

用分子动力学模拟固体氩的热传导

余润雪，物理系

14307110376

摘要：本实验通过平衡态分子动力学 Green Kubo 方法以及非平衡态分子动力学 Muller Plathe 方法、Thermostat 方法，利用 LAMMPS 软件包模拟计算固体氩的热导率；并通过改变模拟体系的参数，来探究不同模拟参数及物理因素对热导计算的影响。

关键词：热导率；Green Kubo 方法；Muller Plathe 方法；Thermostat 方法

一、引言

热量从系统的一部分传到另一部分或由一个系统传到另一个系统的现象叫传热。热传导是三种传热模式（热传导、对流、辐射）之一。它是固体中传热的主要方式，在不流动的液体或气体层中层层传递，在流动情况下往往与热对流同时发生。热传导实质是由物质中大量的分子热运动互相撞击，而使能量从物体的高温部分传至低温部分，或由高温物体传给低温物体的过程。

热导率，又称“热导系数”，是物质导热能力的量度。其具体定义为：在物体内部垂直于导热方向取两个相距 1 米，面积为 1 平方米的平行平面，若两个平面的温度相差 1K，则在 1 秒内从一个平面传导至另一个平面的热量就规定为该物质的热导率，其单位为瓦特·米⁻¹·开⁻¹（W·m⁻¹·K⁻¹）。

实验表明，热传导遵循傅里叶定律： $\vec{J} = -\kappa \nabla T$ ，其中 \vec{J} 是热流密度， ∇T 是固体内部的温度梯度，比例常数 κ 即为热导率。

本实验研究氩固体热传导，仅考虑声子对热传导的贡献。

二、实验原理

1、Green Kubo 方法

Green Kubo 方法是在平衡状态下基于 Green-Kubo 线性相应理论得到系统热导率的方法。该方法通过傅里叶变换求解热导率扩散方程，并利用体系的线性响应性质，将热导率表示为平衡态热流自关联函数在实空间的积分：

$$\kappa_{\mu\nu} = \frac{1}{Vk_B T^2} \int_0^\infty \langle J_\mu(t) J_\nu(0) \rangle dt \quad (1)$$

其中热流密度可用微观定义式求得：

$$\vec{J} = \frac{1}{V} \frac{d}{dt} \sum_n e_n \vec{r}_n = \frac{1}{V} \left[\sum_n e_n \vec{v}_n - \sum_n \vec{v}_n \cdot (\nabla e_n \vec{r}_n) \right] = \frac{1}{V} \frac{d}{dt} \left[\sum_n e_n \vec{v}_n - \sum_n \vec{v}_n \cdot \vec{S}_n \right] \quad (2)$$

模拟过程：①构造面心立方体系，用 Lennard-Jones 势来描述。②在 NVT 系综下让系统演化一定时间达到平衡；③去掉热浴，使系统处于 NVE 系综，计算热流机器自关联函数，得到热导率。

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。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 ∇T ；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 $J = \frac{P}{2S}$ ，其中 S 为横截面积。从而可以求出模拟体系的热导率为 $\kappa = \frac{J}{\nabla T}$ 。

3、Thermostat 方法

又称直接温控法，是最直观的一种计算热导率方法。设计一个 Ar 原子棒，将原子棒的两段分别设置为高温区和低温区。待系统演化一定时间，Ar 原子棒中就会形成稳定的热流，即在高温区与低温区间建立一个温度缓变区。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。

三、实验结果与分析

（一）Green Kubo 方法

1、选择合适的模拟参数

严格而言，只有在固体中才是纯粹的热传导，而流体即使处于静止状态，其中也会由于温度梯度所造成的密度差而产生自然对流，因此，在流体中热对流与热传导同时发生。因此模拟时要保证设定条件下的氩是固体状态。由此，设定条件设置为：温度 $T=119.8\text{K}$ ，晶格常数 $a=5.09\text{\AA}$ ，体系尺寸为 $10a \times 10a \times 10a$ 。

接下来观察热流自关联函数随着模拟步数的变化，如图 1 所示。可以看出，热流自关联函数很快衰减，并在 0 值附近振动。为了减少尾部振动带来的误差，需要稍微增大

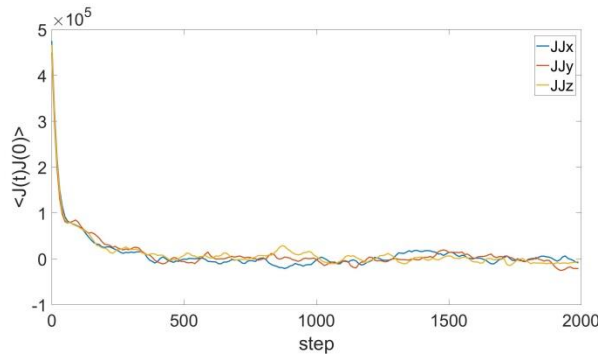


图 1 热流自关联函数随着模拟步数的变化

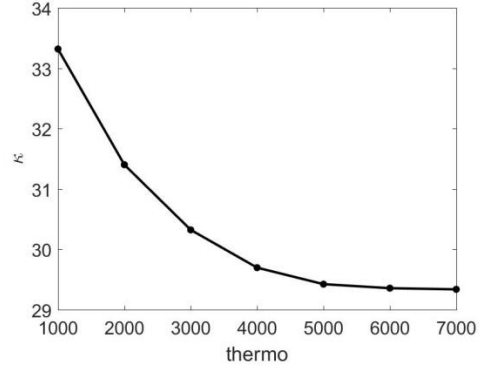


图 2 热导率随积分间隔的变化

积分空间；但同时为了减少机时，积分空间不宜过大。观察图 2 热导率与积分间隔的关系，发现热导率在积分区间为 4000 后逐渐趋于稳定。考虑到之后改变实验条件，比如减小温度、增大密度等，会使得热流自关联函数收敛速度减慢，积分空间需要稍微大些，由此选择 4000 为佳。

2、热导率与温度的关系

设定条件除温度外如上（晶格常数 $a=5.09\text{\AA}$ ，体系尺寸为 $10a \times 10a \times 10a$ ），改变体系温度，并对每个温度给 5 个不同的随机数计算（63455、73283、87287、93023、95232），再求平均得到不同温度下固体氩的热导率。

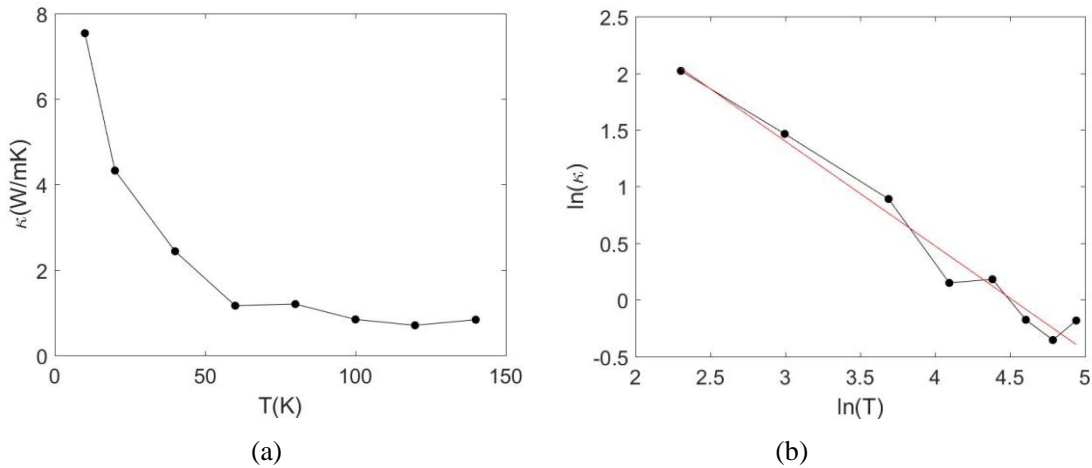


图 3 热导率与温度的关系：(a)SI 单位制下；(b)对数关系。

由图 3 可以看出温度越高，热导率越低。对 $\ln(\kappa)$ 和 $\ln(T)$ 进行线性拟合得到： $\ln \kappa = -0.9237 \times \ln T + 4.1706$ ，相关系数为 0.93。系数与 -1 的相对误差为 7.6%，可以视为在误差范围内，固体氩的热导率与温度成反比。

热传导的微观过程是：在温度高的部分，晶体中结点上的微粒振动动能较大。在低

温部分，微粒振动动能较小。因微粒的振动互相作用，所以在晶体内部热能由动能大的部分向动能小的部分传导。我们可以将动能传递的过程看成声子扩散的过程。声子服从玻色分布 $n = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$ ，当温度较高时 $n \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega}$ ，即声子密度随着温度的增高而线性地增大。理想气体热导率与粒子的平均自由程成正比，则与粒子密度成反比。同时理想气体热导率还与热容成正比，但由于高温下热容近似为常数。综上，热导率应当与温度成反比。

低温时的情况比较复杂，热容会随着温度产生变化，同时平均自由程随着温度的减小迅速升高，这时，热导率不再与温度成简单的反比关系。温度降低，参与倒逆过程的声子数随指数减少，平均自由程随倒逆过程的冻结而指数增加，当自由程增加到样品尺寸限制后，自由程不再随温度改变，此时热导率仅与热容有关。根据德拜模型，热导率将随着温度的三次方 T^3 趋向 0。

3、热导率与晶格常数的关系

设定条件除晶格常数外如 1 中所示(温度 $T=119.8\text{K}$ ，体系尺寸为 $10a \times 10a \times 10a$)，改变晶格常数，并对每个温度给 5 个不同的随机数计算(63455、73283、87287、93023、95232)，再求平均得到不同温度下固体氦的热导率。

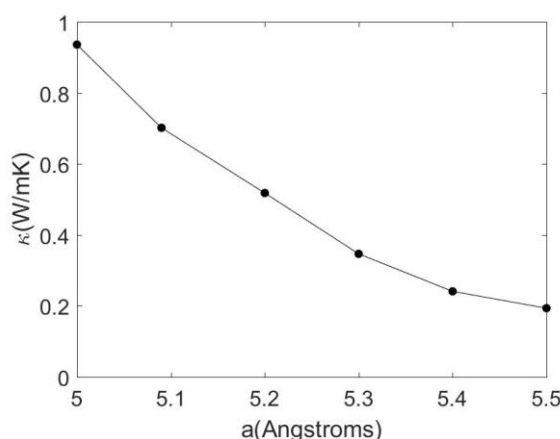


图 5 热导率与晶格常数的关系

由图 5 可以得出，随着晶格常数增大，热导率明显降低。这是由于晶格常数越小，体系密度越大，对应的压强增大，原子间相互作用增强，声子的振动和能量传递更剧烈，由此热导率增大。同时，压强会导致声子谱的带隙变大，使得高能量声子更加难以激发，声子的平均自由程增大，最终导致热导率增大。

4、热导率与体系尺寸的关系

设定条件除体系尺寸外如 1 中所示(温度 $T=119.8\text{K}$ ，晶格常数 $a=5.09\text{\AA}$)。首先保

持 $x=y=10a$ ，改变 z 方向的尺寸：

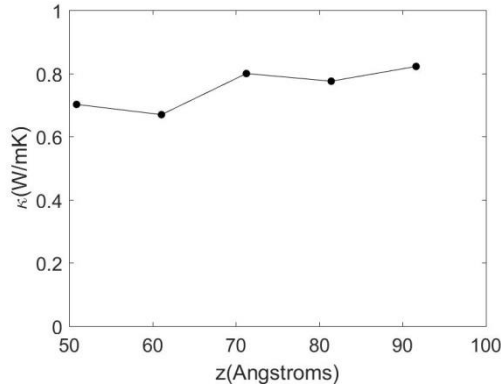


图 6 热导率与 z 方向尺寸的关系

从图 6 可以观察到热导率与体系尺寸基本没有关系。这是因为 Green Kubo 方法设定的边界条件是周期性边界条件，使得体系尺寸导致的影响很小。同理，若固定 $z=20a$ ，同时改变 x 、 y 方向的尺寸（保持 $x=y$ ），也将对热导率基本不产生影响。

（二）Muller Plathe 方法

1、计算热导率

设定体系的条件为：温度 $T=119.8\text{K}$ ，晶格常数 $a=5.09\text{\AA}$ ，体系尺寸为 $10a \times 10a \times 20a$ ，每 10 步交换一次冷热区粒子动量。

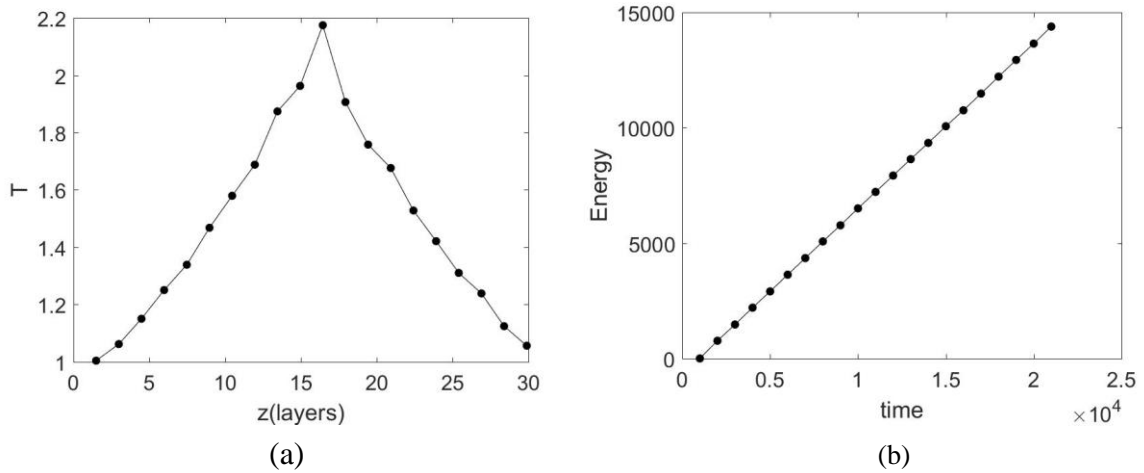


图 7 在 LJ 单位制下：(a)温度沿 z 方向的分布；(b)高低温区粒子交换的总能量与时间的关系

根据图 7(a)拟合得到温度梯度为 $\nabla T = 0.078 \pm 0.006$ ，根据图 7(b)拟合得到热流功率为 $P = 0.7164 \pm 0.0012$ ，截面积为 $S = (10a)^2 = (10 * 5.09 / 3.405)^2 = 223.47$ ，由此得到热流为 $J = \frac{P}{2S} = 3.206 \pm 0.005$ 。

计算得到热导率在 LJ 单位制下为 $\kappa = \frac{J}{\nabla T} = 35 \pm 3$ ，转化到 SI 单位制上为

$$\kappa = (0.66 \pm 0.03) W / mK。$$

2、交换粒子的步数间隔对热导率计算的影响

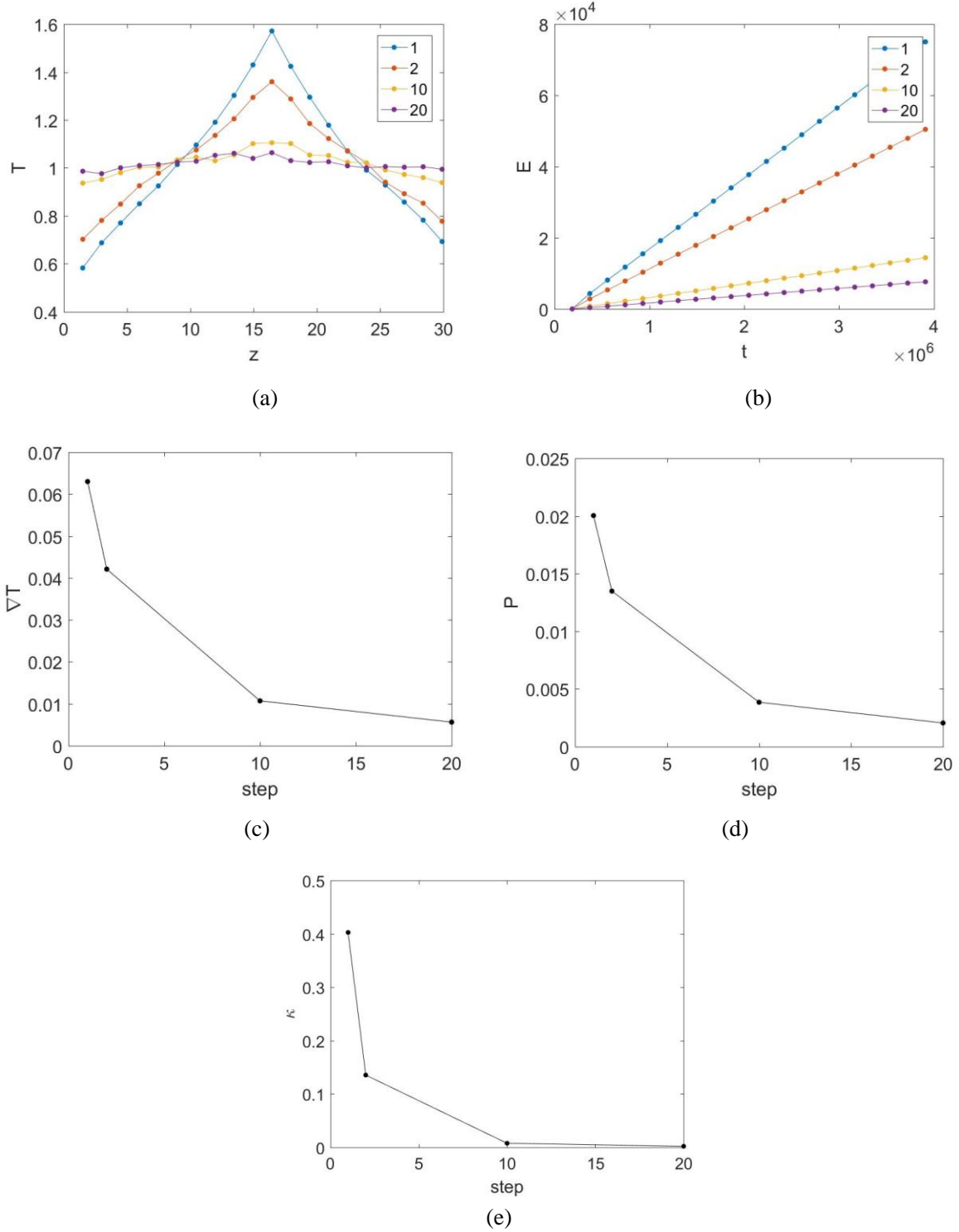


图 8 交换粒子的步数间隔对热导率计算的影响：(a)不同交换间隔下的温度分布；(b)不同交换间隔下总能量与时间的关系；(c)温度梯度与交换间隔数的关系；(d)热流功率与交换间隔数的关系；(e)固体氩的热导率与交换间隔数的关系。

设定体系的条件为：温度 $T=119.8\text{K}$ ，晶格常数 $a=5.09\text{\AA}$ ，体系尺寸为 $10a \times 10a \times 20a$ ，每 10 步交换一次冷热区粒子动量。

由图 8(a)、(c)可以看出，随着粒子的交换间隔数的增加，体系的温度梯度减小。这是因为交换间隔数越大，高低温区的能量交换减少，温度差减小，导致体系的温度梯度减小。然而，由于模拟的随机性，若是体系的温度梯度过小，则线性拟合时误差较大，得出的热导率将严重偏离实际值。同时，我们观察图 8(b)、(d)，可以发现，随着粒子的交换间隔数的增加，粒子交换的热流功率将减小。这时，如果交换间隔数取的太小，将会导致单位时间内流过体系的能量太大，有可能破坏傅里叶定律所描述的热流与温度梯度成正比的规律。综合上述两点，交换间隔数的选取在 2~10 之间比较合适。

3、无穷大体系热导率

设定体系的条件为：温度 $T=119.8\text{K}$ ，晶格常数 $a=5.09\text{\AA}$ ，每 10 步交换一次冷热区粒子动量。保持 $z=2x=2y$ 改变体系的尺寸，分别计算对应的热导率。

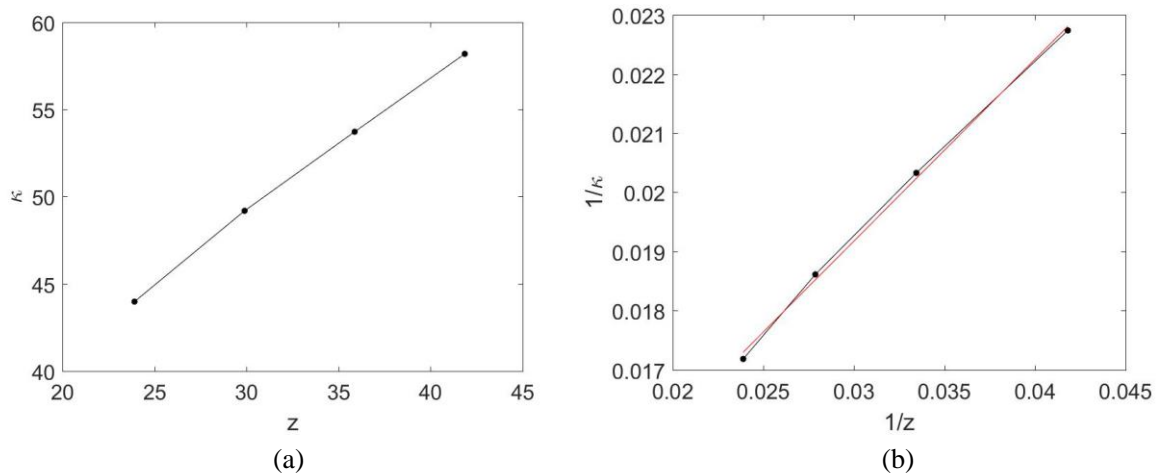


图 9 (a)热导率与体系尺寸之间的关系；(b)热导率的倒数与体系尺寸倒数的关系

由图 9(a)可以看出，随着 z 方向尺寸的增大，热导率也随之增加。这是由于 z 方向尺寸较小时，声子在边界散射，其平均自由程减小，导致热导的计算值偏小。而 x 、 y 方向上没有温度梯度，因此这两个方向上的尺寸不会影响系统的热导率由于非平衡方法需要产生温度梯度，声子会在边界发生散射，因此非平衡方法得到的热导率受到系统尺寸的影响，这时我们通过求解无穷大体系的热导率来得到类同于周期性边界条件下的热导率。

根据公式 $\frac{1}{\kappa} = \frac{1}{\kappa_{\infty}} + \frac{a}{z}$ ，作 $\frac{1}{\kappa}$ 与 $\frac{1}{z}$ 的图像进行线性拟合得到 $\frac{1}{\kappa_{\infty}} = 0.0291 \pm 0.0003$ ，即

$\kappa_{\infty} = 34.4 \pm 0.4$ 。转换为 SI 单位制下，得到 $\kappa_{\infty} = (0.650 \pm 0.007) \text{ W / mK}$ 。

(三) Thermostat 方法

设定体系的条件为：温度 $T=119.8\text{K}$ ，晶格常数 $a=5.09\text{\AA}$ ，体系尺寸为 $10a \times 10a \times 20a$ 。

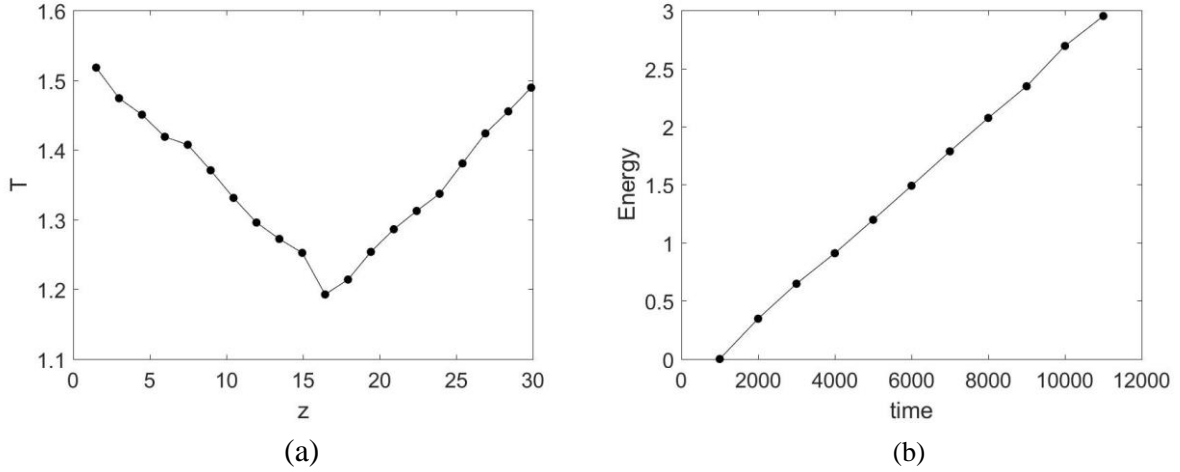


图 10 在 LJ 单位制下：(a)温度沿 z 方向的分布；(b)高低温区粒子交换的总能量与时间的关系

根据图 10(a)拟合得到温度梯度为 $\nabla T = 0.0211 \pm 0.0012$ ，根据图 10(b)拟合得到热流功率为 $P = 0.292 \pm 0.004$ ，截面积为 $S = (10a)^2 = (10 * 5.09 / 3.405)^2 = 223.47$ ，由此得到热流为 $J = \frac{P}{2S} = 0.6547 \pm 0.0009$ 。

计算得到热导率在 LJ 单位制下为 $\kappa = \frac{J}{\nabla T} = 31.0 \pm 1.8$ ，转化到 SI 单位制上为 $\kappa = (0.59 \pm 0.06) \text{ W / mK}$ 。

(四) 三种方法的比较

三种方法中，Muller Plathe 方法的精度最高，这是由于 Muller Plathe 方法引入了精确测量热流的方法：通过交换高低温区的粒子来测量热流。平衡态 Green Kubo 方法的误差主要来源于随机数种子的选取，由于模拟时初态未定，所以随机数种子的选取带来的初态的涨落会影响达到稳态时系统的涨落，由此带来误差；消除误差的方法就是选取尽量多的随机数种子，取平均以消除涨落（本文中选取了 5 个随机数种子，如果选取更多，得来的结果精度将更高）。两个非平衡方法——Muller Plathe 方法和 Thermostat 方

法的误差主要来源于温度梯度的测量, 过大或过小的交换时间间隔都会导致结果产生较大的误差, 体系尺寸也会影响热导率的数值。

Green Kubo 方法的优势在于它是在平衡态下求解的, 无需考虑形成温度梯度, 因而不受体系尺寸的限制, 适用范围较广; 且该方法直接可以通过积分直接给出热导率的数值, 无需复杂的数据处理。然后其劣势也是显而易见的, 由于该方法受到随机数种子的选取影响较大, 必须选取多个随机数种子求平均, 需要消耗大量机时。而非平衡态的两种方法尽管数据处理繁琐, 但是不受初态随机的困扰, 温度梯度的误差也在系统达到平衡后取多组数据平均的方法下得到控制。

另外, 非平衡的两种方法得到的热导率数值都比平衡态 Green Kubo 方法得到的数值小, 这是因为边界上会产生声子散射, 体系越小, 边界效应越明显, 体系的温度分布更难以达到傅里叶定律要求的线性关系。

四、结论

本实验通过 LAMMPS 软件来计算固体氩的热导率。在温度 $T=119.8\text{K}$, 晶格常数 $a=5.09\text{\AA}$, 体系尺寸为 $10a\times 10a\times 10a$ 的条件下, 通过 Green Kubo 方法得到的热导率为 $\kappa=(0.701\pm 0.004)\text{W/mK}$, 通过 Muller Plathe 方法得到的热导率 $\kappa=(0.59\pm 0.03)\text{W/mK}$, 通过 Thermostat 方法得到的热导率为 $\kappa=(0.66\pm 0.06)\text{W/mK}$ 。同时探究得到固体氩的热导率与部分参数的关系: 固体氩的热导率与温度成反比, 随着晶格常数的增加而减小, 在平衡状态下固体氩的热导率与体系尺寸无关, 在非平衡状态下热导率随着 z 方向尺寸的增大而增大。

参考文献

- [1] LAMMPS Users Manual (30 Jul 2016 version).
- [2] F Müllerplathe. *A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity*. Journal of Chemical Physics, **106**, 14(1997) :6082-6085.
- [3] W.G. Hoover. *Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions*. Phys. Rev. A, **31**, 3(1985):1965.
- [4] P.K. Schelling, S.R. Phillpot, P. Keblinski. *Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity*. Phys. Rev. B, **65**, 14(2002).