

# 利用分子动力学方法计算热导率

高雪健 12302010047 13 级物理系

**摘要：**该模拟实验通过分子动力学方法，利用 Muller-Plathe、Green-Kubo 及 NEMD 等方法，模拟计算固态 Ar 的热导率；并通过改变模拟体系的参数，研究不同参数对固态 Ar 的热导率的计算值的影响。

## 一. 模拟方法简介

### 1. Muller-Plathe 方法

在热传导方向上每隔相同的一段距离分别设置高温区和低温区，每隔一段时间，将高温区能量最低粒子与低温区能量最高粒子做交换，经历一段模拟时间后到达稳态，即在高温区与低温区间建立一个温度缓变区，通过线性拟合可以得到温度梯度  $\nabla T$ ；而通过对两个区域交换的能量做时间平均，利用连续性条件，可以得到两个区域间的热流  $j = P/(2S)$ ，从而可以求出模拟体系的热导率为  $\kappa = j/\nabla T$ 。

### 2. Green-Kubo 方法

根据 Fluctuation dissipation theorem，可以通过计算热平衡体系下的热流的时间关联函数，来收敛得到体系的热导率。公式为：

$$\kappa_{\mu\nu}(\tau_m) = \frac{1}{\Omega k_B T^2} \int_0^{\tau_m} \langle J_\mu(\tau) J_\nu(0) \rangle d\tau$$

### 3. NEMD 方法

在热传导方向上分别设置两个相同大小的低温区和高温区，分别施加低温热浴和高温热浴（控制 NVT 不变）。经历一段模拟时间后到达稳态，即在高温区与低温区间建立一个温度缓变区，再利用与 Muller-Plathe 中类似的计算方法，求出体系的热导率。

## 二. 模拟过程

### 1. 分别利用三种方法对同参数体系进行模拟

模拟条件：

温度  $T = 85.92K$ ，粒子密度  $\rho^* = 0.844$ （相当于固体 Ar 面心立方的晶格常数为  $a = 5.71\text{\AA}$ ）。Muller-Plathe 方法和 NEMD 方法的体系大小都为  $10a \times 10a \times 20a$ （高温区与低温区间的间距为  $10a$ ），Green-Kubo 方法的体系大小为  $10a \times 10a \times 10a$ 。

模拟结果如下所示。

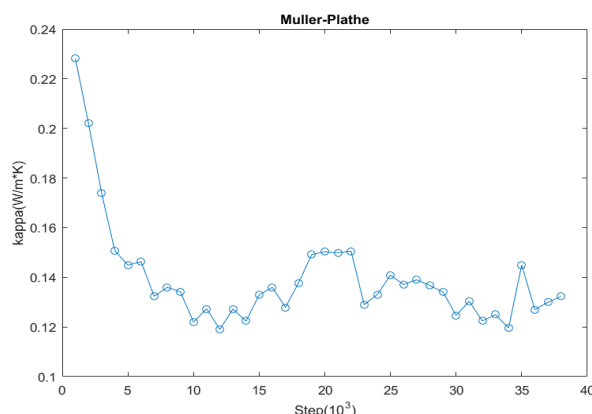


Fig.1 Muller-Plathe (mp) 方法

### 1) Muller-Plathe 方法

（见 Fig.1）前 10000 步模拟所计算出的 kappa 值呈连续的下降趋势，是由于体系尚在建立平衡的过程中，还未到达平衡；利用 10000-40000 步的模拟结果，可以计算出体系热导率为 $(0.132 \pm 0.007)W/(m \cdot K)^*$

\*关于热导率的计算，由于模拟计算中采用的是 lj unit，需要对输出结果进行单位换算。换算过程简述如下：

输出结果中的量（lj 单位制）用  $E^*$ 、 $x^*$ 、 $T^*$  等表示，而真实值用  $E$ 、 $x$ 、 $T$  表示。lj 单位制中的量与国际标准制的量之间的关系为：

$$x^* = x / \sigma; \quad t^* = t (\epsilon / m / \sigma^2)^{1/2}; \quad E^* = E / \epsilon; \quad T^* = T K_B / \epsilon \quad \text{等};$$

对于 Ar 原子，相应的  $\sigma$  和  $\epsilon$  的值为  $\epsilon = 1.67 \times 10^{-21}$ 、 $\sigma = 3.405 \times 10^{-10}$ ，

$$m = 6.633 \times 10^{-26}, \quad k_B = 1.38 \times 10^{-23}$$

则 kappa 在两种单位制之间的转换关系为

$$\kappa_{(W/mK)} = \frac{E^* \cdot \Delta z^*}{2(x^*)^2 \cdot \Delta T^*} \cdot \frac{\epsilon^{1/2} k_B}{m^{1/2} \sigma^2} = \frac{E^* \cdot \Delta z^*}{2(x^*)^2 \cdot \Delta T^*} \cdot 1.889 \times 10^{-2} = \kappa^* \cdot 1.889 \times 10^{-2}$$

## 2) NEMD 方法

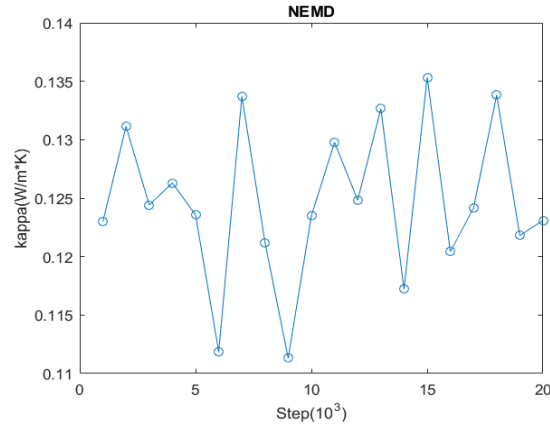


Fig.2 NEMD 方法

NEMD 方法，即 langevin 方法，在有关热流量的输出结果中已不包含前 10000 步模拟的信息，故上图中计算的 kappa 值并未出现 mp 方法中的 kappa 值一开始下降的现象。对各 kappa 值求平均可得体系热导率为 $(0.125 \pm 0.001)W/(m \cdot K)$

### 3) Green-Kubo 方法

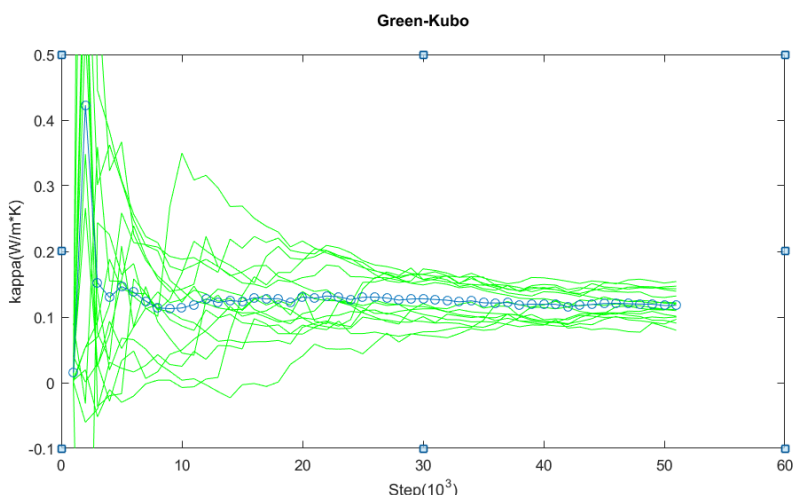


Fig.3 Green-Kubo 方法

采用不同的 seed，在同一条件下模拟 15 次（图中绿线），并对所得的 kappa 值求平均（图中蓝线），该平均值随模拟步数的增加逐渐趋向一稳定值。对 40000-50000 步模拟内的 kappa 值求平均，可得体系的热传导系数为  $(0.1235 \pm 0.0005) \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$

### 2. 温度对模拟体系热传导系数的影响

利用 Green-Kubo 方法无体系温度梯度即可测量热传导率的性质，可以研究体系温度对热传导系数的影响。由于时间和计算条件的限制，本模拟仅对 30K、60K、85.9K（略低于 Ar 的熔点）、100K、150K 在同一条件下各进行了 8 次模拟（取不同的 seed），所得结果如下图所示：

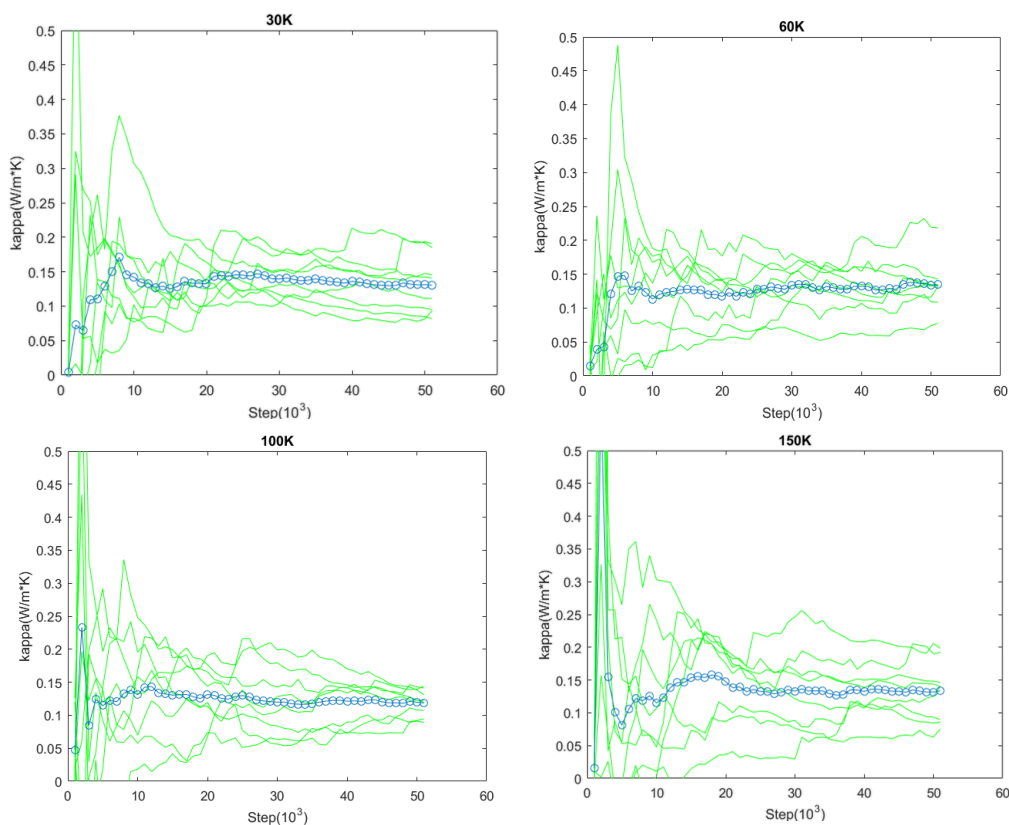


Fig.4 不同温度下的 Green-Kubo 模拟结果（随意选取 4 张）

对不同温度下 40000-50000 步模拟内的  $\kappa$  值求平均，可得温度与热传导值的关系如下表及下图所示：

温度 (K)	15	30	40	60	85.9
热导率 ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	0.138	0.137	0.131	0.130	0.124
不确定度 ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	0.009	0.005	0.002	0.005	0.005
温度 (K)	100	120	150	200	
热导率 ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	0.122	0.150	0.134	0.151	
不确定度 ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	0.004	0.002	0.004	0.006	

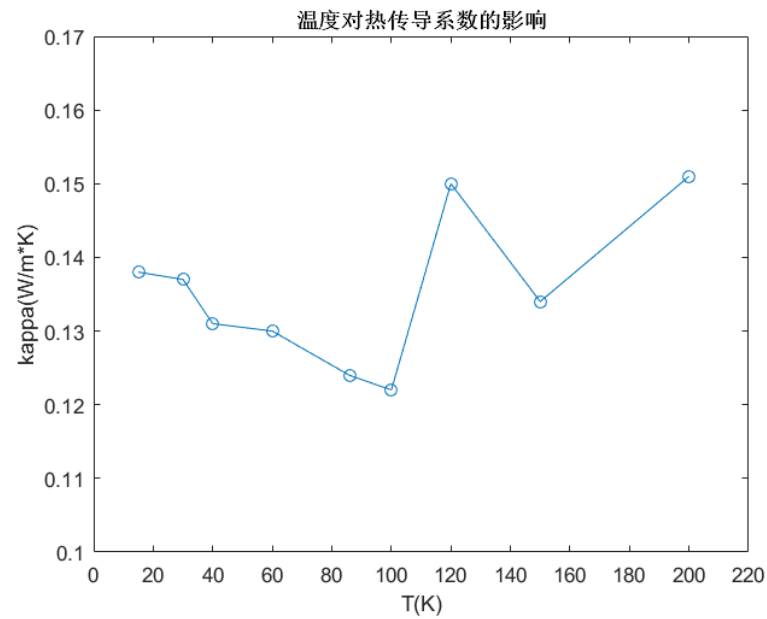


Fig.4 不同温度下的 Green-Kubo 模拟结果

从图中可以看出在熔点（100K 左右）之下，热导率随温度升高而降低，但下降幅度很小，与热导率的计算不确定度在同一量级；当体系温度升至 Ar 的熔点之上后，体系的热导率迅速上升（之后热导率似乎处于波动状态，需要更多的数据点来得到更加具体的结论）。

在密度一定的条件下，温度对热传导率的影响并不显著，30-150K 的温度变化范围内的热导率变化与热导率的不确定度在同一量级。

### 3. 验证连续性方程

根据热流定义  $\vec{J} = \frac{1}{V} \frac{d}{dt} \sum_i e_i \vec{r}_i = \frac{1}{V} [\sum_i e_i \vec{v}_i - \sum_i S_i \vec{v}_i]$ ，在 Muller-Plathe 方法的输入文件中加入一段代码用于计算每个 chunk 处的热流大小，并对时间做平均，可以得到下图：

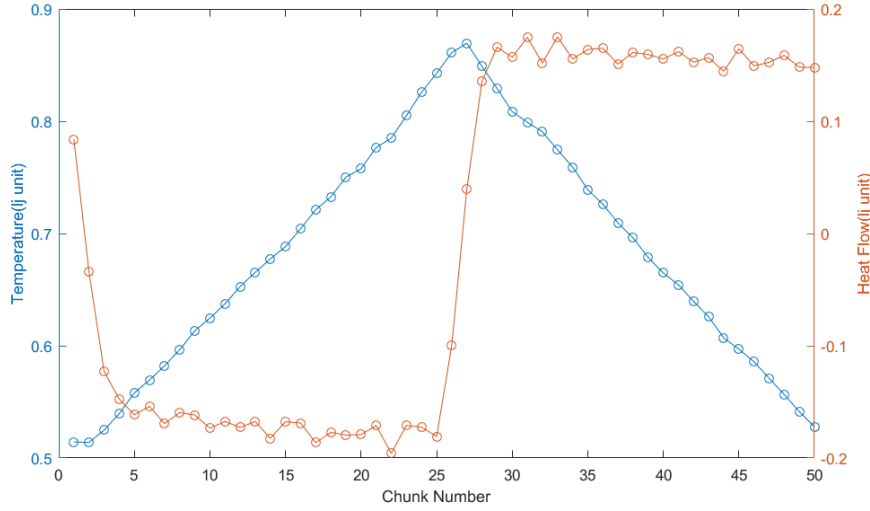
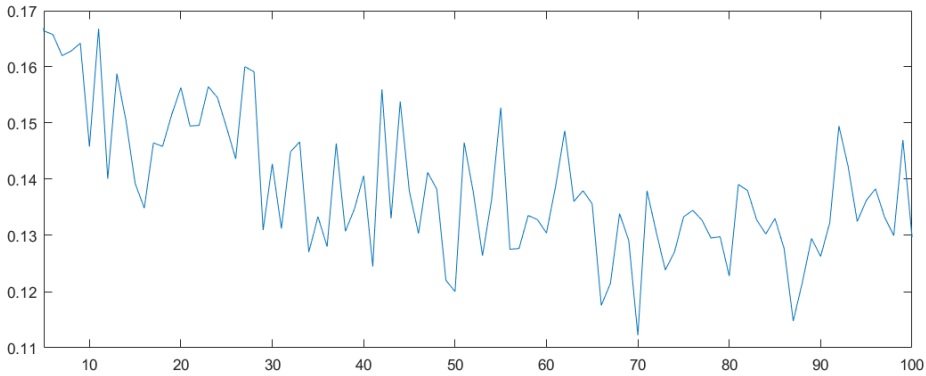
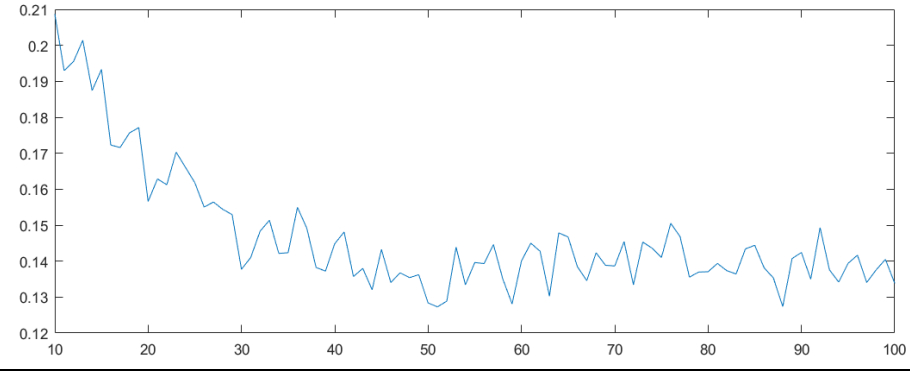
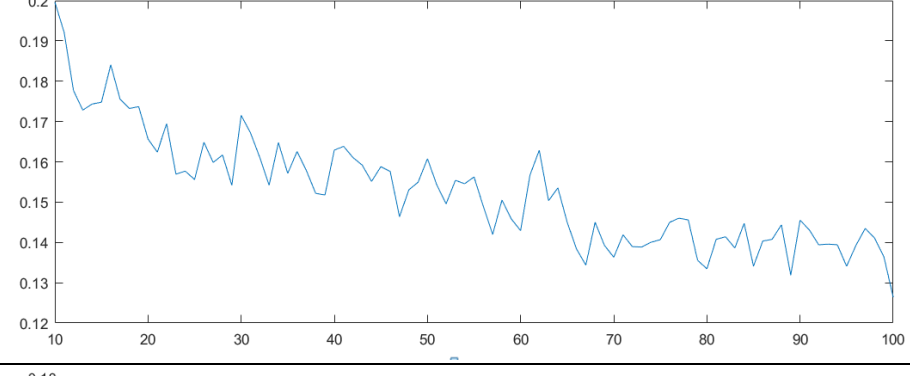
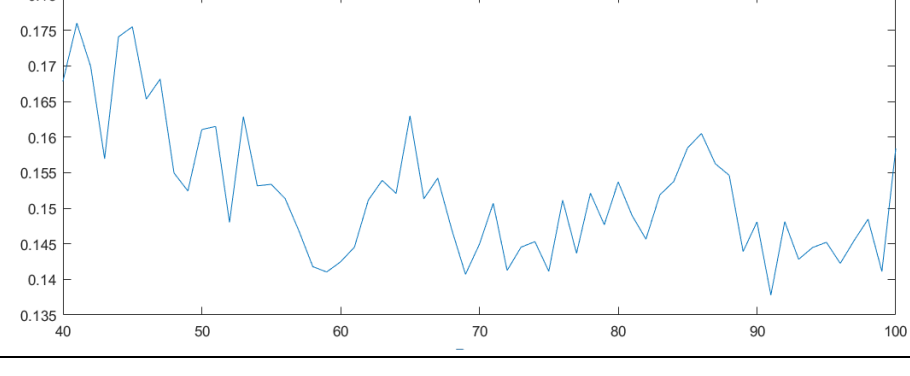


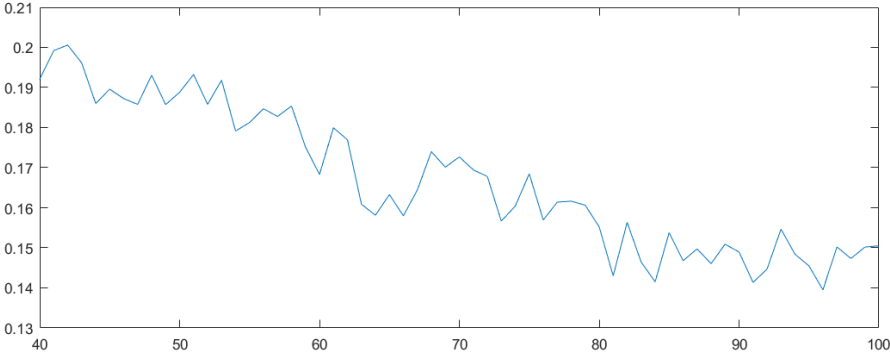
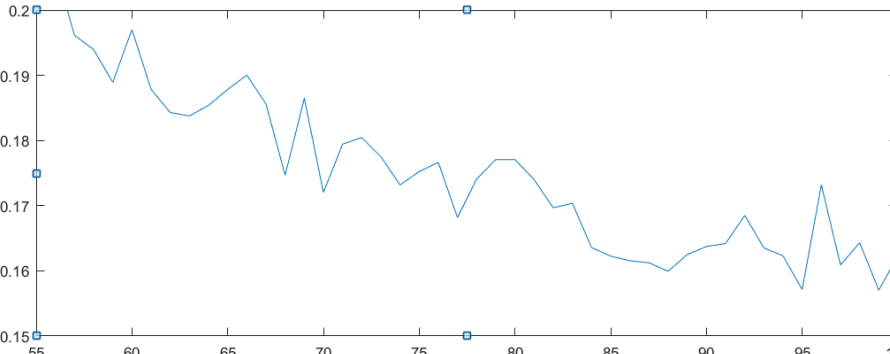
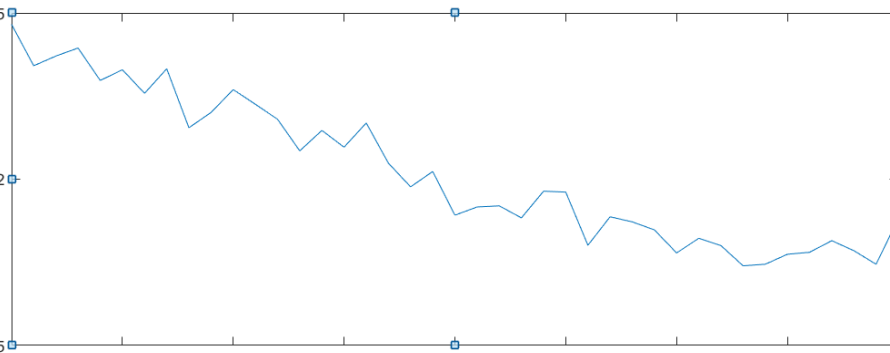
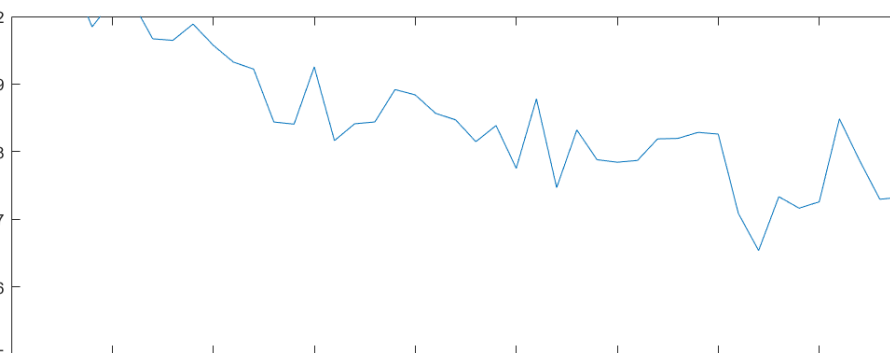
Fig.6 验证连续性方程：热流&温度—chunk number

平均得到正向和反向的热流量分别为：0.1578 和 -0.1712；而将冷、热源之间交换的能量换算成热流量的大小为  $\frac{7454.8558}{2 \times 20000} = 0.1864$ 。正向及反向的热流量略小于冷热源之间能量交换换算成热流量，可能是由于体系在一开始时并未达到平衡，温度梯度并未建立，体系内的热流量本来就小于冷热源间的能量交换率。为验证这一猜想，取最后 10000 step 的数据做平均，可以得到正向和反向的热流量分别为：0.1680 和 -0.1771；而将冷、热源之间交换的能量换算成热流量的大小为  $\frac{7454.8558 - 3729.3435}{2 \times 10000} = 0.1863$ 。可以看出，相较之前，正向和反向的热流量的值更加接近了冷热源之间能量交换率。可以猜想，在经历足够长的 timesteps 模拟之后，体系完全达到动态平衡，此时正向和反向的热流量应等于冷热源之间能量交换率，即热流的连续性条件。

### 4. 体系长度对热导率计算的影响

利用 mp 方法，x、y 方向都取 10a 的长度，z 方向长度分别取 20a、30a、40a、50a、60a、80a、100a、120a，延长模拟步数至 100,000 步（120a 长度的体系取 150,000 模拟步数），所得结果如表所示：

长度 (a)	Kappa—time step 图像	Kappa 平均 (W*m <sup>-1</sup> *K <sup>-1</sup> )	取平均范围 (10 <sup>3</sup> step)
20		0.133 ± 0.009	40-100
30		0.139 ± 0.006	50-100
40		0.140 ± 0.004	70-100
50		0.149 ± 0.006	60-100

60		$0.148 \pm 0.005$	80-100
80		$0.163 \pm 0.004$	85-100
100		$0.179 \pm 0.004$	90-100
120		$0.177 \pm 0.006$	130-150

可以看出，随着模拟步数的增加，计算所得的 **kappa** 值逐渐减小，并最终趋向一恒定值，这代表了体系逐渐趋向于稳定的过程。此外，随着体系长度的增加，体系达到稳定所需的模拟步数也逐渐增加，这导致了对于大 **Lz** 体系，需要用更长的 **timestep** 去模拟。

为验证公式  $\frac{1}{\kappa} = \frac{1}{\kappa_{\infty}} + \frac{a}{Lz}$ ，对  $\frac{1}{\kappa} \sim \frac{1}{Lz}$  进行线性拟合，所得结果如 Fig.7 所示（拟合斜率

为  $5.6 \pm 0.3$ ， $R^2 = 0.738$ ），拟合结果并不好，可能是由于  $Lz = 80a$ 、 $100a$ 、 $120a$  的体系并未完全达到动态稳定。故去掉这 3 个点，再次进行线性拟合，所得结果如 Fig.8 所示。此时拟合斜率为  $6.38 \pm 0.16$ ， $R^2 = 0.844$ 。利用此数据计算得  $\kappa_{\infty} = 0.157 \pm 0.04 W/(m \cdot K)$

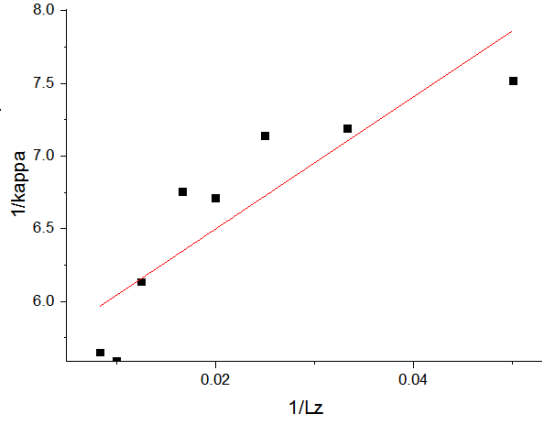


Fig. 7  $1/\kappa - 1/Lz$  线性拟合结果（1）

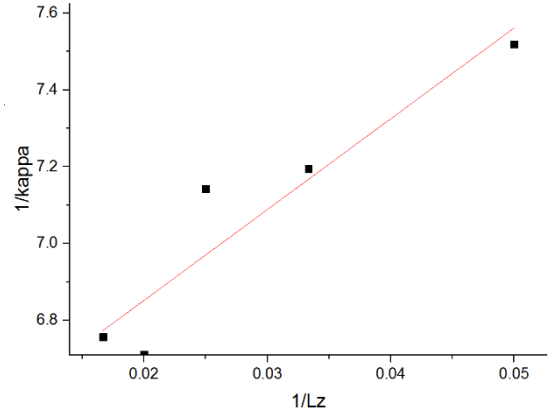


Fig. 8  $1/\kappa - 1/Lz$  线性拟合结果（2）

## 5. 对大 $Lz$ 体系的长演化时间模拟

为进一步观察大  $Lz$  体系下的时间演化过程，对  $Lz = 120a$  的体系进行一次共 320,000 timesteps 的模拟（模拟时间长约 6h30min）。模拟结果如下图所示：

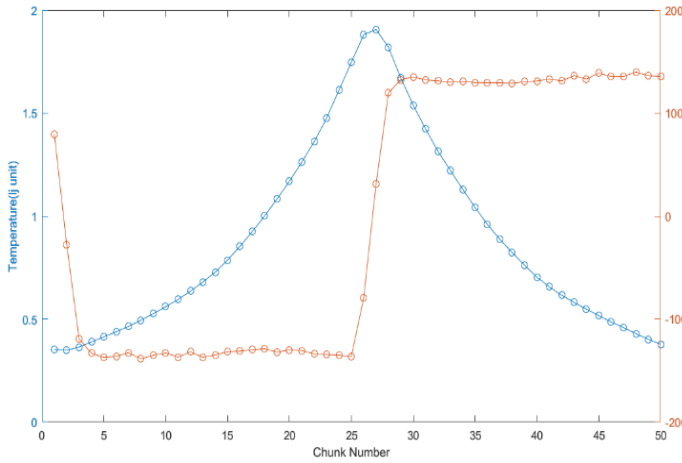


Fig. 9 200,000-250,000 步的平均结果

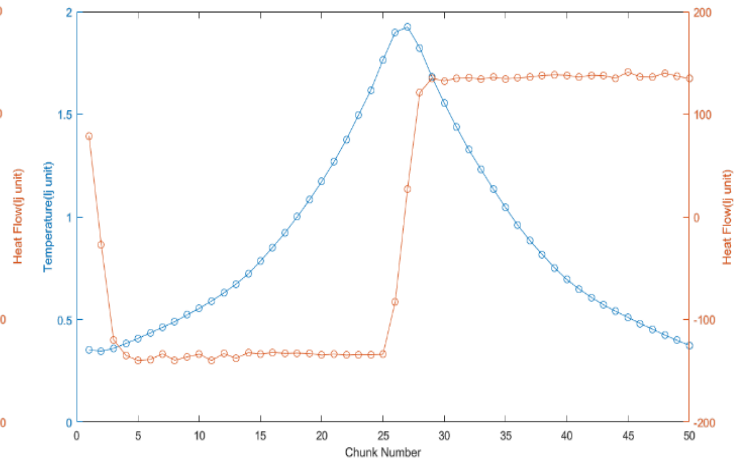


Fig. 10 200,000-320,000 步的平均结果

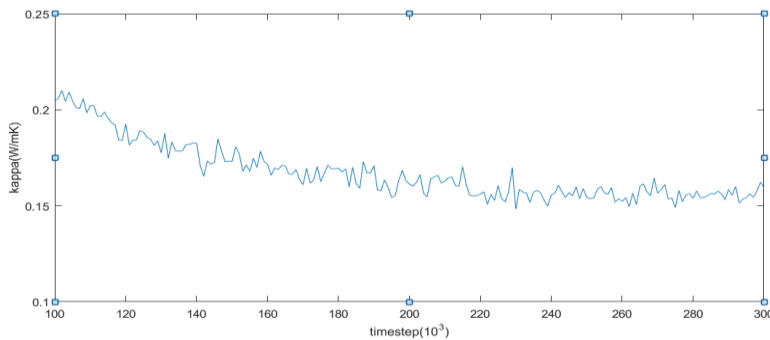


Fig. 11  $\kappa - \text{timestep}$  变化图像



可以看出，200,000-250,000 步的平均与 200,000-320,000 步的平均结果基本一致，说明体系至少在 200,000 步时已经达到平衡。这一点，也可以从模拟计算所得的  $\kappa$  值随 timestep 的变化图像（Fig.11）中看出来： $\kappa$  值在 200,000 步后基本达到稳定。

从图像中可以看出的一个明显的问题就是，体系在到达动态平衡后，z 方向上的温度分布却不是线性的，而 z 方向上的热流在每一个 chunk 处基本又是相同的，这说明 z 方向上每一个 chunk 的  $\kappa$  值并不相同。可以容易算出每个 chunk 处的  $\kappa$  值分布如下所示：

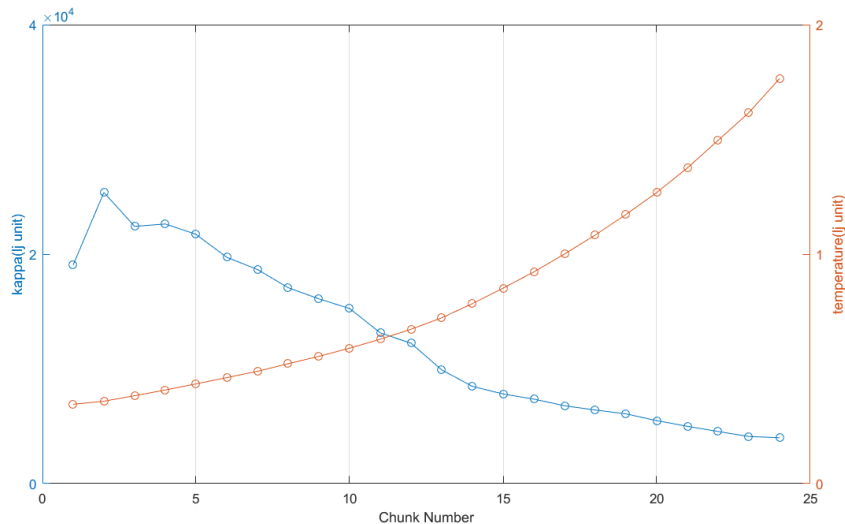


Fig. 12  $\kappa$  & temperature 沿 z 方向的分布

从上图中可以看出， $\kappa$  是随温度上升而下降的，而下降的斜率在第 13-14 个 chunk 处有一个突变（所对应温度为），说明这里可能有一个相变的过程。

进一步地，画出原子密度的分布图象：

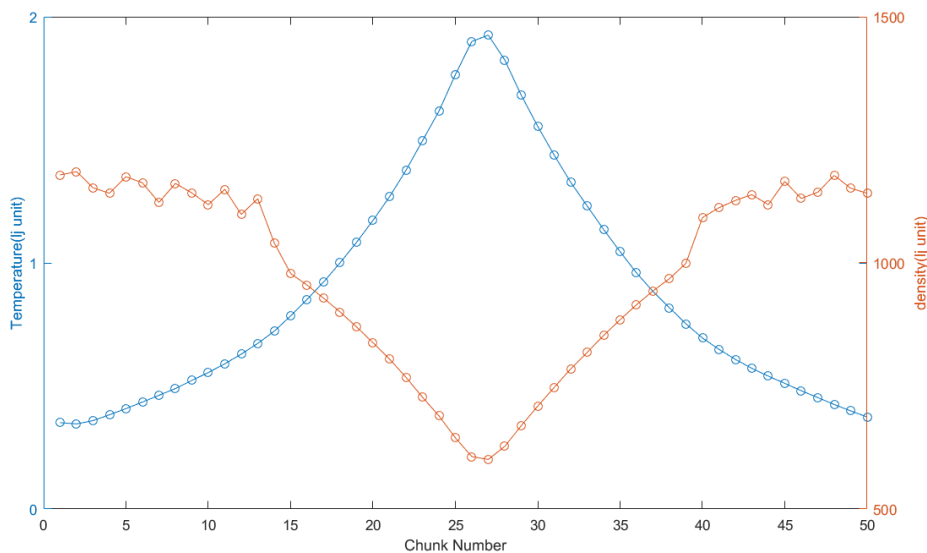


Fig. 13 density & temperature 沿 z 方向的分布

原子密度也是在第 13-14 个 chunk 处发生突然下降的现象，基本可以推测出这里发生了固液相变（甚至有可能是气液相变）。这里对应的温度是：

$$T_c = (0.6728 + 0.7224) / 2 * 121.01 = 84.42 K$$

另外，需要指出的是，这里得到的  $\kappa$  随温度变化的关系与用 Green-Kubo 方法得出

的两者之间的关系略有不同，是由于 **Green-Kubo** 方法中固定了体系的原子密度，而这里的模拟中各个 **chunk** 处的原子密度并不相同。