

固体氩热导率的分子动力学模拟

王嘉卿 11307110156

摘要：分别利用 EMD 与 NEMD 方法计算固体氩的热导率，着重探讨了各方法的有效性并对各方法的误差做出一定的分析，从而对固体热导率有更好的理解。

关键词：热导率；分子动力学；Green-Kubo；Muller-Plathe；Direct Thermostat

一、引言

热导率是描述物体传热性质的量。在线性响应区域，物体热传导可由实验定律傅里叶定律描述： $J_i = -\kappa_{ij} \partial T / \partial x_j$ ，其中 J_i 为该方向热流密度， $\partial T / \partial x_j$ 为温度梯度， κ 即为热导张量。分子动力学（MD）是模拟物质导热性质的有力工具，甚至在德拜温度以下，经典分子动力学对某些系体（例如固体氩）模拟的结果依然与实验有很好地吻合¹。氩原子原子间相互作用可以用 Lennard-Jones 势能很好的描述，因此成为 MD 理想的研究对象。本文分别利用平衡分子动力学（EMD）中 Green-Kubo 方法，以及非平衡分子动力学（NEMD）中 Muller-Plathe 方法和直接热浴法计算固体氩原子体系的热导率，并作误差分析，以研究热导率计算方法的准确性及有效性。

二、Green-Kubo 方法

利用线性响应理论研究系统在平衡态时的微小扰动即可得出 Green-Kubo 基本公式： $\kappa_{\mu\nu}(t) = \frac{1}{k_B V T^2} \int_0^t \langle J_\mu(t) J_\nu(0) \rangle dt$ ，其中 $\langle J_\mu(t) J_\nu(0) \rangle$ 为热流自关联函数

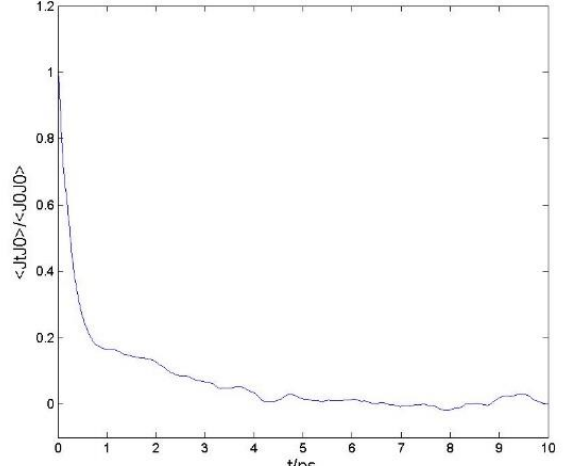
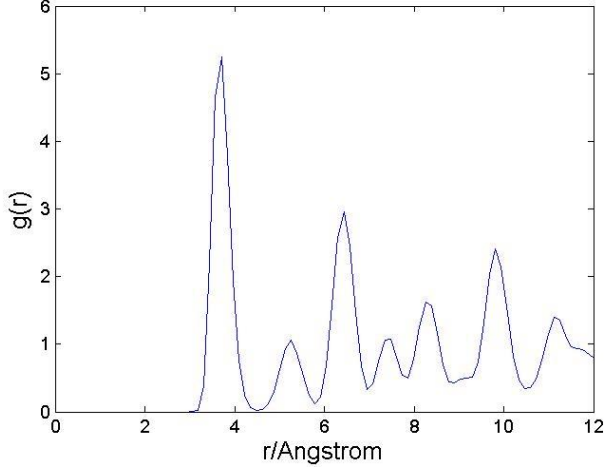
的系综平均。从这个公式可以看出，对于热导率大的体系，系统在较长时间内的热流都与初时刻关联，也即系统在 0 时刻的热流扰动耗散得相对较慢；而热导率小的体系则相反。在实际 MD 模拟过程中， $\langle J_\mu(t) J_\nu(0) \rangle$ 变为自关联函数对时间的

平均，也即： $\kappa_{\mu\nu} = \frac{\Delta t}{V k_B T^2} \sum_{m=0}^M (N-m)^{-1} \sum_{n=0}^{N-m} J_\mu(m+n) J_\nu(n)^2$ ，其中 M 为时间关

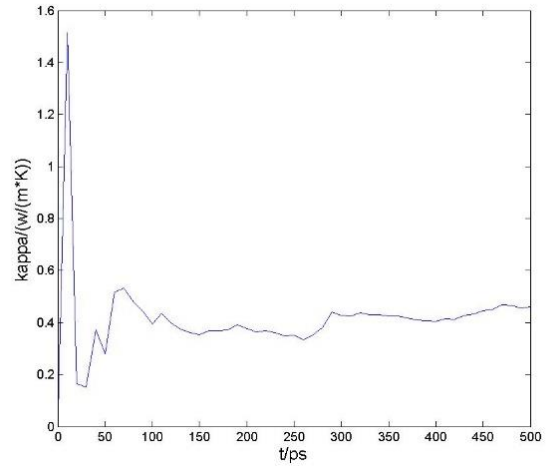
联长度。当 M 等于 1ps 时，热流关联函数减少约 90%；而当 M 大于 100ps 时，热流关联函数才完全收敛，趋近于 0²。考虑到计算成本，先取 M 为 10ps（在实际模拟过程中，并未发现与 M=100ps 有较大差距）。

现研究 10*10*10 的 FCC 固体氩原子体系，温度 T=70K。在 0 压强下弛豫后加入 Noose-Hoover 热浴，待系统平衡后，作原子的径向分布函数 g(r)，如下图所

示。可以看到，在该条件下 $g(r)$ 成分立的尖锐的峰，说明此时氩原子物态属于固态；事实上在其他条件不变的情况下，将温度升至 200K，径向分布函数依然表明体系更接近固体，因此，在后续实验中默认研究的系统是固体。

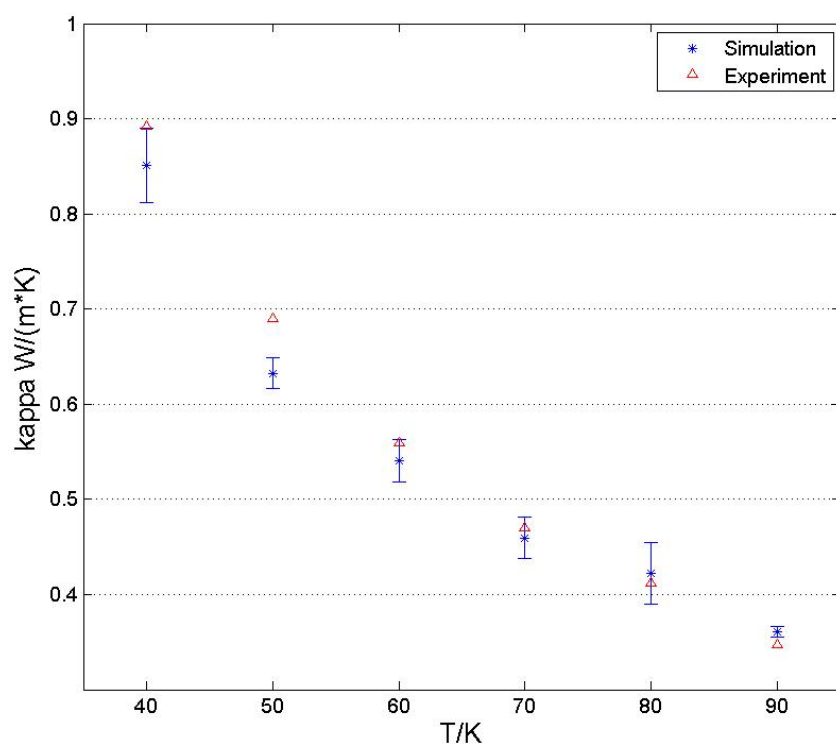


使体系在 NVE 系综下重新平衡后，作 $t \sim \langle J(t)J(0) \rangle / \langle J(0)J(0) \rangle$ 关系图，观察到 $t > 5\text{ps}$ 时热流关联函数已接近等于 0，后续有少许波动；作 $t \sim \kappa$ 图可以看到，当模拟时间 $t > 300\text{ps}$ 时， κ 已收敛至一稳定值，故取 $t = 500\text{ps}$ 作为总模拟时间。

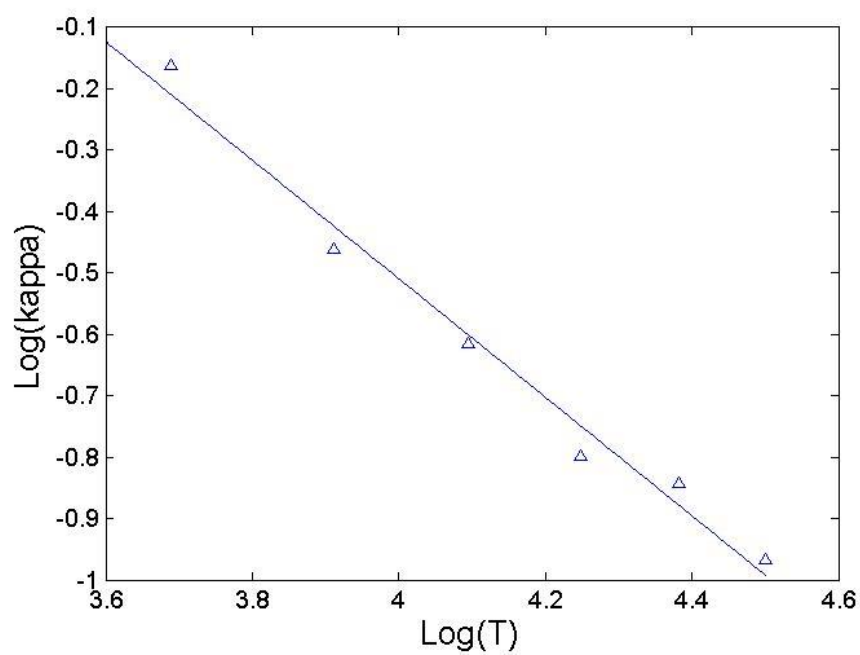


分别计算沿 x, y, z 方向的热导率，尽管所研究体系是各向同性的，但不同方向热导率仍不同，相差最大 40%；同时，选用不同的随机数种子，最后得到的热导率也相差较大。因此可见使用 Green-Kubo 方法计算热导率有一定的不确定度。由于 MD 相当于将系综平均转化为时间平均，因此一种合理且节省计算量的求不确定度的方法为：待体系收敛后，取不同起始时间点的 κ 数据点，将若干数据点的标准差作为不确定度，关于该方法的误差将在后面较详细的讨论。对于 $T = 70\text{K}$ 的 $10 \times 10 \times 10$ 固体氩原子体系，计算可得 $\kappa = 0.4596 \pm 0.0028 \text{ W} / (m \cdot K)$ ，查阅 $T = 70\text{K}$ 时固体氩的实验数据 $\kappa_0 = 0.470 \text{ W} / (m \cdot K)$ ³，两者相差约 3%。

改变温度 T ，计算 $10 \times 10 \times 10$ FCC 固体氩原子体系热导率 κ 并于实验数据相比较，如下图所示：



从上图可知，总体上由 **Green-Kubo** 方法计算得到的热导率较为精确，然而在低温区模拟结果与实验数据较大，一个可能的原因是：相较于高温情况，低温下自关联函数耗散的较慢，因此截取有限时间的积分后使得最后结果偏小。



同时观察到热导率与温度可能呈反比关系，因此作 $\log(T) \sim \log(\kappa)$ 拟合图，得到斜率 $k \doteq 0.96$ 与预期较为接近。这是因为在经典情况（温度高于德拜温度）下，声子平均占据数 n 正比于温度 T ，而类比于理想气体，仅考虑粒子间碰撞，热导率 $\kappa = \frac{1}{3}c_v c^2 \tau$ ， τ 为平均自由程，近似反比于 n ，因此热导率与温度也近似成反比关系。氩的德拜温度约在 80K 左右，然而在这里运用的是经典分子动力学，因此小于这个温度时也有较好的反比关系。

现研究不同尺寸体系对热导率计算的影响，系统内氩原子数量分别为 N ，温度 $T=70K$ ，结果如下表所示：

单位：W/（m*K）

Dimensions	2*2*2	5*5*5	10*10*10	15*15*15	20*20*20
kappa	0.2879	0.5594	0.4596	0.4632	0.4258

由上结果可知，除了极小的系统外，体系的尺寸效应对最后的结果影响较小，同时增大系统体积，并没有明显的减小不确定度。故对于 Green-Kubo 方法，无需特意追求大体系来提高计算精度，选取适当大小的体系，包含所有振动模式即可。

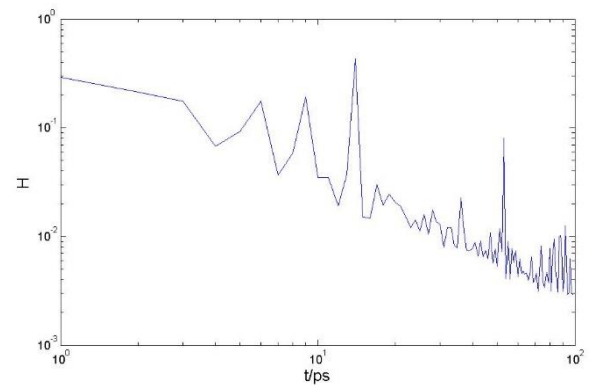
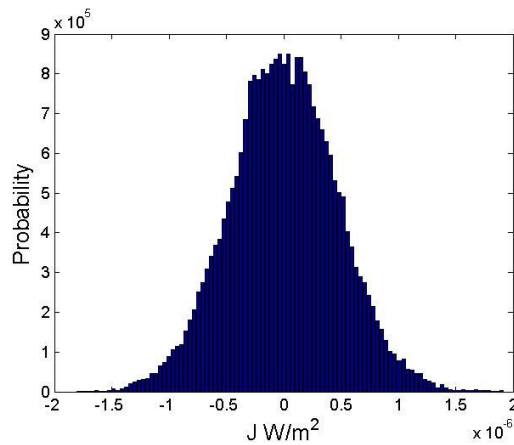
下面对 Green-Kubo 方法进行误差分析，其误差主要来源于三部分：1. 在体系热流未稳定时即开始取数据点；2. 热流关联函数积分时只取有限时间；3. 时间平均标准差。

由于在模拟时先在 NVT 系综下达到所需温度，然而 NVT 热浴只保证平衡态性质，例如温度和体积，但其并不保证非平衡态性质例如耗散热流。因为在宏观时间下体系一定会与热浴交换热量，而 Green-Kubo 公式的推导是需要零热流的。因此模拟体系在 NVT 热浴后需要在 NVE 系统下弛豫一定时间，直接开始取值会引起误差。查阅资料，引入 Hellinger Metric 作为判断热流平衡的条件⁴，

$$H = \left[\int_{\Omega} \left(\sqrt{\rho^m(J)} - \sqrt{\rho^{m-1}(J)} \right)^2 \right]^{1/2} < H_{threshold}$$

，式中 $\rho(J)$ 为归一化热流概率密度分布函数，即记录下各时刻热流大小的频率。当 H 小于一个阈值时即 $\rho(J)$ 近似不变

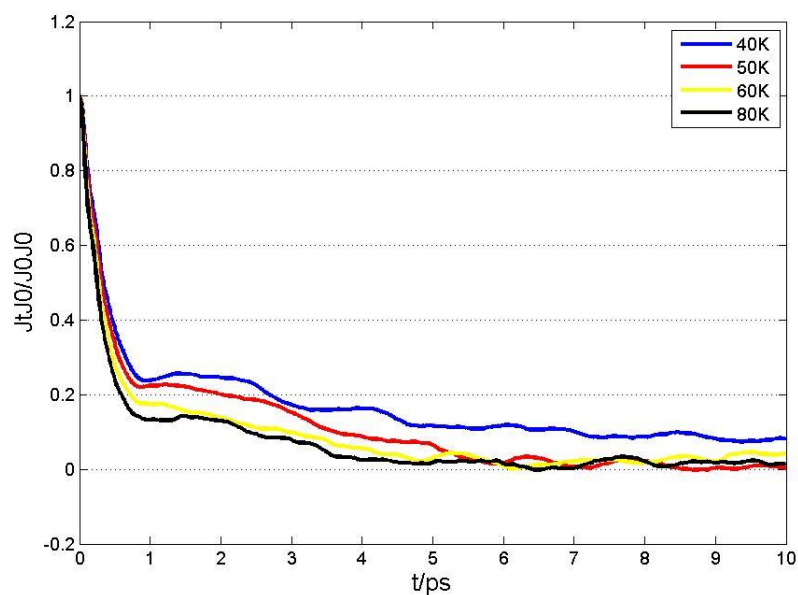
时，认为形成稳定热流。



右上图为稳定时热流概率密度分布函数，左上图为 H 随模拟时间 t 变化图。可以看到当 $t=10\text{ps}$ 时， H 约为 0.01，同时再降低 H 需要大量的计算时间。考虑到 LAMMPS 的相关命令在计算热流关联函数积分时，实际上是积分不同时间点 $\langle J(t+t_0)J(t) \rangle$ ，因此模拟时间的越长，这项误差所带来的影响越小；若 NVE 弛豫时间越长，则可适当降低计算 κ 模拟时长，在实际实验是需要适当取舍，以期平衡精度和模拟时间。

第二项误差由有限积分时长带来。公式 $\kappa_{\mu\nu}(t) = \frac{1}{k_B VT^2} \int_0^\infty \langle J_\mu(t) J_\nu(0) \rangle dt$,

积分无穷长时间是不可能，一定会有截断时长，从而引入系统误差。作不同温度下归一化热流自关联函数随时间变化关系图：



观察到在温度较低时（ $T=40K$ ）， $\langle J(t)J(0) \rangle / \langle J(0)J(0) \rangle$ 收敛的较慢，与低温时热导率较大热流自关联函数耗散得慢的物理实质相符。若将截断时间取为 5ps，则低温时所算得的 κ 会小于实际值，这与前面所得的结果也是相符的。因此在计算氩原子低温热导率时需要适当的延长截断时间以减小误差；但并不知道热流自关联函数随时间变化的理论关系，因此难以直接计算出一个适当的截断时间。

第三项误差由 MD 计算方式带来，无法消除。在 LAMMPS 中关联函数计算命令 `ave/correlate` 实际上是计算不同时间点上总和的平均值，例如零时刻关联函数 $\langle J(0)J(0) \rangle = \text{avg}(J_\tau(0)J_\tau(0) + J_\tau(\Delta t)J_\tau(\Delta t) + \dots)$ 。这种方法较难以从物理上理解；可以将整个求和看成是不同时刻开始的多个关联函数积分的和，即

$$\kappa \doteq \frac{1}{N-M} \sum_{m=0}^M J(m\Delta t)J(0)\Delta t, \text{ 式中 } M \text{ 是截断时间, } N \text{ 是总模拟时长。由于各}$$

个积分的初始条件不同，只要模拟的时间足够长，就可以看成是系综平均。这样就无需取不同的随机数种子模拟计算不确定度，而直接将不同时刻开始的积分作为一次实验，最后热导率 κ 的不确定度可由公式

$$\text{var } \kappa \doteq \frac{\lambda}{M} \sqrt{\sum_{m=0}^M \text{var } C^2(m\Delta t)}, \text{ var } C(m\Delta t) = \langle C^2(m\Delta t) \rangle - \langle C(m\Delta t) \rangle^2 \text{ 直接合成得到,}$$

式中 C 即为各不同时刻开始的积分。这种方法符合分子动力学的物理图像，且比较节约时间，故在上述 Green-Kubo 模拟中都采用这种方法计算不确定度。

三、 Muller-Plathe 方法和直接法

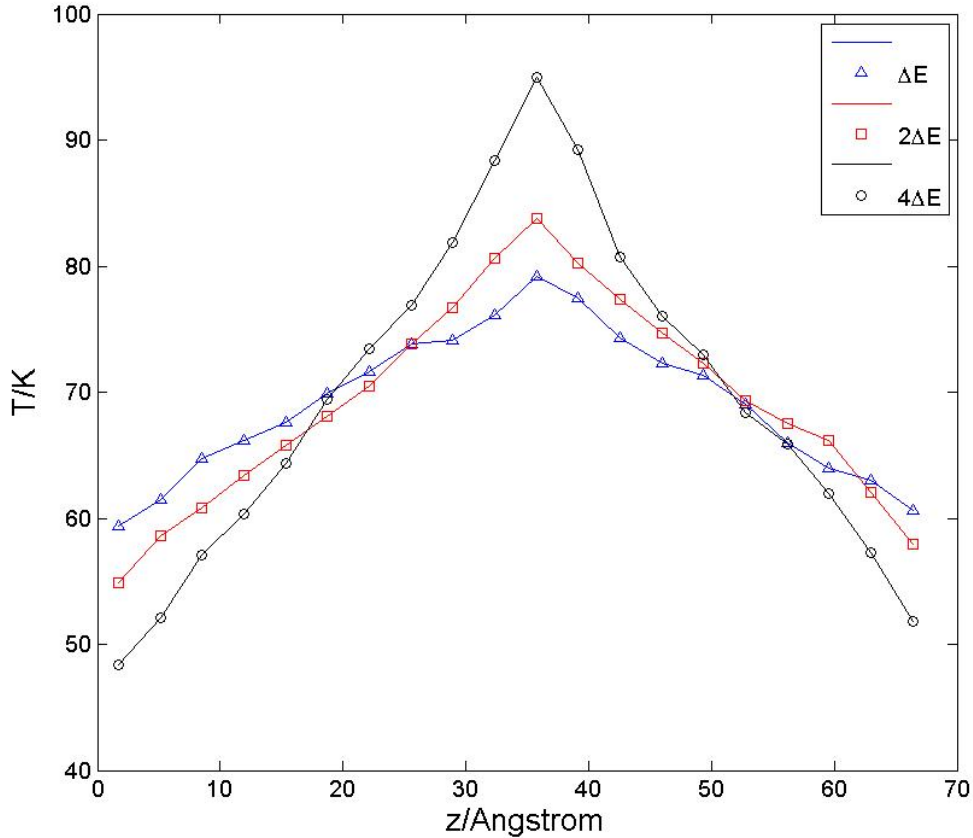
Muller-Plathe 方法和直接（热浴）法均属于 NEMD，它们都要求系统在非平衡状态建立起稳定热流获得温度梯度 ∇T ，结合向系统单位时间输热（吸热）量 $\Delta \varepsilon / \Delta t$ ，再利用傅里叶定律求得热导率；不同的是两者产生热流的方法不同：Muller-Plathe 方法交换高温区速率最低原子和低温区速率最高原子速度，从而产生温度差，这种方法可以精确计算单位时间交换的热量，也即系统建立起稳定后的热流；直接热浴法则直接控制高温区和低温区的温度，从而产生热流。

在实际 MD 模拟过程中，因为两者只是产生热流的方法不同，计算热导率的公式均为 $\kappa_z = -\frac{J_z}{\partial T / \partial z} \doteq -\frac{1}{2} \frac{\Delta E}{tS} \frac{\Delta z}{\Delta T}$ （假设热流沿 z 方向），其中 ΔE 为 t 时间内

交换的总热量， S 为垂直于热流方向截面积，故将两种方法放在一起比较。

I. Muller-Plathe

NEMD 方法成立的最重要条件是建立线性稳定的温度梯度，即系统中不存在非线性响应。对 $T=70K$ ， $10*10*20FCC$ 固体氩原子体系，作 $t=60\text{ ns}$ 时温度 T 随 z 变化图，如下图所示：



可见此时系统已建立起稳定热流，且不同热交换率下温度变化都是线性的，系统处于线性响应区域。在这里有两种方法可以计算热导率：一种是直接利用热流微观公式直接求得热流后除以温差 ΔT ；第二种计算各时刻高温区与低温区热量交换。与 Green-Kubo 方法相同，作稳定时热流的概率密度分布函数：

可以发现热流并不是恒定不变的，而类似于高斯分布，从而带来附加的不确定度。而直接计算热量交换可以避免这点，这正是 Muller-Plathe 的优点。因此采用公式 $\kappa_z \doteq -\frac{1}{2} \frac{\Delta E}{tS} \frac{\Delta z}{\Delta T}$ ，取体系稳定后若干 κ 数据点，取平均得最后结果，将不确定度作为误差。对 $T=70K$ ， $10*10*20\text{ FCC}$ 固体氩原子体系，

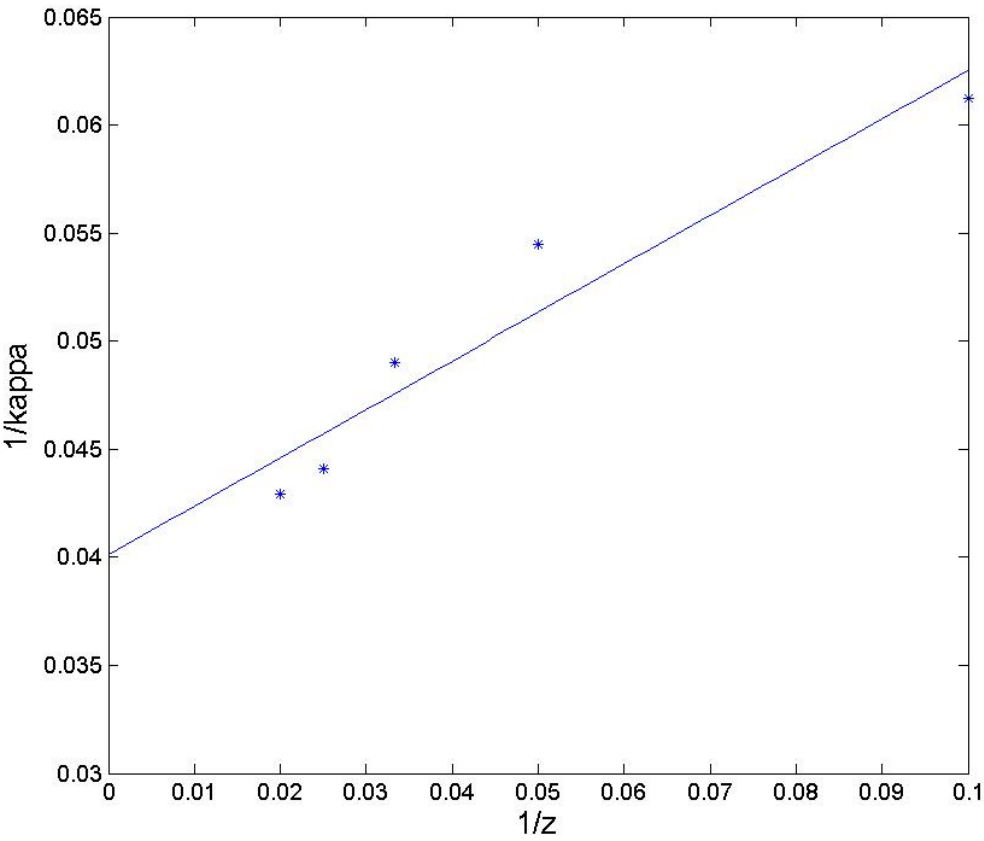
$\kappa = 0.3449 \pm 0.0340\text{ W}/(m \cdot K)$ ，与实验值有一定的差距，这是因为 NEMD 有着

较强的有限尺寸效应。取不同的热流方向（z 方向）的长度值，热导率如下表所示：

单位：W/（m·K）

Dimension in z	10	20	30	40	50
κ	0.3071	0.3448	0.3836	0.4262	0.4378

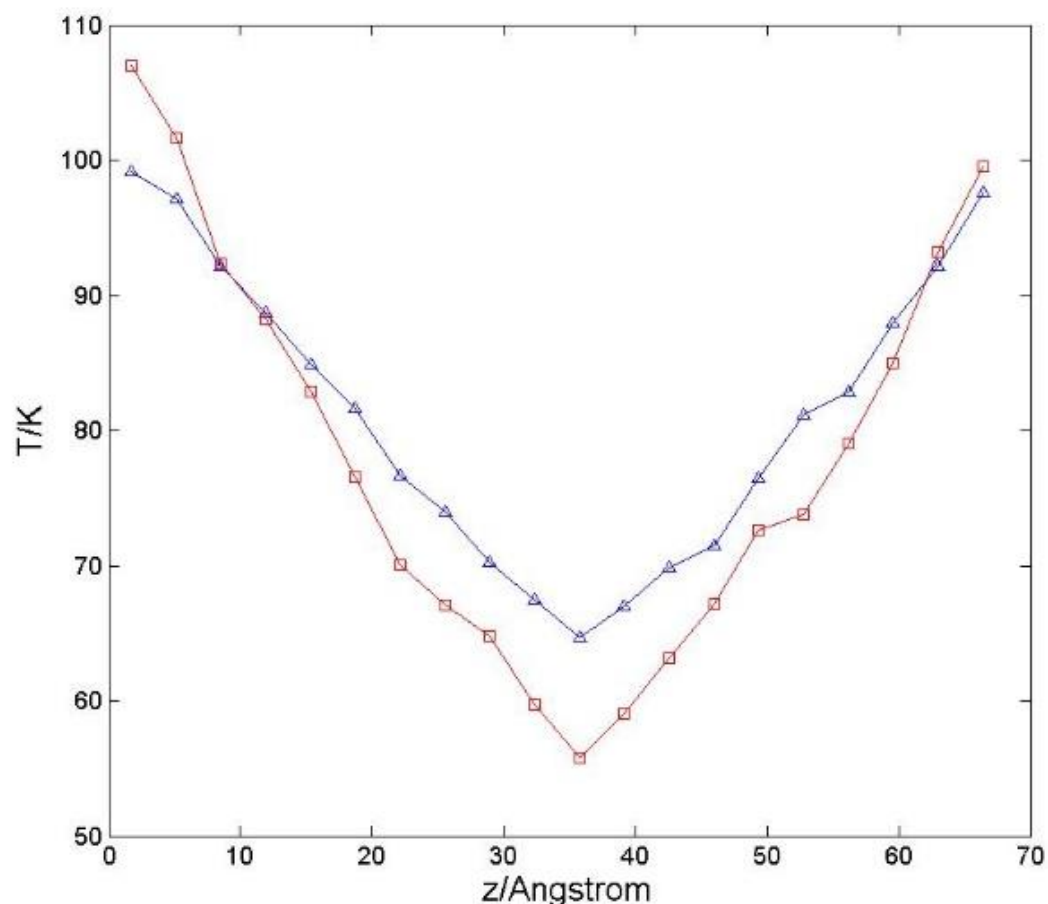
随着 z 方向尺寸的增加，体系热导率逐渐逼近实验值；事实上，z 与 κ 的关系可近似的认为 $1/\kappa = 1/\kappa_{\infty} + a/z^2$ ， κ_{∞} 为无穷长体系热导率，因此做 $1/z \sim 1/\kappa$ 散点图并拟合，截距的倒数即是 κ_{∞} ：



拟合结果： $1/\kappa = 0.2243 \times 1/z + 0.0401$ ， $\kappa_{\infty} = 0.4688 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ，与实验值较为接近，然而相关系数较低，不确定度较大，因此需要优化模拟条件获得更精确的各热导率的值。

II. 直接热浴

与 Muller-Plathe 方法相同，首先需建立稳定热流，在试验时发现，较小的温度梯度无法建立起较为线性的温度分布，推测是涨落影响。采用较大冷热源温差，对 $T=80\text{K}$ ， $10*10*20\text{FCC}$ 固体氩原子体系，如图所示：



计算在该条件下，热导率 $\kappa = 0.3136 \pm 0.0527 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ，与实验值 $\kappa_0 = 0.412 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 有较大的差距。其精度远低于 Muller-Plathe 方法，一个重要的原因是其单位时间内向系统输（吸）热不稳定，带来误差，同时造成建立的温度梯度有一定的波动，增加了不确定度。其次，影响结果的因素还有很多，例如高温区与低温区长度、温差等，需要更深入的研究。

四、 分析和结论

对比 Green-Kubo (EMD) 与 Muller-Plathe 及直接热浴法 (NEMD)，GK 方法的有限尺寸效应较小，可以使用相对小尺度的系统进行模拟，然而热流自关联函数的收敛所需的步数较长，同时需要控制关联长度 M 和总模拟时间 N 的大小，GK 方法获得的热导率 κ 较为精确，与实验值误差较小；MP 方法可以较快

的建立稳定的温度梯度，同时精确计算系统获得（失去）的热能，然而由于不像 GK 方法不破坏 z 方向对称性。模拟所得结果有较明显的有限尺寸效应，通过 $1/\kappa = 1/\kappa_{\infty} + a/z$ 关系，推出无穷大热导率，得到的结果较为精确；与 MP 方法类似，直接热浴法的有限尺寸效应影响了这个方法的精度，同时单位时间内传热量不稳定，影响了最后热导率的精度，所得的结果不如前两种方法。

利用 LAMMPS 软件包，利用 GK、MP 分别计算 $T=70\text{K}$ 氩原子的热导率，结果为 $\kappa_{GK} = 0.4596 \pm 0.0028 \text{ W}/(m \cdot K)$ ， $\kappa_{MP} = 0.4688 \text{ W}/(m \cdot K)$ ；利用直接热浴法计算 $T=80\text{K}$ 氩原子热导率， $\kappa_{DS} = 0.3136 \text{ W}/(m \cdot K)$ 。

参考文献：

¹ O. N. Bedoya-Martínez, Jean-Louis Barrat and David Rodney. PHYSICAL REVIEW B **89**, 014303 (2014)

² Patrick K. Schelling, Simon R. Phillpot and Pawel Keblinski. PHYSICAL REVIEW B, VOLUME 65, 144306

³ F. Clayton and D. N. Batchelder. J. Phys. C: Solid State Phys., Vol. 6, 1973

⁴ Reese E. Jones and Kranthi K. Mandadapu. The Journal of Chemical Physics 136, 154102 (2012)