

固态氩热导率模拟实验

杨晟祺 12307110406

摘要:

热导率，又称“热导系数”，是物质导热能力的量度，符号为 κ 。热导率定义为单位时间内在单位温度变化下通过物质单位水平截面积的热量。实验表明热传导遵循傅立叶定律：

$$J = -\kappa \cdot \nabla T$$

J : 热流密度 ∇T : 温度梯度

随着新材料的不断涌现，热导率的预测和实验测定开启了一个重要的新领域。人们希望得到高热导率并且具有良好机械性能的材料来解决现在电子产品普遍存在的散热问题。

本实验研究氩固体热传导（仅考虑声子对热传导的贡献），使实验者熟悉在 Linux 下运行 Lammps 进行的计算机模拟实验操作和数据分析。

关键词：热导率、thermostat 方法、Muller Plathe 方法、Green-Kubo 方法

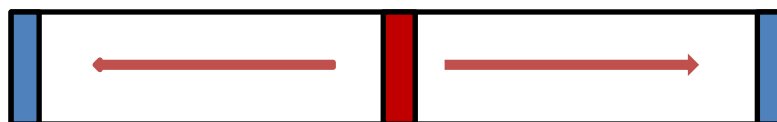
模拟方法介绍

1、thermostat 方法



又称直接温控法，是最直观的一种计算热导率方法。设置规格为 $1 \times 1 \times 20$ 的 Ar 原子棒，固定其左端长度为 1 的区域温度为低温 T_2 ，右端长度为 1 的区域温度为高温 T_1 。待系统演化一定时间，Ar 原子棒中就会形成稳定的热流。通过检测亚原子不同位置的温度，实验者能得到温度分布情况，从而得到温度梯度 ∇T ；利用 Lammps 直接输出热流功能得到通过某一截面的热流，进而得到热流密度 J ；最后能计算 Ar 原子棒的热导率 κ 。

2、Muller Plathe 方法



该方法是目前最常用的计算热导率的方法之一。不同于 thermostat 方法，Muller Plathe 中通过人为交换粒子获取能流密度。将热源中能量最高粒子与冷源中能量最低粒子互换。设发生一次交换热源温度改变 Δe ，且每 N_e 个时间步长发生一次交换，则单位时间的能量变化 $E = \frac{\Delta e}{N_e \times dt}$ 。设 Ar 原子棒的横截面积为 B ，由于热流沿两个方向传递，有效横截面积为实际

$$J = \frac{E}{2B} = \frac{\Delta e}{2BN_e \times dt}$$

类似 thermostat 方法，此时实验者仍然能通过监控 Ar 原子棒的多处局部温度获得温度分布，进而求得温度梯度 ∇T 。再通过计算式 $J = -\kappa \cdot \nabla T$ 求得热导率。

3、Green Kubo 方法

Green Kubo 方法是一种在平衡态求热导率的方法。通过 Fourier 变换方法求解热导率扩散方程，并利用体系线性响应性质，将热导率表示为平衡态热流自关联函数在实空间的积分。

$$\kappa_{\mu\nu} = \frac{1}{Vk_B T} \int_0^\infty \langle J_\mu(t) J_\mu(0) \rangle dt, \text{ 其中 } \langle J_\mu(t) J_\mu(0) \rangle \text{ 为热流自关联函数。}$$

模拟实验时，待系统演化一定时间达到平衡状态后，去掉热浴，使系统处于 NVE 系综。通过 Lammmps 自带命令直接计算热流及自关联函数，得到热导率。计算 10 次，取其平均值。

实验结果与数据分析

1、thermostat 方法

Lj 单位下，建立规格为 10×10×20 的 Ar 原子棒，设置原子密度 ρ =0.6，热端温度为 T_{hi}=1.70，冷端温度 T_{lo}=1.00，体系平均温度 T=1.35。

首先去掉热浴，在 nvt 系综下使体系演化 1000 个单位时长，使 Ar 原子分布达到平衡；再加上热浴，在 nve 系综下演化 1000 步，使体系中形成稳定热流；当体系达到稳态即可以开始测量及正式计算：通过 Lammmps 输出的温度分布求出温度梯度；通过 Lammmps 输出的热流计算热流密度；通过热导率计算公式求出 Ar 的热导系数。

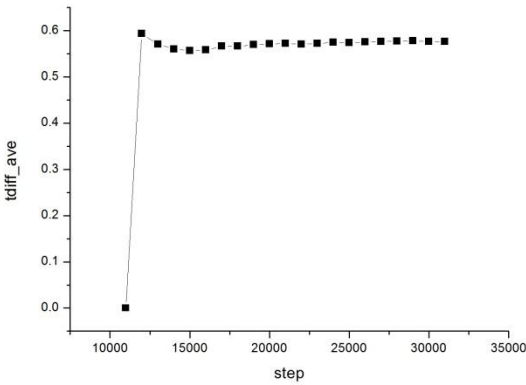


图 1

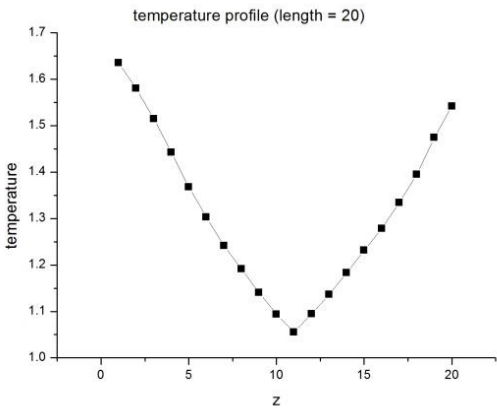
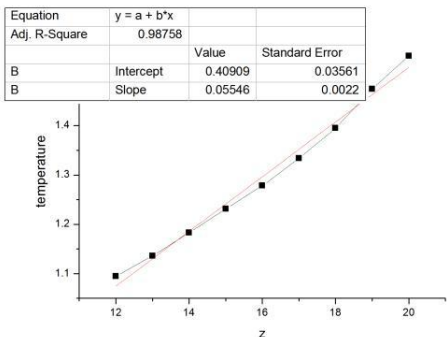
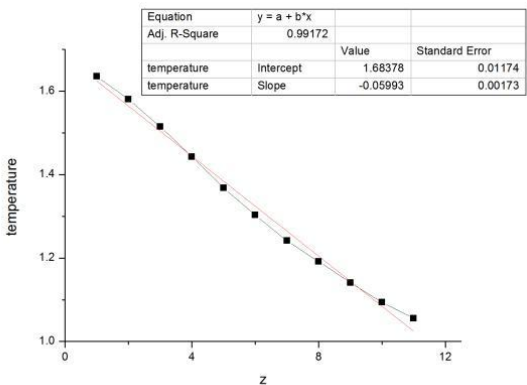


图 2

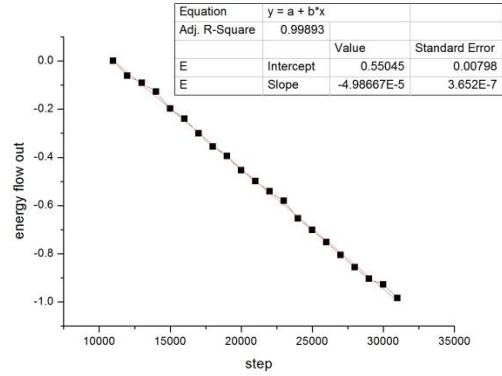
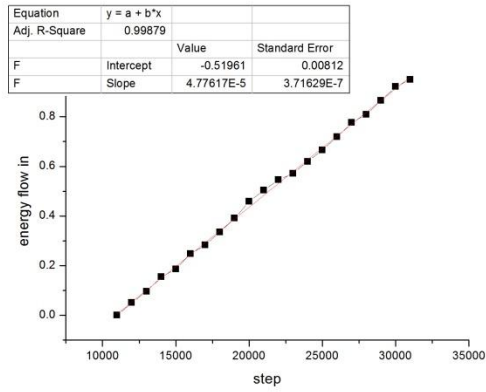
从每 1000 个单位时长能量交换的平均值看，体系在 13000 步后就形成了恒定的热流(能量交换值趋于常数)，即 13000 步开始可以认为体系达到了平衡态。

12000 步后，每 1000 步程序输出一次温度分布。对 13000 步及此后输出的所有温度分布求和并求平均，得到 13000~31000 的平均温度分布如图 2。

分别取 z=[0,11], z=[11,20]的温度分布做线性拟合，对斜率绝对值求平均得温度梯度。



$$-\nabla T = (0.05993 + 0.05546) / 2 = (5.7 \pm 0.1) \times 10^{-2}$$



能流密度定义为单位时间通过单位截面积的能量。

$$J = \frac{E}{2B} = \frac{\Delta e}{2BNe \times dt} = \frac{4.78 + 4.97}{2 \times 2 \times 10 \times 10} \times 10^{-5} \times 8000 = (1.95 \pm 0.02) \times 10^{-3}, \text{ 其中 } 8000 \text{ 为原子数目。}$$

$$\text{热导率 } \kappa = \frac{J}{-\nabla T} = \frac{1.95 \times 10^{-3}}{5.7 \times 10^{-2}} = (3.42 \pm 0.03) \times 10^{-2}$$

lj 单位与 SI 单位之间的换算：

	Lj	SI
温度	1	119.8 K
长度	1	1.8821 sigma
时间	1	$6.8193 \times 10^{-4} \text{ s}$

默认 sigma=A，则换算后热导率 $\kappa = 0.118 \pm 0.001 \text{ (W/mK)}$

2. Muller Plathe 方法

lj 单位下，建立规格为 $10 \times 10 \times 20$ 的 Ar 原子棒，设置原子密度 $\rho = 0.6$ ，体系平均温度 $T = 1.35$ 。

首先去掉热浴，在 nvt 系综下使体系演化 1000 个单位时长，使 Ar 原子分布达到平衡；再加上热浴，在 nve 系综下演化 1000 步，使体系中形成稳定热流；当体系达到稳态即可以开始测量及正式计算：通过 Lammmps 输出的温度分布求出温度梯度；通过 Lammmps 输出的 Δe 计算热流密度；通过热导率计算公式求出 Ar 的热导系数。

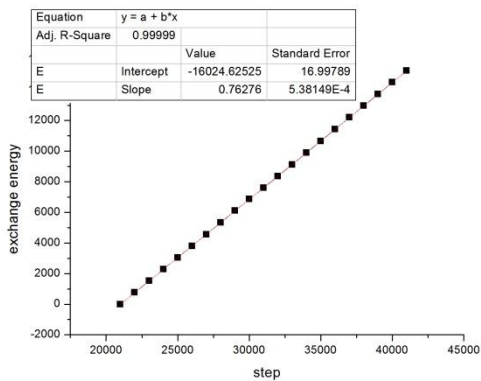


图 3

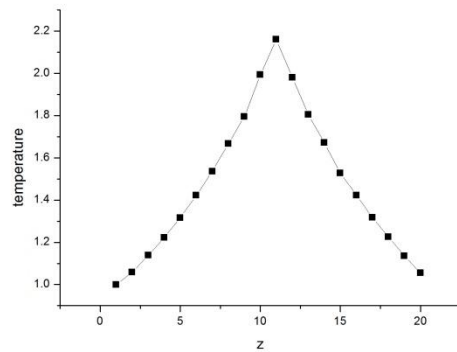
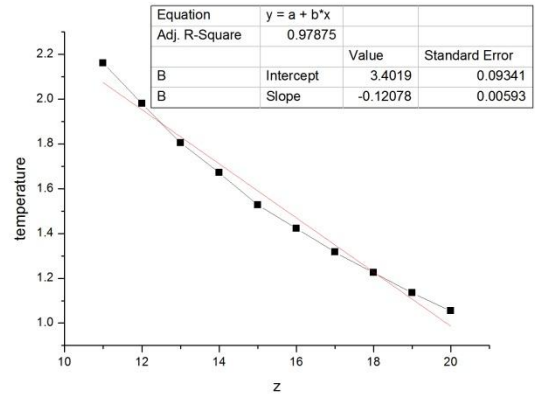
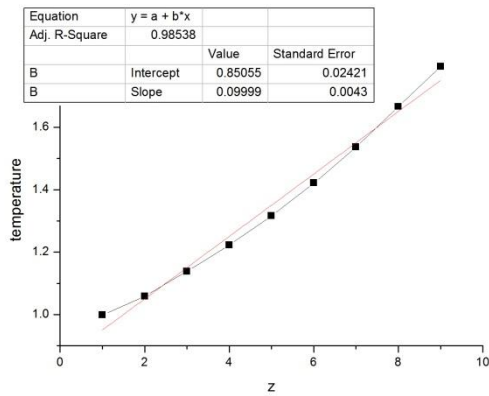


图 4

在 21000~41000 步之间对能量交换和时间进行线性拟合，得： $E = \frac{\Delta e}{Ne \times dt} = (7628 \pm 5) \times 10^{-4}$

$$\text{热流密度: } J = \frac{E}{2B} = \frac{0.7628}{2 \times 10 \times 10} = (38.14 \pm 0.02) \times 10^{-4}$$

对 21000~41000 的温度分布求平均得到结果如图 4 所示。容易观察到，即使体系达到动态平衡状态，温度分布也不是线性，在接近中端时温度梯度大，接近两端时温度梯度小。由于通过各截面的能流相等，在 Muller Plathe 方法中热端热导率小，冷端热导率大。即在 Ar 原子棒不同位置热导率不相同。这是由于实验温度高于 Ar 的熔点，导致 Ar 原子棒呈液态，密度分布受温度影响，进而导致热导率的变化。以下仅求 Ar 原子棒的平均温度梯度。

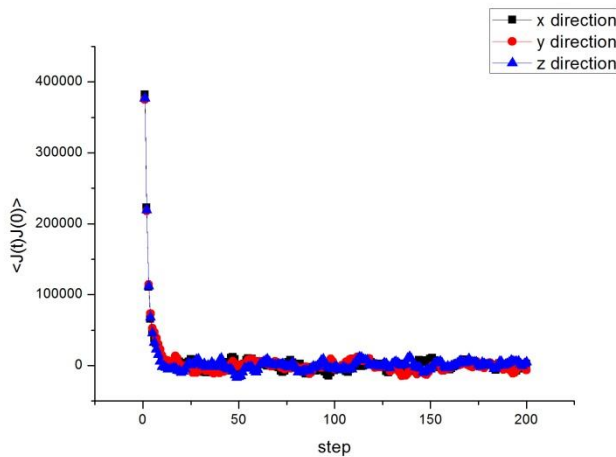


$$-\nabla T = (0.121 + 0.0999)/2 = (110 \pm 5) \times 10^{-3}$$

$$\kappa = \frac{J}{-\nabla T} = \frac{3.184 \times 10^{-3}}{11 \times 10^{-2}} = (2.9 \pm 0.5) \times 10^{-2}$$

换算成 SI 单位制: $\kappa = 0.10 \pm 0.02 (\text{W/Mk})$

3.Green Kubo 方法



Green-Kubo 方法利用关联函数计算热导率。误差较大，需要多次计算计算求平均的方式得到较为可信的热导率。而每次计算关联函数收敛较慢，所以这是一种相当费时的方法。

$$\rho = 0.6, L_x = L_y = L_z = 10$$

改变随机数种子多次计算:

Seed	87287	77287	67287	57287	47287
κ (W/mK)	2.85379	4.36208	3.30196	3.31245	3.45786

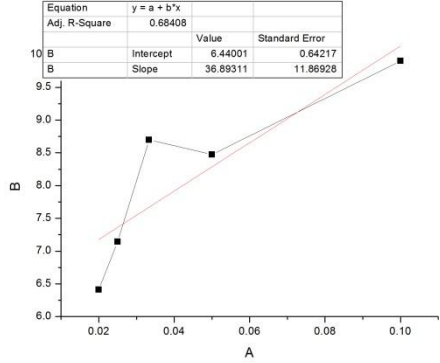
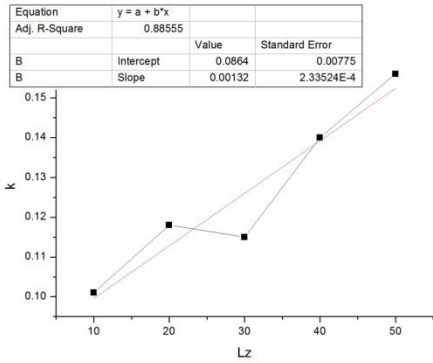
$$\kappa = 3.4 \pm 0.5$$

换算成 SI 单位制: $\kappa = 0.13 \pm 0.02 (\text{W/Mk})$

探究热导率 κ 与长度 L_z 的关系

以下使用 thermostat 方法，使用 SI 单位制， $\rho = 0.6$ ，分别在 Ar 原子棒长度为 10,20,30,40,50 情况下计算得到的热导率：

Length	10	20	30	40	50
1/length	1/10	1/20	1/30	1/40	1/50
κ (W/mK)	0.101	0.118	0.115	0.140	0.156
1/ κ	9.901	8.474	8.696	7.143	6.410

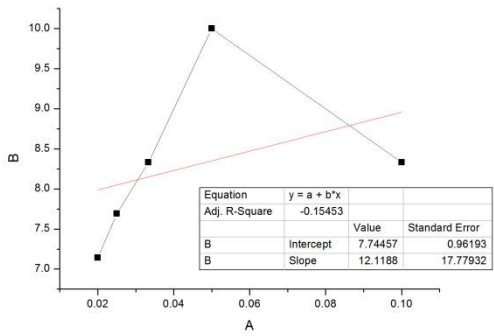
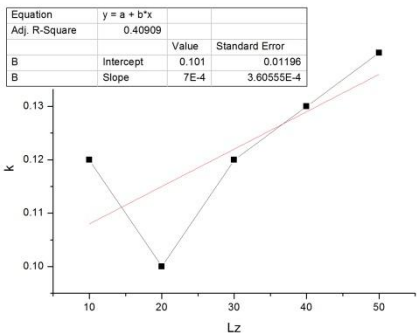


$$1/K = (40 \pm 10) / L_z + (6.4 \pm 0.6)$$

使用 thermostat 方法，热导率与长度呈正相关。当 $L_z \rightarrow \infty$ ， $1/K \rightarrow 6.4$ ， $K \rightarrow 0.156 \text{ W/mK}$ 。

以下使用 Muller Plathe 方法，使用 SI 单位制， $\rho = 0.6$ ，分别在 Ar 原子棒长度为 10,20,30,40,50 情况下计算得到的热导率：

Length	10	20	30	40	50
1/length	1/10	1/20	1/30	1/40	1/50
κ (W/mK)	0.12	0.10	0.12	0.13	0.14
1/ κ	8.33	10.0	8.33	7.69	7.14



使用 Muller Plathe，热导率与长度正相关。热导率理论上与长度无关，但在实际模拟时会发现获得的热导率与长度正相关。这是因为 Muller Plathe 方法中体系尺寸小于声子平均自由程，声子在边界发生散射，使得传热不均匀，导致模拟得到热导率偏小。换言之，误差来源于边界条件。

以下使用 Green-Kubo 方法，使用 SI 单位制， $\rho = 0.6$ ，分别在 Ar 原子棒长度为 10,20,30,40,50

情况下计算得到的热导率:

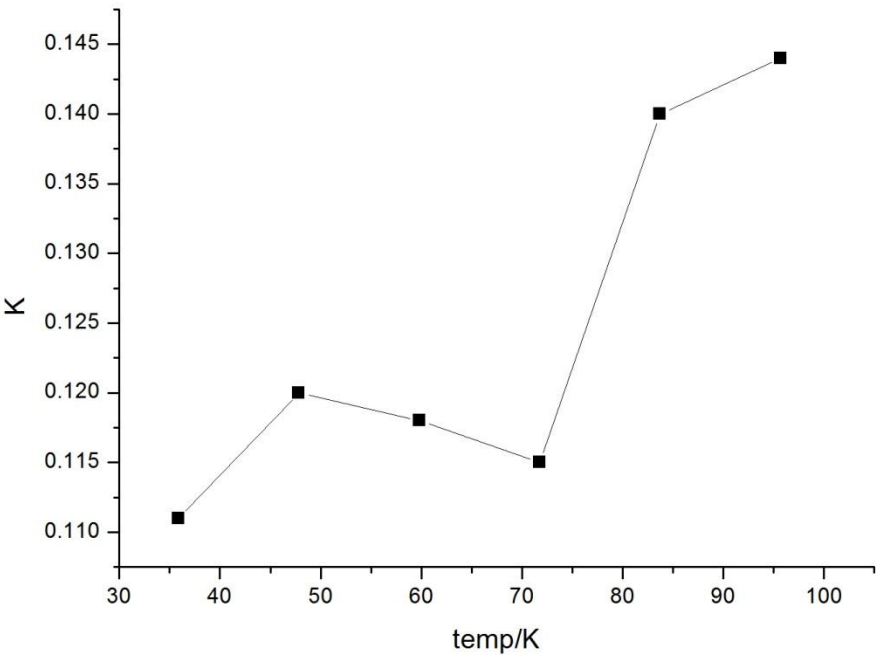
Length	10	20	30	40	50
κ (W/mK)	0.13	0.11	0.12	0.14	0.13

热导率与长度关系不大。

探究热导率 κ 与温差 ΔT 的关系

以下使用 Green-Kubo 方法, 使用 SI 单位制, $\rho=0.85$, $L_x=L_y=L_z=10$, 分别将 Ar 原子棒至于, 35.88、47.84、59.80、71.76K 的平均温度环境下计算得到的热导率

ave_temp	35.88	47.84	59.80	71.76	83.72	95.68
κ (W/mK)	0.111	0.120	0.118	0.115	0.140	0.144



热导率在 80K 温度之下几乎为常数, 80K 上时发生突变而增大, 这是因为发生相变, Ar 原子棒由固态变为液态。

探究热导率 κ 与 Ar 原子棒横截面边长 L 的关系

以下使用 Muller Plathe 方法, 使用 SI 单位制, $\rho=0.6$, $L_z=20$, 分别使 Ar 原子棒 $L_x=L_y=2$ 、5、8、10、12、20 条件下计算得到的热导率。

L	2	5	8	10	12	20
κ (W/mK)	0.12	0.10	0.11	0.10	0.09	0.12

x,y 方向上有周期性边条, 可以视作无穷大体系。 L_x, L_y 的具体值对热导率计算结果影响不大。

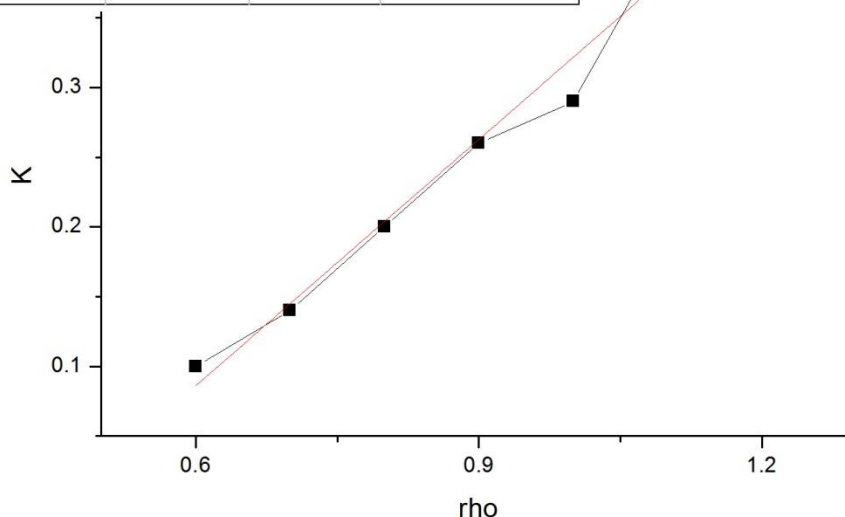
探究热导率 κ 与 Ar 原子密度 ρ 的关系

以下使用 Muller Plathe 方法, 使用 SI 单位制, $L_x=L_y=10$, $L_z=20$, 平均温度 $t=1$, 分别使 Ar 原子棒密度 $\rho=0.6$ 、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1 条件下计算得到的热导率。

ρ	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1
--------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

κ (W/mK)	0.10	0.14	0.20	0.26	0.29	0.41
-----------------	------	------	------	------	------	------

Equation	$y = a + b \cdot x$		
Adj. R-Squar	0.95795		
		Value	Standard Erro
B	Intercept	-0.2669	0.04761
B	Slope	0.58857	0.05491

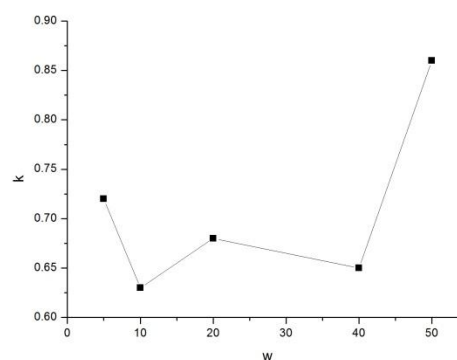
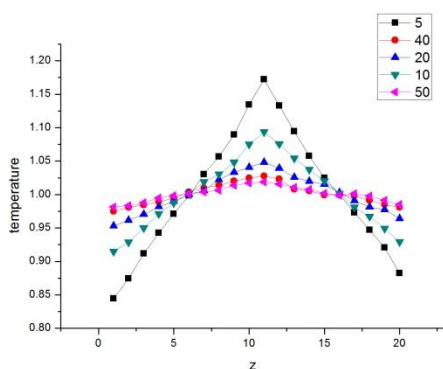


可见，晶格常数越小（压强越大），热导率越大。这是由于原子间距减小，原子间相互作用增强，振动和能量传递更剧烈。

探究热导率与粒子交换速度的关系

以下使用 Muller Plathe 方法，使用 SI 单位制， $L_x=L_y=10$ ， $L_z=20$ ，平均温度 $t=1$ ，密度 $\rho=1.2$ ，分别使粒子交换步数间隔为 5、10、20、40、50 条件下计算得到的热导率。

w	5	10	20	40	50
κ (W/mK)	0.72	0.63	0.68	0.65	0.86



粒子交换频率反映了单位时间输入的能量大小，即热流大小。 w 太小时单位时间输入能量太大，体系稳定性差； w 太大时单位时间输入能量太小，温度梯度过小导致涨落带来的相对误差增大。为使测量结果可靠，对于不同体系 w 应该有一个适用范围，例如在以上参数设置下 w 在 10 与 40 步之间是可以接受的。

实验结果

利用 thermostat 方法模拟得到对无穷长 Ar 体系， $\rho=0.6$ ，横截面积 100 (lj 单位)，平均温度 161.73K 情况下，Ar 原子棒热导率为 0.156W/mK。

方法比较

Muller Plathe 方法受体系尺寸影响最大，且对粒子交换速率有一定要求。其优点在于它将求热流的系综平均化为求交换粒子引入的功率，使热流的计算更精确。

Green Kubo 方法在平衡时热流值较低，导致热流自相关函数偶然误差大，只能经过多次计算求平均的方法减小误差，且热关联函数收敛慢，耗时较长。其优点在于它是一种在平衡态求热导率的方法，通过引入傅立叶变换，求的是本征振动模式的传导行为，在计算小体系时更为精确。