Goringe, C. M. and A. P. Sutton (1996). *Mater. Sci. Eng.* 37, 150.
- Goryachev, S. B. (1996). In *Proceedings of NATO ASI on Computer Simulation in Materials Science*, Vol. eds.; H. O. Kirchner, L. P. Kubin, and V. Pontikis, Volume 308 of *NATO Advanced Science Institutes Series, Series E: Applied Sciences*, pp. 17. Kluwer Academic in cooperation

with NATO Science Division.

Gosling, T. J. and J. R. Willis (1994). *J. Mech. Phys. Sol.*, 42, 1199.

Gotoh, M. (1978). *Int. J. Numer. Mech. Eng.* 12, 101.

Gotoh, M. (1980). *Int. J. Mech. Sci.* 22, 367.

Gotoh, M. and F. Ishise (1978). *Int. J. Mech. Sci.* 20, 423.

Gottstein, G. (1984). *Rekristallisation metallischer Werkstoffe* (in German). DGM Informationsgesellschaft, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde.

Gottstein, G. (1996). *Arbeits- und Ergebnisbericht 94-96, Integrative Werkstoffmodellierung*, SFB 370, Deutsche Forschungsgemeinschaft (Collaborative Research Center on Integrated Modeling of Materials), Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Institut für Metallkunde und Metallphysik.

Gottstein, G. and A. S Argon (1987). *Acta Metall.* 35, 1261.

Granato, A. V. K. Lucke, J. Schlipf, and L. J. Teutonico (1964). *J. Appl. Phys.*, 9.

Grandjean, N., J. Massies, and M. Leroux (1996). *Phys. rev. B* 53, 998.

Grassberger, P., F. Krause, and F. von der Twer (1984). *J. Phys. A Lett.* 17, L105.

Greenwood, G. W. (1956), *Acta Metall.* 4, 243.

Grest, G. S., M. P. Anderson, and D. J. Srolovitz (1998). *Phys. Rev. B* 38, 4752.

Grosbas, M. (1988). In *Non-Linear Phenomena in Materials Science I*, Vol. ed.: L. P. Kubin, Volume 3-4 of *Solid State Phenomena*, pp. 17. Trans Tech Publication, CH-Aedermannsdorf.

Gu, L., B. Chakraborty, and J. L. Lebowitz (1996). *Phys. Rev. B* 53, 11985.

Guan, J., M. E. Casida, and D. R. Salahub (1995). *Phys. Rev. B* 52, 2184.

Guenin, R., P. C. Clapp, and J. A. Rifkin (1996). *Mater. Sci. Eng. B* 37, 193.

Gulluoglu, A. N. and C. S. Hartley (1992). *Mod. Sim. Mater. Sci. Eng.* 1, 1.

Gulluoglu, A. N. and C. S. Hartley (1993). *Mod. Sim. Mater. Sci. Eng.* 1, 383.

Gulluoglu, A. N., R. LeSar, D. J. Srolovitz, and P. S. Lomdahl (1990). In *Simulation and Theory of Evolving Microstructures*, Vol. eds.: M. P. Anderson and A. D. Rollett, pp. 239. The Minerals, Metals and Materials Society, TMS Publication.

Gulluoglu, A. N., D. J. Srolovitz, R. LeSar, and P. S. Lomdahl (1989). *Scr. Metall.* 23, 1347.

Gumbsch, P. (1996a), In *Proceedings of NATO ASI on Computer Simulation in Materials Science*, Vol. eds.: H. O. Kirchner, L. P. Kubin, and V. Pontikis, Volume 308 of *NATO Advanced Science Institutes Series, Series E: Applied Sciences*, pp. 227. Kluwer Academic in cooperation with NATO Science Division.

Gumbsch, P. (1996b). *Z. Metallk.* 96, 341.

Gumbsch, P., M. S. Daw, and S. M. Foiles (1991). *Phys. Rev. B* 43, 13833.

Gumbsch, P., S. J. Zhou, and B. L. Holian (1997). *Phys. Rev. B* 55, 3445.

Gunton, J. D., M. San Miguel, and P. S. Sahni (1983). In *The Dynamics of First Order Phase Transitions*, Vol. eds.: C. Domb and J. L. Lebowitz, Volume 8 of *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, pp. 267. Academic Press, New York.

Guo, X., B. Zhong, and S. Peng (1994). *Surf. Sci.* 321, L261.

Gurtin, M. E. (1989). *Quart. Appl. Mathemat.* 47, 129.

Gurtin, M. E. (1996). *Physica D* 92, 178.

Haas, F. M., R. Hilfer, and K. Binder (1995). *J. Chem. Phys.* 102, 2960.

Haasen, P. (1984). *Physikalische Metallkunde*, Kap. 8. Springer-Verlag.

Haasen, P. (1991). *Phase Transformations in Materials*, Volume 5 of *Materials Science and Technology-A Comprehensive Treatment*, Ser. eds.: R. W. Cahn, P. Haasen, and E. J. Kramer. VCH, Weinheim.

Haberlandt, R., S. Fritsche, G. Peinel, and K. Heinzinger (1995). *Molekuldynamik*. Verlag Friedrich Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden.

Haberman, R. (1983). *Elementary Applied Partial Differential*

Equations. Prentice-Hall, Englewood Cliffs.

HaeBner, F. (1978). *Recrystallization of Metallic Materials*. Dr. Riederer Verlag GmbH.

Haken, H. (1978). *Synergetics*. Springer Series in Synergetics, Ser. ed. : H. Haken. Springer-Verlag.

Haken, H. (1983). *Advanced Synergetics*. Springer Series in Synergetics, Ser. ed. : H. Haken. Springer-Verlag.

Halmos, P. R. (1995). *Lectures on Ergodic Theory*. Chelsea Publishing Co., New York.

Hamilton, J. C., M. S. Daw, and S. M. Foiles (1995). *Phys. Rev. Lett.* 74, 2760.

Hamilton, J. C. and S. M. Foiles (1995). *Phys. Rev. Lett.* 75, 882.

Hammersley, J. M. and D. C. Handscomb (1964). *Monte Carlo Methods*. Methuen's Statistical Monographs. Methuen/John Wiley, New York.

Hammonds, K. D., I. R. McDonald, and D. J. Tildesley (1993). *Mol. Phys.* 78, 173.

Hansen, N., D. J. Jensen, Y. L. Liu, and B. Ralph (1995). In *Proceedings 16th RISø International Symposium on Materials Science*, Vol. eds. : N. Hansen, D. Juul Jensen, Y. L. Liu, and B. Ralph, RISø National Laboratory, Roskilde.

Hardy, J., O. de Pazzis, and Y. Pomeau (1976). *Phys. Rev. A* 13, 1949.

Harrison, J. A., r. j. Colton, and D. W. Brenner (1993). *Wear* 168, 127.

Hartley, P., I. Pillinger, and C. E. N. Sturgess (1992). *Modeling of Material Deformation Processes*. Springer Verlag.

Hartman, P. (1964). *Ordinary Differential Equations*. John Wiley, New York.

Hasenbusch, M. and K. Pinn (1994). *Physica A* 203, 189.

Hashin, Z. and S. Shtrikman (1962a). *J. Mech. Phys. Solids* 10, 335.

Hashin, Z. and S. Shtrikman (1962b). *J. Mech. Phys. Solids* 10, 343.

Havlicek, F., J. Kratochvil, M. Tokuda, and V. Lev (1990). *Int.*

J. Plast. 6, 281.

Havner, K. S. (1992). *Finite Plastic Deformation of Crystalline Solids*. Cambridge University Press.

Heermann, D. W. (1986). *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics*. Springer-Verlag.

Heermann, D. W. and A. N. Burkitt (1991). *Parallel algorithms for statistical physics problems*, Volume The Monte Carlo Method in Condensed Matter Physics, Vol. 71 of *Topics in Applied Physics*. Springer-Verlag.

Henderson, J. R., I. G. Main, and M. G. Norman (1994). *Pure and Appl. Geo. Phys.* 142, 545.

Herring, C. (1950). *J. Appl. Phys.* 21, 437.

Hesselbarth, H. W. and I. R. Gobel (1991). *Acta Metall.* 39, 2135.

Hesselbarth, H. W. and E. Steck (1992). In *Non-Linear Phenomena in Materials Science II*; Vol. eds.: G. Martin and L. P. Kubin, Volume 23-24 of *Solid State Phenomena*, PP. 445. Trans Tech Publication, CH-Aedermannsdorf.

Heuer, H. O. (1993). *J. Stat. Phys.* 72, 789.

Hill, R. (1950). *The Mathematical Theory of Plasticity*. Oxford Science Publication, Clarendon Press, Oxford.

Hill, R. (1952). *Proc. R. Soc. London A* 56, 349.

Hill, R. (1963). *J. Mech. Phys. Solids* 11, 357.

Hill, R. (1987). *J. Mech. Phys. Solids* 35, 23.

Hill, T. L. (1956). *Statistical Mechanics*. McGraw-Hill, New York.

Himmel, L. (1963). *Recovery and Recrystallization of Metals*. John Wiley, New York.

Hirsch, J. (1997). *Simulation, Modellierung, Informationssysteme* (in German). DGM Informationsgesellschaft, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde.

Hirsch, J. and K. Lucke (1988a). *Acta Metall.* 36, 2863.

Hirsch, J. and K. Lucke (1988b). *Acta Metall.* 36, 2883.

Hirsch, J., E. Nes, and K. Lucke (1987). *Acta Metall.* 35, 427.

Hirth, J. P. (1996). *Private communication*.

Hirth, J. P. and J. Lothe (1968). *Theory of Dislocations*, 1st Edition. McGraw-Hill Series in Materials Science ND Engineering.

Hirth, J. P. and J. Lothe (1982). *Theory of Dislocations*, 2nd Edition. John Wiley. New York.

Hoagland, R. G., M. S. Daw, and S. M. Foiles (1990). *J. Mater. Res.* 5, 313.

Hockney, R. W. and J. W. Eastwood (1981). *Computer Simulation using Particles*. McGraw-Hill.

Hofmann, D. and M. W. Finnis (1994). *Acta Metall.* 42, 3555.

Hohenberg, P. C. and B. I. Halperin (1977). *Rev. Mod. Phys.* 49, 435.

Hohenberg, P. C. and W. Kohn (1964). *Phys. Rev. B* 136, 864.

Hokanson, J. L. (1963). *J. Appl. Phys.* 34, 2337.

Holm, E. A., A. D. Rollett, and D. J. Srolovitz (1996). In *Proceedings of NATO ASI on Computer Simulation in Materials Science*, Vol. eds. : H. O. Kirchner, L. P. Kubin, and V. Pontisis, Volume 308 of *NATO Advanced Science Institutes Series, Series E: Applied Sciences*, PP. 373. Kluwer Academic in cooperation with NATO Science Division.

Holscher, M., D. Raabe, and K. Lucke (1994). *Acta Metall.* 42, 879.

Holzman, L. M., J. B. Adams, and S. M. Foiles (1991). *J. Mater. Res.* 6, 298.

Honerkamp, J. and H. Romer (1993). *Klassische Theoretische Physik*. Springer-Verlag.

Hong, T., J. R. Smith, and D. J. Srolovitz (1992). *Phys. Rev. B* 45, 8775.

Hong, T., J. R. Smith, and D. J. Srolovitz (1994). *J. Adhes. Sci. Technol.* 8, 837.

Honneff, H. (1980). Dissertation. Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Institut für Metallkunde und Metallphysik.

Honneff, H. and H. Mecking (1978). In *Proceedings 5th International Conference on Textures of Materials (ICOTOM5)*; Vol. eds. : G. Gottstein and K. Lücke, pp. 265. Springer-Verlag.

Honneff, H. and H. Mecking (1981). In *Proceedings 6th International Conference on Textures of Materials (ICOTOM 6)*; Vol. ed. : S. Nagashima, pp. 347. Iron and Steel Institute of Japan.

Hoover, W. G. (1986). *Molecular Dynamics*, Volume 258 of Lecture

Notes IN Physics. Springer-Verlag.

Hu, C. K. and S. S. Hsiao (1992). *Physica A* 184, 192.

Hu, H. (1962). *Trans. Met. Soc. AIME* 224, 75.

Hu, H. (1963). In *Recovery and Recrystallization of Metals*, Vol. ed., L. Himmel, pp. 311. John Wiley, New York.

Hu, H., R. S. Cline, and S. R. Goodman (1996). In *Proceedings of ASM Seminar on Recrystallization, Grain Growth and Textures*, Vol. ed., H. Margolin, PP. 295. American Society of Metals, Metals Park, Ohio.

Huang, J., M. Meyer, and V. Pontikis (1990). *Phys. Rev. B* 42, 5495.

Huang, J., M. Meyer, and V. Pontikis (1991). *J. Physique III* 1, 867.

Huang, K. (1963). *Statistical Mechanics*. John Wiley, New York.

Humphreys, F. J. (1992a). *Mater. Sci. Technol.* 8, 135.

Humphreys, F. J. (1992B). *Scr. Metall.* 27, 1557.

Humphreys, F. J. (1993). *Mater. Sci. For.* 113-115, 329.

Humphreys, F. J. and M. Hatherly (1995). *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*. Pergamon Press.

Hutchinson, J. W. (1970). *Proc. R. Soc. London A* 319, 247.

Hutchinson, J. W. (1976). *Proc. R. Soc. London A* 384, 101.

Inden, G. (1974). *Acta Metall.* 22, 945.

Indenbom, V. L. and J. Lothe (1992). *Elastic Strain Fields and Dislocation Mobility*, Volume 31 of *Modern Problems in Condensed Matter Sciences*, Ser. eds.; V. M. Agranovich and A. A. Maradudin, Elsevier Science, Amsterdam.

Indenbom, V. L. and S. S. Orlov (1967). *Sov. Phys. -JETP* 6, 274.

Janke, W. and R. Villanova (1995). *Phys. Lett.* 209, 179.

Jhan, R. J. and P. D. Bristowe (1990). *Scr. Metall.* 24, 1313.

Jiang, Z. and C. Ebner (1989a). *Phys. Rev. B* 40, 316.

Jiang, Z. and C. Ebner (1989b). *Phys. Rev. B* 40, 4833.

Johnson, W., R. F. Teng, and J. W. Balde (1992). Institute of Electrical and Electronic Engineers (IEEE) Press, New York.

Johnson, W. A. and R. F. Mehl (1939). *Trans. Met. Soc. AIME*

135, 416.

Johnson, W. C., J. M. Howe, D. E. Laughlin, and W. A. Soffa (1994). *Solid-Solid Phase Transformations*. The Minerals, Metals and Materials Society, TMS Publication.

Jokl, M. L., B. Vitek, and C. J. McMahon (1989). *Acta Metall.* 37, 87.

Jones, R. O. and O. Gunnarsson (1989). *Rev. Mod. Phys.* 61, 689.

Joos, B., Q. Ren, and M. S. Duesbery (1994). *Surf. Sci.* 302, 385.

Joos, B., Q. Ren, and P. Smith (1987). *Nonlinear Ordinary Differential Equations*. Oxford Applied Mathematics and Computing Sciences Series. Oxford University Press.

Justo, J. F., V. V. Bulatov, and S. Yip (1997). *Scr. Mater.* 36, 707.

Juul Jensen, D. (1992). *Scr. Metall.* 27, 1551.

Juul Jensen, D. (1997a). *Met. Mater. Trans. A* 28, 15.

Juul Jensen, D. (1997b). *Orientation Aspects of Growth during Recrystallization*. RisøR-978 (EN) National Laboratory.

Juul Jensen, D., Hansen, and F. J. Humphreys (1985). *Acta Metall.* 33, 2155.

Kalindindi, S. R., C. A. Bronhorst, and L. Anand (1992). *J. Mech. Phys. Solids* 40, 537.

Kalos, M. H. and P. A. Whitlock (1986). *Monte Carlo Methods*. John Wiley, New York.

Kamide, K., H. Iijima, and H. Shirataki (1994). *Polymer J.* 26, 21.

Karapiperis, T. (1995). *J. Stat. Phys.* 81, 165.

Karhausen, F. K. and R. K. and R. Kopp (1992). In *Proceedings 13th RISØ International Symposium on Materials Science*, Vol. eds.: S. I. Andersen, J. B. Bilde-Sørensen, N. Hansen, T. Leffers, H. Lilholt, O. B. Pedersen and B. Ralph, pp. 291. RISØ National Laboratory, Roskilde.

Kastner, H. (1978). *Architektur und Organisation digitaler Rechenanlagen*. Teubner Verlag, Stuttgart.

Kaufman, L. and H. Bernstein (1970). *Computer Calculation of Phase Diagrams*. Academic Press, New York.

Kawasaki, K. (1989). *Phil. Mag. B* 60, 399.

- Kelires, P. C. and J. Tersoff (1989). *Phys. Rev. Lett* 63, 1164.
- Kelvin, The Lord (1901). *Phil. Mag.* 2, 1.
- Kessler, L., H. Levine, and J. Koplik (1984). *Phys. Rev. A* 30, 3161.
- Kestin, J. and J. R. Dorfman (1971). *A Course in Statistical Thermodynamics*, Academic Press, New York.
- Kew, J., M. R. Wilby, and D. D. Vvedensky (1993). *J. Cryst. Growth* 127, 508.
- Khachaturyan, A. G. (1967). *Sov. Phys. -Solid State* 8, 2163.
- Khachaturyan, A. G. (1968). *Sov. Phys. -Solid State* 9, 2040.
- Khachaturyan, A. G. (1983). *Theory of Structural Transformations in Solids. Jolids*. John Wiley, New York.
- Khachaturyan, A. G., S. V. Semenovska, and J. W. Morris (1998). *Acta Metall.* 36, 1563.
- Khachaturyan, A. G. and G. A. Shatalov (1969). *Sov. Phys. -Solid State* 11, 118.
- Khanna, R., T. R. Welberry, and R. L. Withers (1993). *J. Phys.* 5, 4251.
- Khantha, M., V. Vitek, and D. P. Pope (1992). *Mater. Sci. Eng. A* 152, 89.
- Khein, A. and D. J. Singh (1995). *Phys. Rev. B* 51, 4105.
- Kikuchi, R. (1974). *J. Chem. Phys.* 60, 1071
- Khein, A. J. and J. F. Monahan (1977). *Assoc. Comput. Machin. Trans. Mathemat. Softw.* 3, 257.
- King, W. E., G. H. Campbell, T. Gaonis, G. Henshall, D. LESU-ER, E. Zywickz, and S. M. Foiles (1995). *Mater. Sci. Eng. A* 191, 1.
- Kinzel, W. (1985). *Z. Phys. B-Condensed Matter* 58, 229.
- Kirchner, H. O., L. P. Kubin, and V. Pontikis (1996). *Proceedings of NATO ASI on xomputer Simulation in Materials Science, Nano/Meso/Macroscopic Space and Time Scales*, Volume 308 of *NATO Advanced Science Institutes Series, Series E: Applied Sciences*. Kluwer Academic in cooperation With NATO Scientific Division.
- Kirchner, H. O. and J. Lothe (1986). *Phil. Mag. Lett.* A 53, L7.
- Klímanek, P. and W. Pantleon (1996). *Freiberger Forschungsheft Reihe B. Vol. 279, Reihe Werkstoffwissenschaft, Werkstofftechnologie*

Simulationstechniken in der Materialwissenschaft. Technische Universität Freiberg, Freiberg, Sachsen.

Klinkenberg, C., D. Raabe, and K. Lücke (1992). *Steel Res.* 63, 227.

Klix, F. And K. H. Schmelowsky (1982). *Mathematische Modellbildung in Naturwissenschaft und technik*. Akademie Verlag, Berlin.

Knuth, D. E. (1997). *The Art of computer Programming*. Addison-Wesley, Reading.

Kobayashi, R. (1993). *Physica D* 63, 410.

Kobayashi, R. (1994). *Exper. Mathemat.* 3, 59.

Kocks, U. F. (1966). *Phil. Mag.* 13, 541.

Kocks, U. F. (1970). *Metall. Trans.* 1, 1121.

Kocks, U. F. (1985). *Metall. Trans. A* 18, 2109.

Kocks, U. F. (1987). *Unified constitutive Equations for Creep and Plasticity*; Vol. ed.; A. K. Miller, Elsevier Science, Amsterdam.

Kocks, U. F. (1994). *Private communication*.

Kocks, U. F., A. S. Argon, and M. F. Ashby (1975). In *Prog. Mater. Sci.*, Ser. eds.; B. Chalmers, J. W. Christian, and T. B. Massalski, Volume 19. Pergamon Press.

Kocks, U. F., G. R. Canova, and J. J. Jonas (1983). *Acta Metall*, 31, 1243.

Kocks, U. F., G. R. Canova, and H. R. Wenk (1987). *Los Alamos Plasticity code*. Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM.

Kocks, U. F. and H. Chandra (1982). *Acta Metall.* 30, 695.

Kocks, U. F. and C. T. Necker (1994). In *Proceedings 15th RISØ International Symposium on Materials Science*, Vol. eds.; S. I. Andersen, J. B. Bilde-Sørensen, T. Lorentzen, O. B. Pedersen, and N. J. Sørensen, pp. 45. RISØ National Laboratory, Roskilde.

Kocks, U. F. and C. T. and G. Ceder (1996). *Phys. Rev. B* 54, 805.

Kohlhoff, G. D. (1988). *Textur- und Mikrostrukturentwicklung bei Walzumformung und Rekristallisation von Einkristallen kubisch-flächenzentrierter Metalle*. Dissertation. Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Institut für Metallkunde und Metallphysik.

Kohlhoff, S., P. Gumbsch, and H. F. Fischmeister (1991). *Phil. Mag. A* 64, 851.

Kohn, W. and L. J. Sham (1965). *Phys. Rev. A* 140, 1133.

- Kohyama, T. (1991). *J. Stat. Phys.* 63, 637.
- Kolmogorov, A. N. (1937). *Izv. Akad. Nauk. USSR Ser. Matematika* 1, 355.
- Kong, X. P. and E. G. D Cohen (1991). *J. Stat. Phys.* 62, 737.
- Koonin, S. E. (1986). *Computational Physics*. Benjamin/Cummings Publishing.
- Kosztin, I., B. Faber, and K. Schulten (1996). *Amer. J. Phys.* 64, 633.
- Kotrla, M. and A. C. Levi (1994). *Surf. Sci.* 317, 183.
- Kramers, H. A. (1940). *Physica* 7, 264.
- Kravchenko, V. Y. (1996). *Technol. Mech.* 16, 51.
- Kraska, M. and A. Bertram (1996). *Unified Constitutive Laws of Plastic Deformation*. Academic Press, London.
- Kravchenko, V. Y. (1996). *Sov. Phys. -Solid State* 8, 740.
- Krawietz, A. (1986). *Materialtheorie Mathematische Beschreibung des phänomenologischen thermomechanischen Verhaltens*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Kroner, E. (1958a). *Z. Phys.* 151, 504.
- Kroner, E. (1958b). *Kontinuumstheorie der Versetzungen und Eigenspannungen*, Volume 5 of *Ergebnisse der angewandten Mathematik*. Springer-Verlag, New York.
- Kroner, E. (1961). *Acta Metall.* 9, 155.
- Kroner, E. (1965). In *Fehlstellen, Plastizität, Strahlenschaden und Elektronentheorie*, Vol. Ed.: A. Seeger, Volume 1 of *Moderne Probleme der Metallphysik*. Springer-Verlag.
- Kroner, E. (1977). *J. Mech. Phys. Solids* 25, 137.
- Kruse, C., M. W. Finnis, and M. J. Gillan (1996). *Phil. Mag. Lett.* 73, 377.
- Kubin, L. P. (1998). *Non-Linear Phenomena in Materials I*, Volume 3-4 of *State Phenomena*. Trans Tech Publication, CH-Aedermannsdorf.
- Kubin, L. P. (1993a). *Phys. Stat. Sol. (A)* 135, 433.
- Kubin, L. P. (1993b). Chapter 4: *Dislocation Patterning*, Volume 6; Vol. ed.: H. Mughrabi, *Plastic Deformation and Fracture of Materials of Materials Science and Technology-A Comprehensive Treatment*, Ser. eds.: R. W. Cahn, P. Haasen, and E. J. Kramer. VCH, Weinheim.

Kubin, L. P. (1996). In *Proceedings of NATO ASI on Computer Simulation of Materials Science*, Vol. Eds. : H. O. Kirchner, L. P. Kubin, and V. Pontikis, Volume 308 of *NATO Advanced Science Institute Series, Series E: Applied Sciences*, pp. 273. Kluwer Academic in cooperation with NATO Science Division.

Kubin, L. P. , G. R. Canova, M. Condat, B. Devincere, V. Pontikis, and Y. J. M. Brechet (1992). In *Non-Linear Phenomena in Materials Science II*; Vol. Eds. : G. Martin and L. P. Kubin, Volume 23-24 of *Solid State Phenomena*, pp. 455. Trans Tech Publication, CH-Aedermannsdorf.

Kuhlmann-Wilsdorf, D. And N. Hansen (1991). *Scr. Metall.* 25, 1557.

Kuo, C. H and P. K. Gupta (1995). *Acta Metall.* 43, 397.

Kupper, T. And N. Masbaum (1994). *Acta Metall.* 42, 1847.

Kutner, R. And W. Bogusz (1992). *Z. Phys. B* 86, 461.

Lan, Y. , H. J. Klaar, and W. Dahl (1990). *Scr. Metall.* 24, 337.

Landau, L. D. (1937a). *Phys. Z. Sowjun.* 11, 26.

Landau, L. D. (1937b). *Phys. Z. Sowjun.* 11, 545. Landau, L. D (1965). *Collected Papers of L. D. Landau*, Vol. Ed. : D. ter Haar. Gordon and Breach, New York.

Landau, L. D. and E. M. Lifshitz (1980). *Statistical Physics*, Part I. Pergamon Press, London.

Landau, L. D. and E. M. Lifshitz (1981). *Physical Kinetics*. Pergamon Press, London.

Langer, J. S. (1980). *Rev. Mod. Phys.* 52, 1.

Langer, J. S. , N. Bar-On, and H. D. Miller (1975). *Phys. Rev. A* 11, 1417.

Lau, J. H. (1994). *Technologies for Multichip Modules*. Van Nostrand Reinhold, New York.

Lebensohn, R. A. and C. N. Tomé (1993a). *Phil. Mag. A* 67, 187.

Lebensohn, R. A. and C. N. Tome (1993b). *Acta Metall.* 41, 2611.

Lebensohn, R. A. and C. N. Tome (1994). *Mat. Sci. Eng. A* 175, 71.

Lee, C. S. and B. J. Duggan (1993). *Acta Metall.* 41, 2691.

Leffers, T. (1968). *Scr. Metall.* 2, 447.

Leffers, T. (1994). In *Proceedings 10th International Conference on*

Textures of Materials (ICOTOM 10), Mater. Sci. For., Vol. ed., H. J. Bunge, Volume 157-162, pp. 1815. Trans Tech Publications.

Leffers, T. And R. A. Lebensohn (1996). In *Proceedings of the 11th International Conference on Textures of Materials (ICOTOM 11)*, Sept. 1996, Xian, China, Vol. eds.; Z Ling, L. Zuo, Y. Chu, Volume 1, pp. 307. International Academic, Beijing.

Lehmer, D. H. . (1951). *Ann. Comput. Lab. Harvard University* 26, 141.

Leibfried, G. (1950). *Z. Phys.* 127, 344.

Leibfried, G. (1957). In *Dislocations and the Mechanical Properties of Crystals*, ed.; J. C. Fisher. John Wiley, New York.

Leiss, E. L. (1995). *Parallel and Vector Computing A Practical Introduction*. McGraw-Hill Series on Computer Engineering. McGraw-Hill.

Lemarchand, A. and M. Mareschal (1996). In *Proceedings of NATO ASI on Computer Simulation in Materials Science*, Vol. eds.; H. O. Kirchner, L. P. Kubin, and V. Pontikis, Volume 308 of *NATO Advanced Science Institutes Series, Series E; Applied Sciences*, pp. 259. Kluwer Academic in cooperation with NATO Science Division.

Lennard-Jones, J. E. (1924). *Proc. R. Soc. London A* 106, 463.

Lepinoux, J. (1996). In *Proceedings of NATO ASI on Computer Simulation in Materials Science*, Vol. eds.; H. O. Kirchner, L. P. Kubin, and V. Pontikis, Volume 308 of *NATO Advanced Science Institutes Series, Series E; Applied Sciences*, pp. 247. Kluwer Academic in cooperation with NATO Science Division.

Lépinoux, J. and L. P. Kubin (1987). *Scr. Metall.* 21, 833.

Lequeu, P., P. Gilormini, F. Montheillet, B. Bacroix, and J. J. Jonas (1987). *Acta Metall.* 35, 439.

Lequeu, P. and J. J. Jonas (1988). *Metall. Trans. A* 19, 105.

LeSar, R. and D. Clarke (1998). *Computer Simulation: A Textbook for Materials Scientist and Engineers (in prearation)*.

Leva, J. L. (1992). *Assoc. Comput. Machin. Trans. Mathemat. Softw.* 18, 449.

Li, H., L. Jun, and N. B. Ming (1991). *Solid State Commun.* 80, 311.

Li, H. and N. B. Ming (1997). *Solid State Commun.* 101, 351.

- Li, H. , X. D. Peng, and N. B. Ming (1995). *J. Cryst. Growth* 149, 241.
- Li, J. C. M. (1965). *Acta Metall.* 13, 1097.
- Lifshitz, E. M. and V. V. Slyozov (1961). *J. Phys. Chem. Sol.* 19, 35.
- Limoge, Y. and J. L. Bocquet (1988). *Acta Metall.* 36, 1717.
- Lipinski, P. And M. Berveiller (1989). *Int. J. Plast.* 5, 149.
- Lipinski, P. , A. Naddari, and Merveiller (1992). *Int. J. Solids Structures* 29, 1873.
- Liu, C. L. and S. J. Plimpton (1995a). *Phys. Rev. B* 51, 4523.
- Liu, C. L. and S. J. Plimpton (1995b). *J. Mater. Res.* 10, 1589.
- Liu, J. , J. M. Jin, and N. B. Ming (1989). *Solid State Commun.* 70, 763.
- Liu, Y. , T. Baudin, and R. Penelle (1996). *Scr. Mater.* 34, 1679.
- Livesley, R. K. (1983). *Finite Elements-An Introduction for Engineers*. Cambridge University Press.
- Livet, F. (1987). *Acta Metall.* 35, 2915.
- Lochte, L. (1997). *Unpublished results*.
- Lochte, L. , A. Gitt, and G. Gottstein (1998). *In preparation*.
- Lochte, L. and G. Gottsteiv (1996). In *Proceedings 5th International Workshop on the Computational Modeling of the Mechanical Behaviour of Materials, Aachen*, 1996 Vol. eds. : S. Schmauder and D. Raabe, Volume 7 of *Comput. Mater. Sci.* , Ser. eds. : U. Landman and R. Nieminen, pp. 115. Elsevier Science, Amsterdam.
- Loisel, B. , J. Lapujoulade, and V. Pontikis (1991). *Surf. Sci.* 256, 242.
- Lothe, J. and J. P. Hirth (1967). *J. Appl. Phys.* 38, 845.
- Love, A. E. H. (1892). *Theory of Elasticity*. Cambridge University Press.
- Lubarda, V. A. , J. A. Blume, and A. Needleman (1993). *Acta Metall.* 41, 652.
- Lucke, K. and K. Detert (1957). *Acta Metall.* 5, 628.
- Lucke, K. , J. Pospiech, K. H Virnich, and J. Jura (1981). *Acta Metall.* 29, 167.
- Lucke, K. and H. P. Stüwe (1963). In *Recovery and Recrystallization*

of Metals, Vol. Ed. : L. Himmel, pp. 171. John Wiley, New York.

Ludwig, G. (1979). *Makrosysteme, Physik und Mensch*, Volume 4 of *Einführung in die Grundlagen der Theoretischen Physik*. Verlag Friedrich Vieweg, Braun-schweig/Wiesbaden.

Lundquist, S. And N. H. March (1983). *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*. Plenum, New York.

Lutsko, J. F., D. Wolf, and S. Yip (1988a). *Phys. Rev. B* 38, 11572.

Lutsko, J. F., D. Wolf, and S. Yip (1988b). *Phys. Rev. B* 38, 11572.

Mahin, K. W., K. Hanson, and J. W. Morris Jr. (1980). *Acta Metall.* 28, 443.

Mahnke, R. (1996). In *Simulationstechniken in der Materialwissenschaft, Freiburger Forschungsheft Reihe B*, Vol. 279, Reihe Werkstoffwissenschaft, Werkstofftechnologie, Vol. eds. : P. Klimanel and W. Pantleon, pp. 167. Technische Universität Freiberg, Freiberg, Sachsen.

Mai, J. and W. Von Niessen (1991). *Phys. Rev. A* 44, 6165.

Majid, I., C. A. Counterman, and R. W. Balluffi (1994). *Acta Metall.* 42, 3331.

Majid, I., C. A. Counterman, and P. D. Bristowe (1994). *J. Phys. Chem. Solids* 55, 1007.

Mareschal, M. and A. Lemarchand (1996). In *Proceedings of NATO ASI on Computer Simulation of Materials Science*, Vol. eds. : H. O. Kirchner, L. P. Kubin, and V. Pontikis, Volume 308 of *NATO Advanced Science Institutes Series, Series E: Applied Sciences*, pp. 85. Kluwer Academic in co-operation with NATO Science Division.

Mark, J. E., M. E. Glicksman, and S. P. Marsh (1992). *Computational Methods in Materials Science*, Volume 278. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Pittsburgh.

Marsal, D. (1976). *Die numerische Lösung partieller Differentialgleichungen*. BI-Wissenschaftsverlag, Bibliographisches institut Mannheim Leipzig Wien Zürich.

Marthinsen, K., T. Furu, E. Nes, and N. Ryum (1990). In *Simulation and Theory of Evolving Microstructures*, Vol. eds. : M. P. Anderson and A. D. Rollett, pp. 87. The Minerals, Metals and Materials Society,

TMS Publication.

Marthinsen, K. , O. Lohne, and E. Nes (1989). *Acta Metall.* 37, 135.

Martin, C. (1994). *Rechnerarchitektur*. Hanser Studuenvucher der Informatik. Carl Hanser Verlag, Munchen Wien.

Martin, G. And L. P. Kubin (1992). *Non-Linear Phenomena in Materials Science II*, , Volume 23-24 of *Solid State Phenomena*. Trans Tech Publication, CH-Aedermannsdorf.

Martin, J. W. and R. D. Doherty (1976). In *Stability of Microstructure in Metallic Systems*, pp. 163. Cambridge University Press.

Marx, V. (1998). *Cellular automaton simulations of recrystallization phenomena, to be publ.* Dissertation, Rheinisch-Westfalische Technische Hochschule Aachen, Institut fur Metallkunde und Metallphysik.

Marx, V. And D. Raabe (1995). In *Proceedings 16th RISØ International Symposium on Materials Science*, Vol. eds. : N. Hansen, D. Juul Jensen, Y. L. Liu, and B. Ralph, pp. 461. RISØ National Laboratory, Roskilde.

Marx, V. , D. Raabe, and G. Gottstein (1995). In *Proceedings of the 4th European Conference on Advanced Materials and Processer, Euromat 95, Symposium F-Materials and Processing Control*, Volume 3, pp. 395. Published by Associazione Italiana di Metallurgia , Milano, Italy.

Marx, V. , D. Raabe, and G. Gottstein (1996). In *Proceedings of the 11th International Conference on Textures of Materials (ICOTOM 11)*, Sept. 1996, Xian, China, Vol. Eds. : Z. Liang, L. Zuo, Y. Chu, Volume 1, pp. 515 . Internationnal Academic, Beijing.

Mathur, K. K and P. R. Dawsom (1989). *Int. J. Plast.* 8, 67.

Mattsson, T. R. , U. Engberg, and G. Wahnstrom (1993). *Phys. Rev. Lett.* 71, 2615.

Maudlin, P. J. and S. K. Schiferl (1996). *Comput. Meth. Appl. Mech. Eng.* 131, 1.

Maudlin, P. J. S. I. Wright, U. F. Kocks, and M. S. Sahota (1996). *Acta Metaer.* 44, 4027.

McHugh, P. E. , R. J. Asaro, and C. F. Shih (1993a). *Acta Metall.* 41, 1461.

McHugh, P. E. , R. J. Asaro, and C. F. Shih (1993b). *Acta Metall.* 41, 1477.

McHugh, P. E. , R. J. Asaro, and C. F. Shih (1993c). *Acta Metall.*

41, 1488.

McHugh, P. E. , R. J. Asaro, and C. F. Shih (1993d). *Acta Metall.*

41, 1501.

Mecking, H. and U. F. Kocks (1981). *Acta Metall.* 29, 1865.

Mecking, K. and P. Klimanek (1998) . In *Proceedings of an International Conference on Textures, Sept. 1997, Clausthal, Germany*, eds. : R. Schwarzer and H. J. Bunge. Trans Tech Publication, CH-Aedermannsdorf.

Mendelson, A. (1968). *Plasticity; Theory and Application*. Macmillan, New York.

Menyhard, M. , M. Yan, and V. Vitek (1994). *Acta Metall.* 42, 2783.

Menyhard, M. , M. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. T. Teller, and E. Teller (1953). *J. Chem. Phys.* 21, 1087.

Meyer, M. and V. Pontikis (1989). In *Proceedings of NATO ASI on Computer Simulation in Materials Science, Interatomic Potentials, Simulation Techniques and Applications*, Vol. eds. : M. Meyer and V. Pontikis, Volume 205 of *NATO Advanced Science Institute Series, Series E; Applied Sciences*. Kluwer Academic in cooperation with NATO Science Division.

Milik, M. and A Orszagh (1989). *Polymer* 30, 581.

Miyazaki, T. , Y. Ishij, and K. Terakura (1991). *Prog. Theor. Phys. , Suppl.* 106, 173. Mohles, V. (1996). *Thermisch aktivierte Versetzungsbe-
wegung in Kristallen auf der Grundlage von Simulationsrechnungen*. Dissertation. Technische Universitat Braunschweig, Institut fur Metallphysik und Nukleare Festkorperphysik.

Mohles, V. And D. Ronnpagel (1996). In *Comput. Mater. Sci. , Proceedings 5th International Workshop on the Computational Modeling of the Mechanical Behaviour of Materials, Aachen, 1996* Vol. Eds. : S. Schmauder and D. Raabe, Volume 7 of *Comput. Mater. Sci. , Ser. eds. : U. Landman and R. Nieminen*, pp. 89. Elsevier Science, Amsterdam.

Molinari, A. , G. R. Canova, and S. Ahzi (1987). *Acta Metall.* 35, 2983.

Molinari, A. And S. Toth (1994). *Acta Metall.* 42, 2453.

Morales, J. J. and S. Toxvaerd (1992). *Comput. Phys. Com.* 71, 71.

Morhacova, E. (1995). *Cryst. Res. Technol.* 30, K9.

Moriarty, J. A. (1988). *Phys. Rev. B* 38, 3199.

Moriarty, J. A. (1994). *Phys. Rev. B* 49, 12431.

- Morral, J. E. And J. W. Cahn (1971). *Acta Metall.* 19, 1037.
- Morse, P. M. (1929). *Phys. Rev.* 34, 57.
- Mughrabi, H. (1980). In *Proceedings of the 5th International Conference on the Strength of Metals and Alloys ICSMA 5*, Vol. eds. ; P. Haasen, V. Gerold, and G. Kostorz, Volume 3, pp. 1615. Pergamon Press, Oxford.
- Mughrabi, H. (1983). *Acta Metall.* 31, 1367.
- Mughrabi, H. (1993). *Plastic Deformation and Fracture of Materials*; Vol. Ed. ; H. Mughrabi, Volume 6 of *Materials Science and Technology -A Comprehensive Treatment*, Ser. eds. ; R. W. Cahn, P. Haasen, and E. J. Kramer. VCH, Weinheim.
- Mughrabi, H. , T. Ungar, W. Kienle, and M. Wileens (1986). *Phil. Mag.* A 53, 793.
- Mukherjee, A. , S. Schmauder, and M. Rühle (1995). *Acta Metall.* 43, 4083.
- Muller, D. , X. Lemoine, and M. Berveiller (1994a). In *Proceedings 15th RISø International Symposium on Materials Science*, eds. ; S. I Andersen, J. B. Bilde-Sørensen, T. Lorentzen, O. B. Pedersen, and N. J. Sørensen, pp. 75. RISø National Laboratory, Roskilde.
- Muller, D. , X. Lemoine, and M. Berveiller (1994b). In *Proceedings 10th International Conference on Textures of Materials (ICOTOM 10)*, *Mater. Sci. For.* , Volume 157-162, pp. 1821. Trans Tech Publications.
- Muller, K. H. (1985). *J. Appl. Phys.* 58, 2573.
- Muller-Krumbhaar, H. (1989). *Computersimulation in der Physik*, Volume 20 of *Ferienkurse der Kernforschungsanlage Julich*, Institut für Festkörperforschung. Kernforschungsanlage Julich.
- Munster, A. (1974). *Statistical Thermodynamics*, Volume I and II. Springer-Verlag.
- Mura, T. (1963). *Phil. Mag.* 8, 843.
- Mura, T. (1987). *Micromechanics of Defects in Solids*. Martinus Nijhoff, Dordrecht.
- Murch, G. E. and H. Zhang (1995). *Phil. Mag.* A 72, 249.
- Nabarro, F. R. N. (1947a). *Proc. Phys. Soc.* 59, 256.
- Nabarro, F. R. N. (1947b). *Report on the Conference on the Strength of Solids*. Dislocations in Solids. Physical Society, London.
- Nabarro, F. R. N. (1951). *Proc. R. Soc. London A* 209, 278.
- Nabarro, F. R. N. (1989). *Dislocations in Solids*. Elsevier Science,

Amsterdam; Ser. ed. : F. R. N. Nabarro.

Nadgorny, E. (1988). In *Prog. Mater. Sci.*, Pergamon Press, Vol. Eds. : J. W. Christian, P. Haasen, and T. B. Massalski, Volume 31.

Nauck, D., F. Klawonn, and R. Kruse (1994). *Neuronale Netze und FAUZZY-Systeme*. Verlag Friedrich Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden.

Neelamkavil, F. (1987). *Computer Simulation and Modeling*. John Wiley, New York.

Nemat-Nasser, S. and M. Hori (1993). *Micromechanics; Overall Properties of Heterogeneous Materials*. North-Holland Series in Applied Mathematics and Mechanics. North-Holland, Amsterdam.

Neumann, P. D. (1971). *Acta Metall.* 19, 1233.

Ninomiya, T. (1970). *Fundamental Aspects of Dislocation Theory*, Vol. Eds. : J. A. Simmons, R. DE Wit, and R. Bullough 1, 315.

Norskov, J. K. And N. D. Lang (1980). *Phys. Rev. B* 21, 2131.

Nose, S. (1984a). *J. Chem. Phys.* 81, 511.

Nose, S. (1984b). *Mol. Phys.* 52, 255.

Nummelin, E. (1994). *J. Stat. Phys.* 75, 879.

Nye, J. F. (1953). *Acta Metall.* 1, 153.

Nye, J. F. (1967). *Physical Properties of Crystals*. Oxford University Press.

Ochiai, S., P. W. M. Peters, and K. Schulte (1991). *J. Mater. Sci.* 26, 5433.

Oden, J. T. (1972). *Finite Elements of Nonlinear Continua*. McGraw-Hill, New York.

Onsager, L. (1931a). *Phys. Rev.* 37, 405.

Onsager, L. (1931b). *Phys. Rev.* 38, 2265.

Onuki, A. (1989). *J. Phys. Soc. Jpn.* 58, 3065.

Orowan, E. (1934). *Z. Phys.* 89, 634.

Ossadnik, P. (1993). *Int. J. Mod. Phys.* 4, 127.

Ostwald, W. (1990). *Z. Phys. Chem.* 34, 495.

Owen, D. And E. Hinton (1980). *Finite Elements in Plasticity; Theory and Practice*. Pineridge Press, Swansea, Wales.

Packard, N. And S. Wolfram (1985). *J. Stat. Phys.* 38, 90.

Packard, N. H. (1986). In *Theory and Applications of Cellular Automata*, Vol. ed. : S. Wolfram, Volume 1 of *Advanced Series on Complex*

Systems, selected papers 1983-1986, PP. 305. World Scientific, Singapore.

Pan, J. and A. C. F. Cocks (1993). *Comput. Mater. Sci.* 1, 95.

Pang, T. (1997). *Computational Physics*. Cambridge University Press.

Pantelides, S. T. (1994). *Comput. Mater. Sci.* 2, 149.

Papajova, D., S. Nemeth, and M. Vesely (1995). *Thin Sol. Fil.* 47, 267.

Parinello, M. And A. RAHMAN (1981). *J. Appl. Phys.* 52, 7182.

Parr, R. G. and W. Yand (1989). *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York.

Paxtom, A. T. And A. P. Sutton (1989). *Acta Metall.* 37, 1693.

Peczak, P. (1995). *Acta Metall.* 43, 1297.

Pedersen, O. B. and T. Leffers (1987). In *Proceedings 8th RISØ International Symposium on Materials Science*, Vol. eds.: S. I. Andersen, J. B. Bilde-Sørensen, N. Hansen, T. Leffers, H. Lilholt, O. B. Pedersen, and B. Ralph, pp. 147. RISØ National Laboratory, Roskilde.

Peierls, R. E. (1940). *Proc. Phys. Soc.* 52, 34.

Pekalski, A. And M. Ausloos (1994). *J. Chem. Phys.* 100, 3175.

Peng, G., J. U. Sommer, and A. Blumem (1996). *Phys. Rev. E* 53, 5509.

Penrose, O. And P. C. Fife (1990). *Physica D* 43, 44.

Pestman, B., J. T. M. de Hossom, and V. Vitek (1991). *Phil. Mag.* A 64, 951.

Pestmam, B., J. T. M. De Hossom, and V. Vitek (1989). *Scr. Metall.* 23, 1431.

Petersen, N. K. And P. Alstrom (1997). *Physica A* 235, 473.

Pettifor, D. G. (1990). *J. Chem. Soc.* 86, 1209.

Pettifor, D. G. (1992). *Mater. Sci. Technol.* 8, 345.

Pettifor, D. G. (1993). Chapter 2; *Electron Theory of Crystal Structure*, Volume 1; Vol. Ed.: V. Gerold; *Structure of Solids of Materials Science and Technology - A Comprehensive Treatment*, Ser. eds.: R. W. Cahn, P. Haasen, and E. J. Kramer, VCH, Weinheim.

Pettifor, D. G. And A. H. Cottrell (1992). *Electron Theory in Alloy Design*. The Institute of Materials, London.

Pezzee, C. E. And D. C. Dunand (1994). *Acta Metall.* 42, 1509.

Phillpot, S. R., J. F. Lutsko, and D. Wolf (1989a). *Phys. Rev. B*

40, 2831.

Phillipot, S. R., J. F. Lutsko, and D. Wolf (1989b). *Solid State Commun.* 70, 265.

Pieracci, A. (1997). *Fatigue Fract. Eng. Mater.* 20, 109.

Pimienta, P. J. P., E. J. Garboczi, and W. C. Carter (1992). *Comput. Mater. Sci.* 1, 63.

Pinches, M. R. S. and D. J. Tildesley (1996). *Surf. Sci.* 367, 177.

Plimpton, S. and B. Hendrickson (1996). *J. Comput. Chem.* 17, 326.

Plotz, W. M., K. Hingerl, and H. Sitter (1994). *Semiconductor Sci. Techn.* 9, 2224.

Pointon, A. J. (1967). *An Introduction to Statistical Physics*. Longman, London.

Polanyi, M. (1934). *Z. Phys.* 89, 660.

Porter, D. A. and K. E. Easterling (1992). *Phase Transformations in Metals and Alloys*. Chapman and Hall, London.

Potts, R. B. (1952). *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 48, 106.

Predeleanu, M. (1987). *Computational Techniques for the Prediction of Materials Processes and Defects*. Elsevier Science, Amsterdam.

Press, W. H. And S. A. Teukolsky (1992). *Comput. Phys.* 6, 522.

Prinz, F. B. And A. S. Argon (1984). *Acta Metall.* 32, 1021.

Procacci, P., T. Darden, and M. Maarchi (1996). *J. Phys. Chem.* 100, 10464.

Pschyrembel, W. (1990). *Pschyrembel Klinisches Wörterbuch*. Verlag de Gruyter.

Qin, Z. And G. E. Murch (1993). *Phil. Mag.* 67, 381.

Quade, W., G. Hupper, and E. Scholl (1994a). *Phys. Rev. B* 49, 13408.

Quade, W., G. Hupper, and E. Scholl (1994b). *Phys. Rev. B* 49, 6748.

Raabe, D. (1992). *Texturen kubisch-raumzentrierter Übergangsmetalle*. Dissertation. Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Institut für Metallkunde und Metallphysik.

Raabe, D. (1994). *Phys. Stat. Sol. (B)* 181, 291.

Raabe, D. (1995a). In *Proceedings of the 4th European Conference on Advanced Materials and Processes, Symposium F-Materials and Processing*

Control, F4-Modeling of Microstructure Evolution and Processing, pp. 187.

Associazione Italiana di Metallurgia.

Raabe, D. (1995b). *Phys. Stat. Sol. (B)* 192, 23.

Raabe, D. (1995c). *Mater. Sci. Technol.* 11, 455.

Raabe, D. (1995d). *Mater. Sci. Eng. A* 197, 31.

Raabe, D. (1995e). *Acta Metall.* 43, 1023.

Raabe, D. (1996a). *Phil. Mag. A* 73, 1363.

Raabe, D. (1996b). *Z. Metallk.* 87, 493.

Raabe, D. (1996c). *Acta Metall.* 44, 937.

Raabe, D. (1997). *Microstructure Simulation in Materials Science*. Shaker Verlag, Aachen.

Raabe, D. (1998a). *Phil. Mag. A* 77, 751.

Raabe, D. (1998b). In *Proceedings of an International Conference on Textures, Sept. 1997, Clausthal, Germany*, eds.: R. Schwarzer and H. J. Bunge. Trans Tech Publication, CH-Aedermannsdorf.

Raabe, D. and J. Boeslau (1994). In *Proceedings 15th RISØ International Symposium on Materials Science*, eds.: S. I. Andersen, J. B. Bilde-Sørensen, T. Lorentzen, O. B. Pedersen, and N. J. Sørensen, pp. 481. RISØ National Laboratory, Roskilde.

Raabe, D. and H. J. Bunge (1997). *Proceedings of the Symposium on Computer Simulation and Modeling in Texture Research, Aachen, Oct. 1995*, Vol. eds.: D. Raabe and H. J. Bunge, Volume 28 of *Text. Microstruct.*, Ser. ed.: H. J. Bunge. Gordon and Breach Science.

Raabe, D. and K. Lücke (1993). *Mater. Sci. Technol.* 9, 302.

Raabe, D. and K. Lücke (1994). In *Proceedings 10th International Conference on Textures of Materials (ICOTOM 10)*, *Mater. Sci. For.*, Vol. ed.: H. J. Bunge, Volume 157-162, pp. 1469. Trans Tech Publications.

Raabe, D. and W. Mao (1995). *Phil. Mag. A* 71, 805.

Raabe, D. and F. Roters (1995). In *Proceedings of the 4th European Conference on Advanced Materials and Processes, Euromat 95, Symposium F-Materials and Processing Control, Volume 3*, pp. 395. Associazione Italiana di Metallurgia, Milano, Italy.

Raabe, D., F. Roters, and V. Marx (1996). *Text. Microstruct.* 26-27, 611.

Radhakrishnan, B. and T. Zacharia (1995). *Met. Mater. Trans*

26, 2123.

Raeker, T. J. And A. E. DePristo (1991). *Int. Rev. Chem. Phys.* 93, 1.

Rahman, A. (1964). *Phys. Rev.* 136 A, 405.

Rao, S. S. (1989). *The Finite Element Method in Engineering*. Pergamon Press.

Raphanel, J. L. And P. Van Houtte (1985). *Acta Metall.* 33, 1481.

Ratke, L. (1987). *Zur Kinetik der Vergröberung von Dispersoiden in strömenden Flüssigkeiten*. Habilitationsschrift. Max-Planck Institut für Metallforschung, Universität Stuttgart.

Ratke, L. And W. K. Thieringer (1985). *Acta Metall.* 33, 1793.

Rauh, H. And D. Simon (1978). *Phys. Stat. Sol. (A)* 46, 499.

Reher, F. (1998). *Cellular automaton simulations of recrystallization phenomena* (in German). Dissertation. Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Institut für Metallkunde und Metallphysik.

Reichl, L. E. (1980). *A Modern Course in Statistical Physics*. Edward Arnold.

Reif, F. (1965). *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*. McGraw-Hill, New York.

Reiter, J., G. Zifferer, and O. F. Olaj (1990). *Macromolecules* 23, 224.

Renouard, M. And M. Wintenberger (1980). *Comptes Rendus Academie des Science Paris B* 290, 403.

Reppich, B. (1993). Chapter 7; *Particle Strengthening*, Volume 6; Vol ed. ; H. Mughrabi; Plastic Deformation and Fracture of Materials of Materials Science and Technology-A Comprehensive Treatment, Ser. eds. ; R. W. Cahn, P. Haasen, and E. J. Kramer. VCH, Weinheim.

Reuss, A. (1930). *Mathematik und Mechanik* 10, 266.

Reynolds, A. E., D. Kaletta, and G. Ertl (1989). *Surf. Sci.* 452, 452.

Rezende, J. L. L., A. Ludwig, and P. R. Sahn (1996). In *Simulationstechniken in der Materialwissenschaft, Freiburger Forschungsheft Reihe B*, Vol. 279, Reihe Werkstoffwissenschaft, Werkstofftechnologie, Vol. eds. ; P. Klimanek and W. Pantleon, pp. 193. Technische Universität Freiberg, Freiberg, Sachsen.

Rhee, M., J. P. Hirth, and H. M. Zbib (1994). *Acta Metall.*

42, 2645.

Rice, J. R. (1971). *J. Mech. Phys. Solids* 19, 433.

Rice, J. R. (1975). In *Constitutive Equations in Plasticity*, Vol. ed. : A. S. Argon, pp. 23. MIT Press, Cambridge.

Richtmyer, R. D. and K. W. Morton (1967). *Difference Methods for Initial Value Problems*. Interscience.

Risken, H. (1984). *The Fokker-Planck Equation*. Springer Series in Synergetics, Ser. ed. : H. Haken. Springer-Verlag.

Ritter, H., T. Martinetz, and K. Schulten (1991). *Neuronale Netze*. Addison-Wesley, Bonn.

Rittner, J. D., S. M. Foiles, and D. N. Seidman (1994). *Phys. Rev. B* 50, 12004.

Robertson, D. H., D. W. Brenner, and C. T. White (1995). *J. Chem. Phys.* '99, 15721.

Rogers, T. M. (1989). *Phys. Rev. B* 39, 11956.

Rogers, T. M., K. R. Elder, and R. C. Desai (1988). *Phys. Rev. B* 37, 9638.

Roland, C. And M. Grant (1989). *Phys. Rev. B* 39, 11971.

Rollett, A. D., M. J. Luton, and D. J. Srolovitz (1992). *Acta Metall.* 40, 43.

Rollett, A. D., D. J. Srolovitz, and M. P. Anderson (1989). *Acta Metall.* 37, 1227-1240.

Rollett, A. D., D. J. Srolovitz, R. D. Doherty, and M. P. Anderson (1989). *Acta Metall.* 37, 627.

Rollett, A. D., D. J. Srolovitz, R. D. Doherty, M. P. Anderson, and G. S. Grest (1990). In *Simulation and Theory of Evolving Microstructures*, Vol. eds. : M. P. Anderson and A. D. Rollett, pp. 103. The Minerals, Metals and Materials Society, TMS Publication.

Ronnagel, D. (1987). In *Proceedings 8th RISØ International Symposium on Materials Science*, eds. : S. I. Andersen, J. B. Bilde-Sørensen, pp. 503. RISØ National Laboratory, Roskilde.

Ronnagel, D. (1996). *Private communication*.

Ronnagel, D., T. Streit, and T. Pretorius (1993). *Phys. Stat. Sol.* (a) 135, 445.

Rosen, G. I., D. Juul Jensen, D. A. Hughes, and N. Hansen (1995).

Acta Metall., 43, 2563.

Rosenblueth, A. and N. Wiener (1945). *Phil. Sci.* 12, 316.

Rosenfield, A. R., G. T. Hahn, A. L. Biment, and R. I. Jaffee (1968). *Dislocation Dynamics*. McGraw-Hill.

Rosler, J. And E. Arzt (1988a). *Acta Metall.* 36, 1043.

Rosler, J. And E. Arzt (1988b). *Acta Metall.* 36, 1053.

Rosler, J. And E. Arzt (1990). *Acta Metall.* 36, 1053.

Roters, F. And D. Raabe (1996). *Mater. Sci. Technol.* 12, 281.

Roters, F. And D. Raabe (1997). In *Proceedings of the Symposium Computer Simulation and Modeling in Texture Research, Aachen, Oct. 1995*, Vol. eds. : D. Raabe and H. J. Bunge, Volume 28 of *Text. Microstr.*, Ser. Vol. ed. : H. J. Bunge, pp. 167. Gordon and Breach Science.

Roters, F., D. Raabe, and G. Gottstein (1996). In *Proceedings 5th International Workshop on the Computational Modeling of the Mechanical Behaviour of Material Aachen*, 1996 Vol. eds. : S. Schmauder and D. Raabe, Volume 7 of *Comput. Mater. Sci.*, Ser. eds. : U. Landman and R. Nieminen, pp. 56. Elsevier Science, Amsterdam.

Rothman and Zaleski (1994). *Rev. Mod. Phys.* 66, 1417.

Rowe, G. W., C. E. N. Sturgess, P. Hartley, and I. Pillinger (1991). *Finite Element Plasticity and Metal Forming Analysis*. Cambridge University Press.

Royer, F., A. Nadari, F. Yala, P. Lipinski, D. Ceccaldi, M. Berveiller, and P. Penelle (1991). *Text. Microstruct.* 14-18, 1129.

Rumpelhart, D. E. And J. L. McClland (1986). *Parallel Distributed Processing*, Vols. 1, 2. MIT Press, Cambridge.

Rupshy, I., I. Iordanova, and A. Apostolov (1990). *Phys. Stat. Sol. (A)* 121, 45.

Ryckaert, J. P., G. Ciccotti, and H. J. C. Berendsen (1977). *Comput. Phys.* 23, 327.

Sachs, G. (1928). *Z. Verein Deutsch. Ingen.* 72, 734.

Sahimi, M. (1993). *Rev. Mod. Phys.* 65, 1393.

Sahimi, M. (1994). *Applications of Percolation Theory*. Taylor and Francis.

Sahm, P. R. And P. N. Hansen (1984). *Numerical Simulation and Modeling of Casting and Solidification Processes for Foundry and Cast-*

House. International Commercial Foundry Association, New York.

Saito, Y. (1997). *Mater. Sci. Eng. A* 223, 125.

Saito, Y. and T. Ueta (1989). *Phys. Rev. A* 40, 3408.

Salacuse, J. J., A. R. Denton, and P. A. Egelstaff (1996). *Phys. Rev. E* 53, 2382. Salik, J. (1985). *J. Appl. Phys.* 57, 5017.

Salomons, E. and D. de Fontaine (1990). *Phys. Rev. E* 41, 11159.

Sankey, O. F. And D. J. Niklewski (1989). *Phys. Rev. B* 40, 3979.

Sarma, G. B. And P. R. Dawson (1996). *Acta Metall.* 44, 1937.

Saul, A., G. Treglia, and B. Legrand (1994a). *Surf. Sci.* 307, 804.

Saul, A., G. Treglia, and B. Legrand (1994b). *Surf. Sci.* 307, 804.

Scattergood, R. O. And D. J. Bacon (1975). *Phil. Mag.* 31, 179.

Scavuzzo, C. M., M. A. Re, and E. A. Ceppi (1990). *Scr. Metall.* 24, 1901.

Scheerschmidt, K., D. Conrad, and U. Gosele (1996). In *Proceedings 5th International Workshop on the Computational Modeling of the Mechanical Behaviour of Materials, Aachen*, 1996 Vol. eds.; S. Schmauder and D. Raabe, Volume 7 of *Comput. Mater. Sci.*, Ser. eds.; U. Landman and R. Nieminen, pp. 40. Elsevier Science, Amsterdam.

Schlipf, J. (1992). *Acta Metall.* 40, 2075.

Schmauder, S. (1994). *Proceedings 3rd International Workshop on the Computational Modeling of the Mechanical Behaviour of Materials, Stuttgart, Germany*, 1993. *Comput. Mater. Sci.*, Ser. eds.; U. Landman and R. Nieminen. Elsevier Science, Amsterdam.

Schmauder, S. (1995). *Private communication.*

Schmauder, S. and D. Raabe (1996) *Proceedings of the 5th International Workshop on the Computational Modeling of the Mechanical Behaviour of Materials, Lille*, 1995; Vol. eds.; S. Schmauder and D. Weichert, Volume 5 of *Comput. Mater. Sci.*; Ser. eds.; U. Landman and R. Nieminen, Elsevier Science, Amsterdam.

Schmid, F. And K. Binder (1992). *Phys. Rev. B* 46, 13565.

Schmidt, C., F. Ernst, and V. Vitek (1995). *Phys. Rev. Lett.* 75, 2160.

Schmitter, E. D. (1991a) *Neuronale Netze-eine PRAKTISCHE Einführung*. Hofacker Verlag, Holzkirchen.

Schmitter, E. D. (1995). *Steel Res.* 66, 444.

Schmitter, U. (1991b). *Simulation der Orientierungsänderung der Kristallite vielkristalliner Körper bei der Walzverformung und Einbeziehung der Wirkung der Kristallumgebung*. Diplomarbeit, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen.

Schmutzer, E. (1988). *Grundlagen der Theoretischen Physik*. BI-Wissenschaftsverlag, Bibliographisches Institut Mannheim Leipzig Wien Zürich.

Schock, G. (1980). *Chapter 10, Volume 3 of Dislocations in Solids*. Elsevier Science, Amsterdam, Ser. ed.: F. R. N. Nabarro.

Scholten, P. D. and M. Kaufman (1997). *Phys. Rev. B* 56, 59.

Schon, C. G. And G. Inden (1996). *Scr. Metall.* 34, 1035.

Schrage, L. (1979). *Assoc. Comput. Machin. Trans. Mathemat. Softw.* 5, 132.

Schulman, L. S. and P. F. Seiden (1978). *J. Statist. Phys.* 19, 293.

Schur, L. N. And H. W. J. Blote (1997). *Phys. Rev. E* 55, 4905.

Schuss, Z. (1980). *Theory and Applications of Stochastic Differential Equations*. John Wiley, New York.

Seeger, A. (1954). *Z. Naturforsch.* 9a, 758.

Seeger, A. (1957). In *Dislocations and the Mechanical Properties of Crystals*, ed.: J. C. Fisher. John Wiley, New York.

Seeger, A., J. Diehl, S. Mader, and H. Rebstock (1957). *Phil. Mag.* 2, 323.

Seeger, A. and H. Engelke (1968). In *Dislocation Dynamics*, Vol. eds.: A. R. Rosenfield, G. T. Hahn, A. L. Bement, and R. I. Jaffee, pp. 623. McGraw-Hill.

Seeger, R. (1982). *Semiconductor Physics*. Springer-Verlag.

Seki, A., D. N. Seidman, Y. Oh, and S. M. Foiles (1991a). *Acta Metall.* 39, 3179.

Seki, A., D. N. Seidman, Y. Oh, and S. M. Foiles (1991b). *Acta Metall.* 39, 3167.

Sestak, B. And D. C. Dunand (1996). *Acta Mater.* 44, 4571.

Shenoy, V. B., R. Miller, E. B. Tadmore, R. Phillips, and M. Ortiz (1998). *Phys. Rev. Lett.* 80, 742.

Shewmon, P. G. (1963). *Diffusion in Solids*. McGraw-Hill.

Shimamura, S., K. Kuriyama, and Y. Kashiwagi (1990). *J. Mater. Sci. Lett.* 9, 756.

- Shore, J. E. (1973). *Comput. Electr. ENG.* 1, 95.
- Shreider, Y. A. (1966). *The Monte Carlo Method*. Pergamon Press, New York.
- Silverman, A. , A. Zunger, and J. Adler (1995a). *J. Phys.* 7, 5417.
- Silverman, A. , A. Zunger, and J. Adler (1995b). *J. Phys.* 7, 1167.
- Simmons, J. A. , R. De Wit, and R. Bullough (1970). *Fundamental Aspects of Dislocation Theory*. National Bureau of Standards, Washington, DC.
- Sinnott, S. B. , R. J. Colton, and D. W. Brenner (1994). *Surf. Sci.* 316, L1055.
- Size, S. M. (1981). *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley, New York.
- Smart, J. S. (1966). *Effective Field Theories of Magnetism*. W. B. Saunders, New York.
- Smilauer, P. , M. R. Wilby, and D. D. Vvedensky (1993). *Phys. Rev. B* 48, 4986.
- Smith, G. D. , T. P. Russell, and H. Kaiser (1996). *Macromolecules* 29, 4120.
- Smith, G. R. And A. B. Bruce (1996). *Europhys. Lett.* 34, 91.
- Smith, J. M. (1987). *Mathematical Modeling and Digital Simulation for Engine and Scientists*. John Wiley, New York.
- Smith, R. W. (1997). *J. Appl. Phys.* 81, 1196.
- Smith, R. W. And D. J. Srolovitz (1996). *J. Appl. Phys.* 79, 1448.
- Sokolnikoff, I. S. (1956). *Mathematical Theory of Elasticity*. McGraw-Hill, New York.
- Sommer, J. U. , M. Schulz, and H. L. Trautenberg (1993). *J. Chem. Phys.* 98, 7515.
- Sommers, C. , S. Doniach, and C. Fu (1991). *Physica B* 172, 27.
- Spittle, J. A. and S. G. R. Brown (1994). *Acta Metall.* 42, 1811.
- Spittle, J. A. and S. G. R. Brown (1995). *J. Mater. Sci.* 30, 3989.
- Srolovitz, D. J. (1986). *Computer Simulation of Microstructural Evolution*. The Metal-lurgical Society of AIME. Warrendale, PA.
- Srolovitz, D. J. , M. P. Anderson, P. S. Sahni, and G. S. Grest (1984). *Acta Metall.* 32, 793.
- Srolovitz, D. J. , G. S. Grest, and M. P. Anderson (1986). *Acta Metall.* 34, 1833.

Srolovitz, D. J., G. S. Grest, M. P. Anderson, and A. D. Rollett (1988). *Acta Metall.* 36, 2155.

Srolovitz, D. J., H. Y. Wang, and R. Najafabadi (1993). *Mater. Sci. For.* 126, 23.

Stanley, H. E. (1971). *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. Clarendon Press, Oxford.

Stauffer, D. (1991). *Percolation, Critical Phenomena in Dilute Magnets, Cellular Automata and Related Problems*, Volume The Monte Carlo Method in Condensed Matter Physics, Vol. 71 of Topics in Applied Physics. Springer-Verlag.

Stauffer, D. And A. Aharony (1992). *Introduction to Percolation Theory*. Taylor and Francis.

Stauffer, D. and Aharony (1995). *Perkolations-theorie-Eine Einfuhrung*. VCH, Weinheim.

Steeds, J. W. (1973). *Introduction to Anisotropic Elasticity Theory of Dislocations*. Oxford University Press/Clarendon Press, Oxford.

Stoneham, A. M., J. H. Harding, and T. Harker (1996). In *Interatomic Potentials for Atomistic Simulations*, Volume 21 of *MRS Bulletin*, special ed.; A. F. Voter, pp. 29. Materials Research Society.

Stoneham, A. M., M. M. D. Ramos, and A. P. Sutton (1993). *Phil. Mag.* A 67, 797.

Stouffer, D. C. And L. T. Dame (1996). *Inelastic Deformation of Metals*. John Wiley, New York.

Stroh, A. N. (1954). *Proc. R. Soc. London A* 67, 427.

Stroh, A. N. (1958). *Phil. Mag.* 3, 625.

Struble, R. A. (1962). *Nonlinear Differential Equations*. McGraw-Hill, New York.

Sutton, A. P. (1996). In *Proceedings of NATO ASI on Computer Simulation in Materials Science*, Vol. eds.; H. O. Kirchner, L. P. Kubin, and V. Pontikis, Volume 308 of *NATO Advanced Science Institutes Series, Series E: Applied Sciences*, pp. 163. Kluwer Academic in cooperation with NATO Science Division.

Sutton, A. P. And R. W. Balluffi (1995). *Interfaces in Crystalline Materials*. Monographs on the Physics and Chemistry of Materials. Oxford University Press/Clarendon Press, Oxford.

Suzuki, M. (1987). *Quantum Monte Carlo Methods in Equilibrium and Non-Equilibrium Systems*, Volume 74 of *Springer Series in Solid State Sciences*. Springer-Verlag.

Suzuki, T. (1991). *Dislocation Dynamics and Plasticity*, Volume 12 of *Springer Series in Materials Science*. Springer-Verlag.

Svoboda, J. (1996a). *Scr. Metall.* 28, 1589.

Svoboda, J. (1996b). *Unpublished results*.

Swaerengen, J. C. And J. C. Holbrook (1985). *Res. Mech.* 13, 93.

Swann, P. And J. Nutting (1961). *J. Inst. Met.* 90, 133.

Szekely, J. And W. E. Wahnsiedler (1988). *Mathematical Modeling Strategies in Materials Processing*. John Wiley, New York.

Tabet, N. and M. Ledra (1996). *Mater. Sci. Eng. B* 42, 181.

Tadaki, T., T. Kinoshita, and Y. Hirotsu (1997). *Z. Phys. D* 40, 493.

Tadmor, E. B., M. Ortiz, and R. Phillips (1996). *Phil. Mag. A* 73, 1529.

Tadmor, E. B., R. Phillips, and M. Ortiz (1996). *Langmuir-ASC J. Surf. Collo.* 12, 529.

Tagwerker, M., W. M. Plotz, and H. Sitter (1995). *J. Cryst. Growth* 146, 220.

Takahashi, H., H. Motohashi, M. Tokuda, and T. Abe (1994). *Int. J. Plast.* 10, 63.

Takahashi, I. And T. Suzuki (1990). *Mater. Sci. For.* 56, 125.

Takenaka, M. And T. Hashimoto (1993). *Phys. Rev. E* 48, 647.

Tanatar, B. (1992). *Phys. Rev. B* 46, 1347.

Tavernier, P. And J. A. Szpunar (1991a). *Acta Metall.* 39, 549.

Tavernier, P. And J. A. Szpunar (1991b). *Acta Metall.* 39, 557.

Taylor, B. (1715). *Methodus Incrementorum Directa et Inversa*.

Taylor, G. I. (1934). *Proc. R. Soc. London A* 145, 362.

Taylor, G. I. (1938). *J. Inst. Met.* 62, 307.

Teodosiu, C. (1982). *Elastic Models of Crystal Defects*. Springer-Verlag, Berlin.

Tersoff, J. (1986). *Phys. Rev. Lett.* 56, 632.

Tersoff, J., D. Vanderbilt, and V. Vitek (1989). *Atomic Scale Calculations in Materials Science*, Volume 141. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Pittsburgh.

- Tetot, R. , A. Finel, and F. Ducastelle (1991). *J. Stat. Phys.* 61, 121.
- Thiem, S. , M. Berveiller, and G. R. Canova (1986). *Acta Metall.* 34, 2139.
- Tietze, U. And C. Schenk (1980). *Halbleiter-Schaltungstechnik*. Springer-Verlag.
- Tittmann, B. R. And H. E. Bommel (1966). *Phys. Rev.* 151, 178.
- Tome, C. N. , R. A. Lebensohn, and U. F. Kocks (1991). *Acta Metall.* 39, 2667.
- Tomellini, R. (1997). *Proceedings of an ECSC Workshop on Modeling of Steel Microstructural Evolution during Thermomechanical Treatment*. Directorate-General Science, Research and Development, Office for Official Publications of the European Communities, European Commission.
- Toral, R. And A. Chakrabarti (1993). *Phys. Rev. E* 47, 4240.
- Torrens, I. M. (1972). *Interatomic Potentials*. Academic Press, New York.
- Toth, L. S. , P. Gilormini, and J. J. Jonas (1988). *Acta Metall.* 36, 3077.
- Toth, L. S. and A. Molinari (1994). *Acta Metall.* 42, 2459.
- Toth, L. S. , A. Molinari, and D. Raabe (1997). *Metall. Trans. A* 28, 2343.
- Trautwein, A. X. , J. Antony, and M. Grodzicki (1997). *J. Chem. Phys.* 101, 2692.
- Trohidou, K. N. And J. A. Blackman (1990). *Phys. Rev. B* 41, 9345.
- Tucker, ag. E. G. (1964). *Acta Metall.* 12, 1093.
- Turner, P. A. And C. N. Tome (1993). *J. Mech. Phys. Solids* 41, 1191.
- Turner, P. A. , C. N. Tome, and C. H. Woo (1994). *Phil. Mag. A* 70, 689.
- Ubing, C, and R. Gomer (1991a). *J. Chem. Phys.* 95, 7648.
- Ubing, C, and R. Gomer (1991b). *J. Chem. Phys.* 95, 7636.
- Ubing, C, and R. Gomer (1991c). *J. Chem. Phys.* 95, 7626.
- Udler, D. and D. N. Seidman (1993). *Mater. Sci. For.* 126-128, 169.
- Vaidehi, N. And A. Jain (1996). *J. Phys. Chem.* 100, 10508.
- Valderrama, E. , E. V. Ludena, and J. Hinze (1997). *J. Chem. Phys.* 106, 9227.

- van der Giessen, E. And A. Needleman (1995). *Mod. Sim. Mater. Sci. Eng.* 3, 689.
- van der Hoef, M. A. And D. Frenkel (1991). *Physica D* 47, 191.
- van Houtte, P. (1981). In *Proceedings 6th International Conference on Textures of Materials (ICOTOM 6)*; Vol. ed.; S. Nagashima, pp. 428. Iron and Steel Institute of Japan.
- van Houtte, P. (1982). *Mater. Sci. Eng.* 55, 69.
- van Houtte, P. (1985). In *Preferred Orientations in Deformed Metals and Rocks, An Introduction of Modern Texture Analysis*, Vol. ed.; H. -R. Wenk. Academic Press, New York.
- van Houtte, p. (1988). *Text. Microstruct.* 8-9, 313.
- van Houtte, p. (1992). In *Modeling of Material Deformation Processes*, pp. 84. Springer Verlag.
- van Houtte, P. (1994). *Int. J. Plast.* 10, 719.
- van Houtte, P. (1996a). In *Proceedings of the 11th International Conference on Textures of Materials (ICOTOM 11)*, Sept. 1996, Xian, China, Vol. des.; Z. Liang, L. Zuo, Y. Chu, Volume 1, pp. 236. International Academic, Beijing.
- van Houtte, P. (1996b). *Unpublished notes from lectures on Micromechanics of Poly-crystalline Materials at Katholieke Universiteit Leuven.*
- van Houtte, P. And E. Aernoudt (1975). *Z. Metallk.* 66, 202.
- van Houtte, P., K. Mols, A. Van Bael, and E. Aernoudt (1989). *Text. Microstruct.* 11, 23.
- Vandermeer, R. A., R. A. Musumura, and B. B. Rath (1991). *Acta Metall.* 39, 383.
- Vandermeer, R. A. And B. B. Rath (1989). *Metall. Trans. A* 20, 391.
- Vandermeer, R. A. and B. B. Rath (1990). In *Simulation and Theory of Evolving Microstructures*, Vol. des.; M. P. Anderson and A. D. Rollett, pp. 119. The Minerals, Metals and Materials Society, TMS Publication.
- Vashishta, P., R. K. Kalia, S. W. de Leeuw, D. L. Greenwell, A. Nakano, W. Jin, J. Yu, L. Bi, and W. Li (1994). *Comput. Mater. Sci.* 2, 180.
- Verlet, L. (1967). *Phys. Rev.* 159, 98.
- Verlet, L. (1968). *Phys. Rev.* 165, 201.
- Vianney, J. M. And A. Koelman (1990). *Phys. Rev. Lett.* 64, 1915.

- Vichniac, G. Y. (1984). *Physica D* 10, 96.
- Vitek, V. (1968). *Phil Mag.* 18, 773.
- Vitek, V. (1974). *Cryst. Latt. Defec.* 5, 1.
- Vitek, V. (1976). *Proc. R. Soc. London A* 352, 109.
- Vitek, V. (1992). *Prog. Mater. Sci.* 36, 1.
- Vitek, V. (1996). In *Interatomic Potentials for Atomistic Simulations*, Volume 21 of *MRS Bulletin*, special ed.; A. F. Voter, pp. 20. Materials Research Society.
- Vitek, V., G. Gutekunst, and M. Ruhle (1995). *Phil. Mag. A* 71, 1219.
- Vitek, V. And M. Igarashi (1991). *Phil. Mag. A* 63, 1059.
- Vitek, V. And D. J. Srolovitz (1989). *Atomistic Simulation of Materials: Beyond Pair Potentials*. Plenum Press, New York.
- Vitek, V., G. J. Wang, and J L. Bassani (1994). *J. Phys. Chem. Solids* 55, 1147.
- Voigt, W. (1910). *Lehrbuch der Kristallphysik*. Teubner Verlag, Berlin.
- Volterra, D. (1907). *Ann. Ecole Norm. Sup.* (3) XXIV, 400.
- von Boehm, J. And R. M. Nieminen (1996). *Phys. Rev. B* 53, 8956.
- von Mises, R. (1913). *Mechanik der festen Korper im plastisch-deformablen Zustand*. Nachrichten von der Koniglichen Gesellschaft der Wissenschaften.
- von Mises, R. (1928). *Z. Angew. Mathemat. Mech.* 8, 161.
- von Neumann, J. (1963). *Collected works of J. VON Neumann*; Vol. ed.; A. W. Burks, Volume 5. Pergamon Press, New York.
- Von Schlippenbach, U., F. Emren, and K. Lucke (1986). *Acta Metall.* 34, 1289.
- Voorhees, P. W. And M. E. Glicksman (1984). *Acta Metall.* 32, 2001.
- Voter, A. F. (1996). *Interatomic Potentials for Atomistic Simulations*, Volume 21 of *MRS Bulletin*. Materials Research Society.
- Wagner, C. (1961). *Z. Elektrochem.* 65, 581.
- Wagner, F., G. R. Canova, P. Van Houtte, and A. Molinari (1991). *Text. Microstruct.* 14-18, 1135.
- Wagner, P. (1995). *Zusammenhänge zwischen Mikro- und Makroskopischen Verformungsinhomogenitäten und der Textur*. Dissertation. Rheinisch-

Westfälische Technische Hochschule Aachen, Institut für Metallkunde und Metallphysik.

Wagner, R. and R. Kampmann (1991). Chapter 9; *Homogeneous Second Phase Precipitations*, Volume 5; Vol. ed.; P. Haasen; Phase Transformations in Materials of *Materials Science and Technology-A Comprehensive Treatment*, Ser. eds.; R. W. Cahn, P. Haasen, and E. J. Kramer. VCH, Weinheim.

Wan, G. and P. R. Sahm (1990a). *Acta Metall.* 38, 967.

Wan, G. and P. R. Sahm (1990b). *Acta Metall.* 38, 2367.

Wang, F. and E. G. D. Cohen (1995). *J. Stat. Phys.* 81, 467.

Wang, H. Y. And R. LeSar (1995). *Phil. Mag.* A 71, 149.

Wang, H. Y., R. Najafabadi, and D. J. Srolovitz (1993). *Acta Metall.* 41, 2533.

Wang, J. and P. Young (1993). *J. Phys. A* 26, 1063.

Wang, N., F. R. Hall, I. Pillinger, P. Hartley, C. E. N. Sturgess, P. De Wever, A. Van Bael, J. Winters, and P. Van Houtte (1994). In *Proceedings 10th International Conference on Textures of Materials (ICOTOM 10)*, Mater. Sci. For., Vol. ed.; H. J. Bunge, Volume 157-162, pp. 1901. Trans Tech Publications.

Wang, Y., L. Chen, and A. G. Khachaturyan (1996). In *Proceedings of NATO ASI on Computer Simulation in Materials Science*, Vol. eds.; H. O. Kirchner, L. P. Kubin, and V. Pontikis, Volume 308 of *NATO Advanced Science Institutes Series, Series E: Applied Sciences*, pp. 325. Kluwer Academic in cooperation with NATO Science Division.

Wang, Y., L. Q. Chen, and A. G. Khachaturyan (1991). *Scr. Metall.* 25, 1387.

Wang, Y., L. Q. Chen, and A. G. Khachaturyan (1992). *Phys. Rev. B* 41, 11194.

Wang, Y., L. Q. Chen, and A. G. Khachaturyan (1993). *Scr. Metall.* 25, 1993.

Wang, Y. And A. G. Khachaturyan (1995a). *Scr. Metall.* 31, 1425.

Wang, Y. And A. G. Khachaturyan (1995b). *Phil. Mag.* A 72, 1161.

Wang, Y., B. Wang, and Z. Wu (1997). *Solid State Commun.* 103, 55.

Wang, Y. F., J. M. Rickman, and Y. T. Chou (1996). *Acta Mater.* 44, 2505.

- Wannier, G. H. (1996). *Statistical Physics*. John Wiley, New York.
- Wansleben, S. and D. P. Landau (1991). *Phys. Rev. B* 43, 6006.
- Warlimont, H. (1974). *Order-Disorder Transformations in Alloys*, Volume 24 of *Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen*, Ser. ed. : W. Koster. Springer-Verlag.
- Warren, J. A. And W. J. Boettinger (1995). *Acta Metall.* 43, 689.
- Wassermann, P. D. (1994). *Advanced Methods in Neural Computing*. Van Nostrand Reinhold, New York.
- Weaire, D. And J. P. Kermode (1983). *Phil. Mag. B* 48, 245.
- Weaire, D. And J. P. Kermode (1984). *Phil. Mag. B* 50, 379.
- Weertman, J. (1965). *Phil. Mag.* 11, 1217.
- Weertman, J. and J. R. Weertman (1980). Chapters 8, 9, Volume 3 of *Dislocations in Solids*. Elsevier Science, Amsterdam; Ser. de. : F. R. N. Nabarro.
- Weinberg, J. D. , M. Shamsuzzoha, and P. A. Deymier (1992). *Ultra-microscopy* 40, 240.
- Weng, G. J. (1982). *J. Appl. Mech.* 49, 728.
- Wenk, H. R. (1985). *Preferred Orientations of Metals und Rocks*. Academic Press.
- Westergaard, H. M. (1920). *On the Resistance of Ductile Materials to Combined Stresses*, Volume 189 of J. Franklin Inst.
- Wheeler, A. A. , W. J. Boettinger, and G. B. McFaden (1992). *Phys. Rev. A* 45, 7424.
- Wheeler, A. A. , W. J. Boettinger, and G. B. McFaden (1993). *Phys. Rev. A* 45, 1893.
- Wheeler, A. A. , B. T. Murray, and R. J. Schaefer (1993). *Physica D* 66, 243.
- Wiedersich, H. And K. Herschbach (1972). *Scr. Metall.* 6, 453.
- Williams. H. P. (1985). *Model Building in Mathematical Programming*. John Wiley, New York.
- Willis, J. R. (1977). *J. Mech. Phys. Solids* 25, 185.
- Willson, S. (1984). *Physica D* 10, 69.
- Willson, S. J. (1992). *Discr. Appl. Mathemat.* 35, 47.
- Wingert, D and D. Stauffer (1995). *Physica A* 219, 135.
- Wolf, D. And S. Yip (1992). Volume Materials Interfaces. Chapman and

Hall.

Wolf, U., S. M. Foiles, and H. F. Fischmeister (1991). *Acta Metall.* 39, 373.

Wolfram, S. (1983). *Rev. Mod. Phys.* 55, 601.

Wolfram, S. (1985). *Phys. Rev. Lett.* 54, 735.

Wolfram, S. (1986). *Theory and Applications of Cellular Automata*, Volume 1 of *Advanced Series on Complex Systems, selected papers 1983-1986*. World Scientific, Singapore.

Wu, F. Y. (1982). *Rev. Mod. Phys.* 55, 235.

Wulf, J., S. Schmauder, and H. F. Fischmeister (1993). *Comput. Mater. Sci.* 1, 297.

Wulf, J., T. Steinkopff, and H. F. Fischmeister (1996). *Acta Metall.* 44, 1765.

Xu, W. And J. A. Moriarty (1997). *Phys. Rev. B* In press.

Yan, M., F. Ernst, and S. P. Chen (1996). *Acta Mater.* 44, 4351.

Yeomans, J. M. (1992). *Statistical Mechanics of Phase Transition*. Clarendon Press/Oxford University Press, New York.

Yoffe, E. H. (1960). *Phil. Mag.* 5, 161.

Yue, S. (1990). *Proceedings of the International Symposium on Mathematical Modeling of Hot Rolling of Steel, Hamilton, Canada, Vol. ed. : T. Chandra*, The Minerals, Metals and Materials Society, TMS Publication.

Zacharopoulos, N., D. J. Srolovitz, and R. LeSar (1997). *Acta Mater.* 45, 3745.

Zadeh, L. A. (1968). *J. Mathem., Anal. And Appl.* 23, 421.

Zadeh, L. A. (1978). *Fuzzy Sets Syst.* 1, 3.

Zadeh, L. A., K. S. Fu, K. Tannaka, and M. Shimura (1974). *Fuzzy Sets and their Application to Cognitive and Decision Processes*. Academic Press, Boston.

Zamkova, N. G. and V. I. Zinenko (1994). *J. Phys.* 6, 9043.

Zehetbauer, M. and V. Seumer (1993). *Acta Metall.* 41, 577.

Zhang, Y. W. and C. Z. Yang (1993). *Phys. Stat. Sol. B* 175, 459.

Zhang, Y. W., and T. C. Wang (1996). *Mod. Sim. Mater. Sci. Eng.* 4, 231.

Zhang, Y. W., T. C. Wang, and Q. H. Tang (1995). *J. Appl. Phys.* 77, 2393.

- Zhang, Z. , J. Detch , and H. Metiu (1993). *Phys. Rev. B* 48, 4972.
- Zhou, R. and B. Berne (1995). *J. Phys. Chem.* 103, 9444.
- Zhu, P. and R. W. Smith (1992a). *Acta Metall.* 40, 3369.
- Zhu, P. and R. W. Smith (1992b). *Acta Metall.* 40, 683.
- Zienkiewicz, O. C. And K. Morgan (1983). *Finite Elements and Approximation*. John Wiley, New York.
- Zienkiewicz, O. C. And R. L. Taylor (1989). *The Finite Element Method*, Volume 1. McGraw-Hill, London.
- Zienkiewicz, O. C. And R. L. Taylor (1991). *The Finite Element Method*, Volume 2. McGraw-Hill, London.
- Zimmermann, H. (1978). *Fuzzy Sets Syst.* 1, 45.
- Zimmermann, H. (1991). *Fuzzy Set Theory and its Applications*. Kluwer Academic.