

# 分子动力学方法模拟热传导

胡文韬 12307110025

摘要：用三种方法计算了材料热导率并比较了各自的优劣，研究了交换能量频率、平均温度、尺寸对热导的影响，验证了连续性方程

## 1 实验简介

### 1.1 实验目的与设定

本实验以 lammmps 计算软件为平台，通过分子动力学方法模拟固体的热传导，旨在了解热传导过程涉及的基本物理知识，熟悉计算热导率的不同算法，掌握热传导过程分子动力学模拟的核心控制参数与模拟步骤分析影响热导的物理因素。

实验以 Ar 原子固体体系为研究对象，使用势场为 LJ 势。

### 1.2 涉及原理

热传导：物质中存在温差时热能会自发地由高温区域向低温区域转移，这种现象称为热输运，包括传导、对流和辐射等形式。如果热输运过程不伴随着宏观质量或辐射流动，则称为热传导。凝聚态中热传导包括声子和电子，本实验仅考虑固体中的声子贡献。

傅里叶定律：单位时间内通过给定截面的热流，其大小正比于该截面处的温度梯度，且热流方向则与温度降低的方向相同。其比例系数称为热导率。公式为

$$J = k \cdot \nabla T$$

声子：固体依靠声子完成热传导，声子的本质是固体中的本征振动模式。声子按行可分为局域声子和弹道声子。局域声子经过散射和周围其他声子交换能量达到局域平衡，是傅里叶定律的本质。散射声子未经散射，直接穿过体系，不改变经过区域的温度。容易理解，两种声子的多少由声子自由程和体系尺寸的关系确定，后者相比前者越大，局域声子越多。

## 2 三种方法计算热导率

### 2.1 Muller Plathe 方法

muller plathe 方法将体系沿 z 方向分成均匀的若干层，其核心思想就是通过交换粒子动能，人为造成温度产生一个热流。通过测量热流和温度梯度，得到材料的热导率。

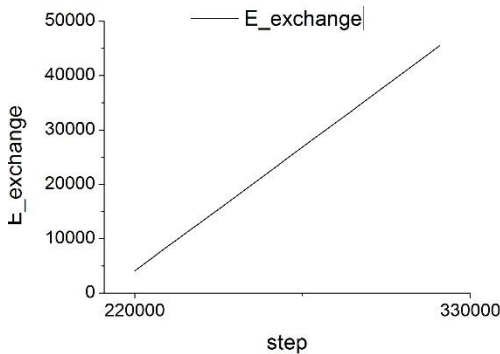


图 1 交换能量—时间关系

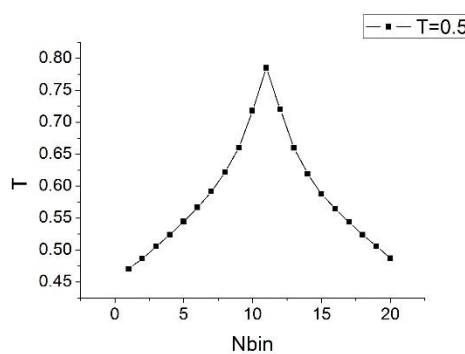


图 2 温度 z 方向分布

左上图代表热流稳定后，粒子交换的累计能量与时间成正比。其斜率可计算出功率，用于计算热流。右上图是  $T=5K, 10*10*20$  的一个体系的温度分布。值得注意的是，温度梯度的计算需要取两侧平滑直线拟合，因为高温突起代表存在弹道声子的影响，不适用傅里叶定律。

## 2.2 控温法 (thermostat)

控温法的原理非常简单，将体系沿  $z$  方向分成均匀的若干层，利用朗之万动力学方法将其中的两段控制成温度固定热源和冷源，待热流稳定后，通过传输能量的功率和温度梯度来计算热导率。

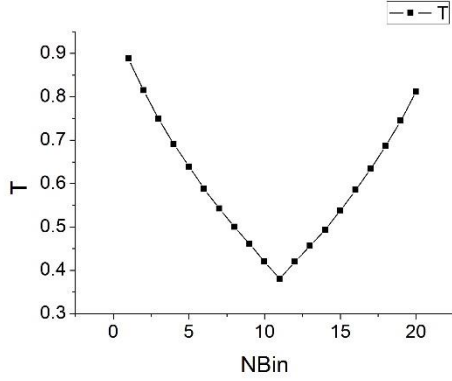


图 3 温度  $z$  向分布

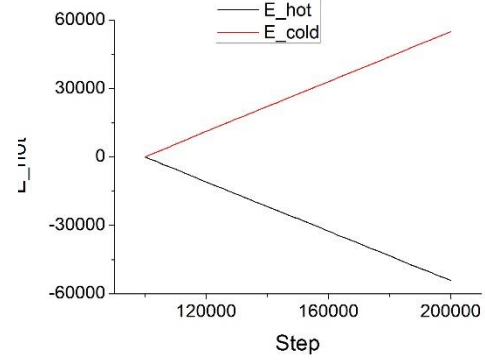


图 4 消耗能量-时间关系

图 3 是一个温度高温设定 1.0，低温设定 0.3 的  $10*10*20$  体系的温度- $z$  方向分布，可以用于计算出温度梯度。图 4 来自同一体系， $E_{hot}$ 、 $E_{cold}$  分别表示朗之万方法迫使热区、冷区消耗的能量，负号意味着力场给热区能量。通过这些可以计算平均功率，既而算出能流。

$$J = \frac{P}{2S} = \frac{E_c - E_h}{2S * t}$$

## 2.3 Green Kubo 方法

原理是利用每个原子的动能、势能涨落和压力张量计算出热流，然后利用 green-kubo 公式计算热导率。

$$K_{uv} = \frac{1}{Vk_B T^2} \int_0^\infty \langle J_u(t) J_0(t) \rangle dt$$

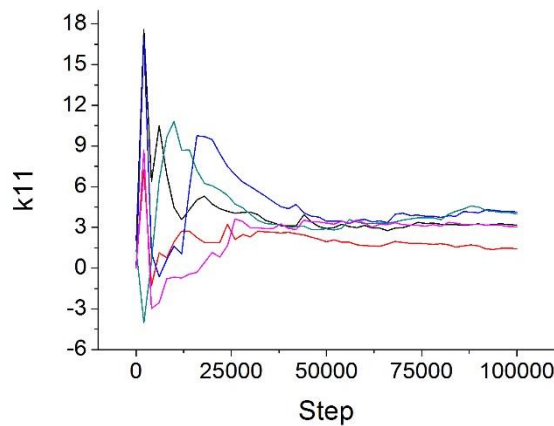


图 5 同条件下  $x$  方向热导率的不同收敛

由于 lammmps 计算自相关函数的缺陷，统一条件不同次测试，测得的收敛值会不同<sup>1</sup>

2.4 比较

控温法的好处在于原理简单，需要修改的参数少，但是在本次试验的测试下发现，朗之万力场并不稳定，同样的条件获得过成功，改变随机种子再测试却有可能出现总能量、平均温度不断降低最终实验失败的情况。另外，这种方法不方便控制温度。图 4 代表的模拟中，初始温度设为 0.7，最终平均温度 0.59，热导率 0.1831W/(m\*K)

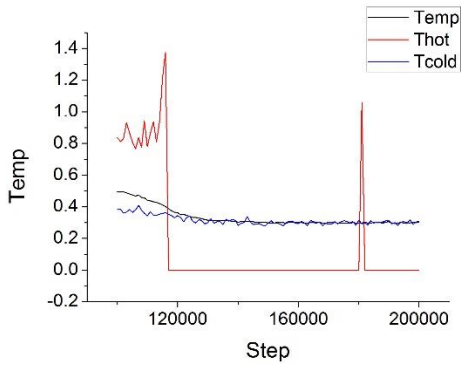


图 6 失败的控温法模拟（温度-时间图）

Green Kubo 方法需要更多的编程技巧，并且由于每次计算出的自相关函数收敛在不同的值，每次的热导率也不同，需要多次实验求平均，在机时不充裕时不够理想。

相比较而言 MP 方法最为理想。不过需要注意的是，MP 方法需要预先估计热流和温度差的大小，防止高温区温度过高。过高会带来弹道声子猛增、局部液化等问题。

3 交换能量频率对热导的影响

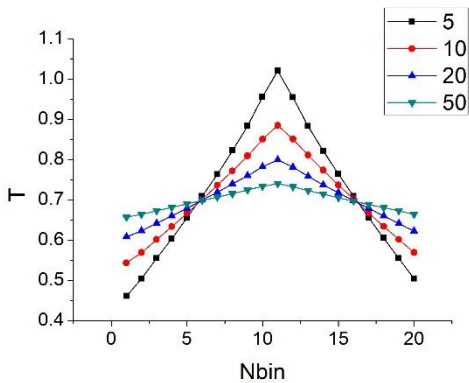


图 7 不同交换频率 T-z 分布

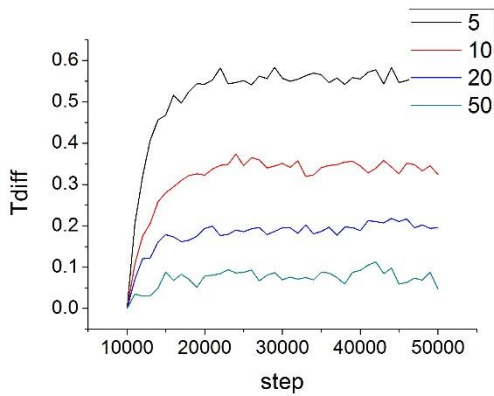


图 8 不同交换频率温差-时间关系

MP 方法中，交换能量的频率决定了热流的大小。交换频率越高，温差越大。左上图是温度 0.7 的 10\*10\*20 体系，不同交换频率稳定后得到的温度-层数分布（已经对时

<sup>1</sup> 图中为 rho=0.6,t=1.35 的体系，并非 Ar 体系，K 值不具有参考意义，仅说明收敛不一致。由于时间原因 Ar 体系下的 green kubo 计算热导率还没做

间求了平均)，其中 5,10,20,50 指的都是每隔这些不熟交换一次能量。

右图是截止 5 万步时不同交换频率温差-步数（时间）的关系。可以大致看出，频率越高，温差收敛所需的时间越久，这应该是由热流大导致的。

## 4 温度对热传导的影响

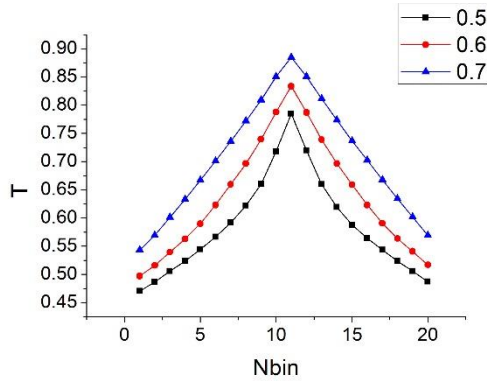


图 9 不同温度下的温度分布

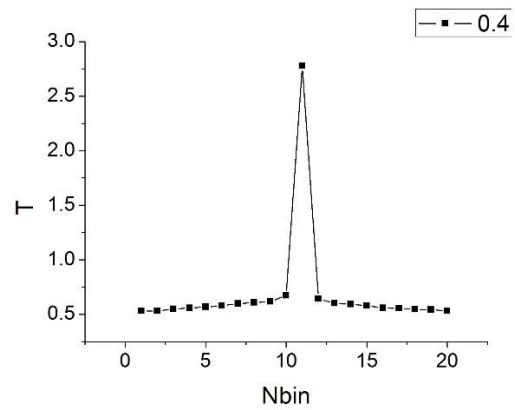


图 10  $T=0.4$  温度分布

利用 mp 方法，改变初始时设定的平均温度。左图是总平均温度分别为 0.5、0.6、0.7 的体系的温度-层数分布。右图是总平均温度分别为 0.4 体系的温度-层数分布。所有体系尺寸都是  $10*10*20$  从左图可以看出，平均  $T$  为 0.7 时，观察不到高温区突起，弹道声子很少。而 0.6 时图线略有突起但不明显，平均温度 0.5 时明显可以看到高温区温度突起。当平均温度设为 0.4 时，图线明显发生变化，高温区温度骤升至 2.8。此时声子的行为趋于弹道声子。

表 1 平均温度-热导率表

$T / K$	61	73	85
$K / W/(m*k)$	0.2131	0.1719	0.1350

热导率在  $T=0.7$  时最低，在  $T=0.5$  时最高。

## 5 尺寸对热传导的影响

### 5.1 理论

通常由于模拟体系太小，小于声子的平均自由程，声子在边界散射，热导率偏小，通常有

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{1}{\kappa_{\infty}} + \frac{a}{Lz}$$

其中  $a$  为斜率， $\kappa_{\infty}$  为体系无穷大时的热导率。通过此式可以拟合得出更加准确的热导率

### 5.2 $z$ 方向尺寸对热传导的影响

体系平均温度 0.7，横截面  $10*10$ 。由于功率几乎不变，热流不变，根据傅里叶定律温度体系冷热区温度差和  $z$  方向尺寸成正比。为了防止温差过大，选择了每 50 步交换一次能量。 $Z=20、30、40$  时，温度  $z$  方向分布（时间平均）都非常均匀

最终的拟合结果： $\kappa_{\infty} = 0.145 \text{ W/(m*k)}$

表 2 z 方向尺寸-热导率表

z	20	30	40
K / W/(m*k)	0.129943	0.135918	0.136478

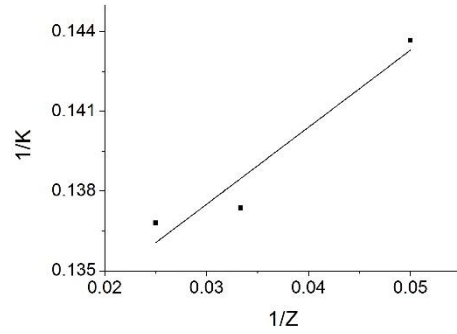
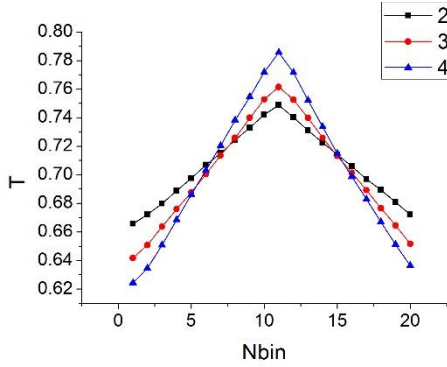


图 11 不同尺寸温度 z 方向分布（时间平均）

图 12  $1/z-1/L$  拟合

## 6 验证连续性方程

热流的连续性方程为

$$-\oint \vec{j} \cdot d\vec{S} + P = 0$$

由于 x、y 方向存在对称性，所以只需考虑 z 方向。利用下面这个表达式，可以用每个原子的动能、势能和应力算出热流 J

$$\vec{j} = \frac{d}{dt} \sum_i \vec{r}_i e_i$$

而能量交换的功率 P 也可以用来计算热流。 $J=P/2S$

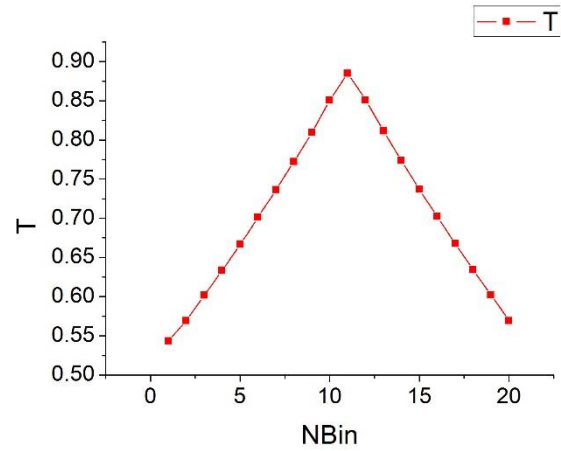
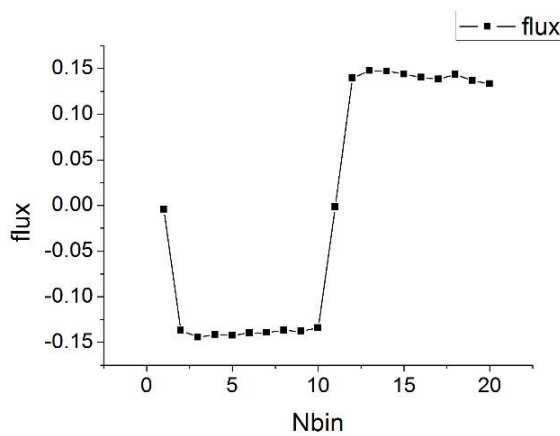


图 13 热流 z 方向分布

图 14 温度 z 方向分布

左上图为  $T=0.7$  尺寸  $10*10*20$  的体系的热流沿 Z 方向图，右上图为相应的温度分

布, 热流由原子的动能、势能和应力算出。而由功率算出的平均能流为  $0.148 (6.64 * 10^9 \text{ J}/(\text{m}^2 * \text{s}))$  这和由微观量统计得到的热流相一致。20>Nbin>11 时, 温度梯度为负, 能流向右, 11>NBin>1 时, 温度梯度为负, 能流为正。

## 7 心得体会

实验中最大的不确定度来自于 T-z 斜率的截取, 因为需要自行判断光滑的范围。事实上, 一个点的选取就可以影响斜率 2%, 最终影响热导率增加或减少  $0.01 \text{ W}/(\text{m} * \text{k})$

原理方面, 计算机实验与真实实验最大的不同在于, 计算机擅长微观, 而真实实验适合宏观。鉴于目前的运算能力, 计算机实验模拟的尺寸、时间都还有很大限制, 可能跑一天的程序只能模拟一个几千原子的体系几微秒甚至几十纳秒的时间, 这使得诸如升降温等过程不得不远远快于真实情况。另外, 计算机实验的设计是一个添加条件的过程, 而真实实验的设计是一个限制条件的过程。

操作方面, 真实实验中, 测量的准确性往往决定了这次实验质量的好坏, 因此真实实验会将大量的经历投入在排除干扰、校准仪器、测量数据上。同时, 为了测量某一参数在实验中的作用, 往往需要多次实验。将而在计算机模拟实验中, 数据的获取无疑是方便并且精确地, 同时进行多个实验也是非常容易的。花费精力的是寻找一个接近真实的模拟条件, 以及后续的数据处理, 往往实验会获得海量的数据, 需要善用各种工具软件和自己编写程序。