

# 固体氩热导率模拟计算

姜修允 11307110243

## 摘要:

本实验使用 Linux 下 Lammmps 软件包对固体氩的热传导行为使用 Thermostat、Muller Plathe、Green-Kubo 等多种方法进行模拟。计算热导率并验证了热流的连续性方程。

## 关键词:

热导率; thermostat 方法; Muller Plathe 方法; Green-Kubo 方法

## Abstract:

We simulated heat transfer of solid Argon using Lammmps under Linux. The method of NEMD Thermostat, Muller Plathe and Green-Kubo were used to study this problem respectively. Heat conductivity was calculated through various method and the heat flux conservation equation was testified in this study.

## Keywords:

Heat conductivity; NEMD Thermostat; Muller Plathe; Green-Kubo

## 一、引言

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。固体中的热输运,就是能量的迁移,而原子本身只在平衡位置附近振动,因此没有所谓的对流,也没物质流。由于晶格振动非简谐效应的存在,声子之间会发生散射,所以热传导不是瞬时完成的。因此,有必要寻找一个物理量来描述不同物质热传导的能力,这个物理量就是所谓的“热导率”。实验表明热传导遵循傅里叶定律,它有如下的形式:

$$\vec{j} = -\kappa \nabla T$$

其中 $\nabla T$ 为温度梯度,  $\vec{j}$ 为热流密度,比例常数  $\kappa$  就是热导率(也称为导热系数)。

该公式是计算热导率的基本依据。

本实验研究氩固体热传导,并且仅考虑声子对热传导的贡献。

## 二、模拟方法

### 2.1 Muller Plathe 方法计算热导率

Muller Plathe 方法(如图一(左)所示)<sup>[1]</sup>是当前最常见<sup>[2]</sup>的方法之一。它的主要优点及特点<sup>[1]</sup>有二:其一,并不通过产生温度梯度 $\langle \frac{\partial T}{\partial z} \rangle$ 来产生热流,而是通过人为干预,交换热源速度最低的原子与冷源速度最高的原子的速度,在保证能量守恒及动量守恒的同时,对体系做功产生热流,并建立相应的温度梯度。一般模拟方法热流的涨落很大,而 Muller Plathe 方法可使热

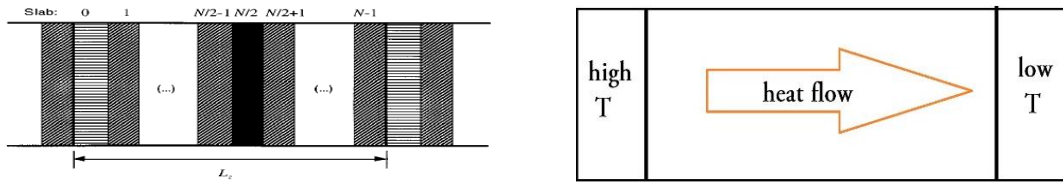
流的计算是严格的，并且能产生较大的温度梯度。其二，Muller Plathe 施加了周期性边界条件，且计算过程也较为简便。

本实验中首先使用 Nose-Hoover NVT 热浴模拟 10000 步，使体系快速达到设定温度  $t^* = 0.85$  并处于平衡态，然后去掉热浴，使系统处于 NVE 系综。随后使用 Muller Plathe 方法建立稳定热流，待观察到温度分布达到稳态后，继续维持粒子交换，并利用公式  $\kappa =$

$$-\frac{\sum_{\text{transfer}} \frac{m}{2} (v_h^2 - v_c^2)}{2tL_xL_y \langle \frac{\partial T}{\partial z} \rangle} [1]$$

计算热导率。其中，分子加和项 transfer 是对 t 时间内所有速度交换的“能量量子”进行；t 理论上应是达到平衡后趋于无穷的一段时间； $\langle \frac{\partial T}{\partial z} \rangle$  是温度梯度对系综的平均。

## 2.2 直接控温 NEMD Thermostat 方法



图一 (左) Muller Plathe 方法 ; (右)NEMD Thermostat 方法

直接控温法(如图一(右)所示),较为直观。首先使用 Nose-Hoover NVT 热浴模拟 9000 步，使体系快速达到设定温度  $t^* = 0.85$  并处于平衡态，然后去掉热浴，使系统处于 NVE 系综。随后设立高温区和低温区，并使用朗之万热浴分别对高低温区控温，建立稳定热流，模拟 30000 步之后已可观察到建立稳定热流分布。随后使用公式  $\vec{j} = \frac{1}{V} (\sum_i e_i \vec{v}_i - \sum_i S_i \vec{v}_i)$  计算通过任一截面的热流，并对系综平均。式中  $e_i$  是单个原子的总能， $v_i$  是原子速度， $S_i$  是应力张量；并拟合模拟体系中间部分温度分布求出温度梯度  $\langle \frac{\partial T}{\partial z} \rangle$ 。最后通过傅里叶定律求得热导率。

## 2.3 Green-Kubo 方法

Green-Kubo 法是一种在平衡态求热导率的方法，通过傅里叶变换方法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<sup>[3]</sup>。

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

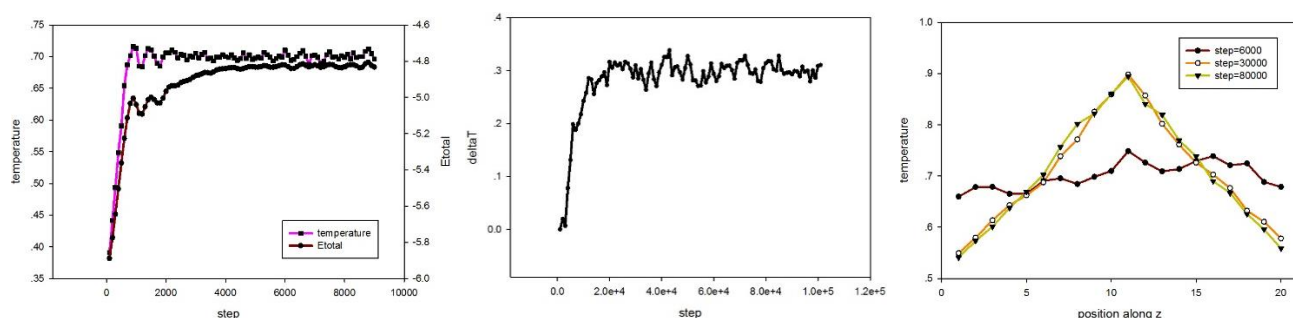
实验时,首先使用 Nose-Hoover NVT 热浴模拟 9000 步,使体系快速达到设定温度  $t^* = 0.85$  并处于平衡态，然后去掉热浴，使系统处于 NVE 系综。随后通过 Lammmps 自带命令直接计算热流及自关联函数，得到热导率。计算 10 次，取其平均值。

## 三、实验结果

### 3.1 Muller Plathe 方法

### 3.1.1 建立稳定热流

如图二(左), 先用 Nose-Hoover 热浴模拟 10000 步, 观察到 5000 步后温度和总能均达到收敛。随后开始建立粒子交换。图二(中)为模拟区域在 $[0, N/2]$ 两端温度差随时间的变化曲线(本实验  $N$  取 20)。由图可知, 模拟 20000 步后收敛, 即已建立稳定热流。图二(右)为粒子速度交换之前以及建立稳定热流后某一时刻模拟体系温度沿轴向  $z$  分布。很明显, 模拟 30000 步与模拟 80000 步之后体系温度分布无明显变化, 因此可知, 模拟 30000 步已能保证体系温度分布稳定。



图二 (左) Nose-Hoover 热浴使系综达平衡态; (中)建立稳定热流过程中 $[0, N/2]$ 区两端温差随时间变化; (右)体系温度沿轴向  $z$  分布。

随后可开始测量, 并注意观察 $[0, N/2]$ 两端温度差  $\Delta T$  变化情况, 以确保热流稳定。

### 3.1.2 计算热导率

Muller Plathe 方法计算热导率使用公式  $\kappa = -\frac{\Sigma_{transfer} \frac{m}{2} (v_h^2 - v_c^2)}{2tL_xL_y \langle \frac{\partial T}{\partial z} \rangle}$ 。式中, 分子部分热流的计算

是严格的(由于粒子质量相同, 位置不变), 热流通过加和交换粒子速度这一做功的行为“能量子”得到, 因此唯一引入近似的部分就是温度梯度系综平均  $\langle \frac{\partial T}{\partial z} \rangle$  [1]。

计算温度梯度系综平均  $\langle \frac{\partial T}{\partial z} \rangle$  方法一:

分别作  $\text{step}=80000-89000$  的单周期体系温度沿  $z$  向分布的散点图, 线性拟合图像斜率, 并求其平均 (如图三(左)所示)。

次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均值
斜率	0.65202	0.70005	0.72521	0.73867	0.71419	0.6707	0.67827	0.69631	0.67771	0.67576	0.69289

热流部分  $\frac{\Sigma_{transfer} \frac{m}{2} (v_h^2 - v_c^2)}{t}$  取这末 10000 步十个数据的平均,  $\langle \frac{\Sigma_{transfer} \frac{m}{2} (v_h^2 - v_c^2)}{t} \rangle = 82.868$ 。

$$\text{因此 } \kappa = \frac{\Sigma_{transfer} \frac{m}{2} (v_h^2 - v_c^2)}{2tL_xL_y \langle \frac{\partial T}{\partial z} \rangle} = \frac{82.868 \times 33.5153}{2 \times (16.7577)^2 \times 0.69289} = 7.13685.$$

相对不确定度由拟合温度梯度以及单位时间能量输入两部分组成, 相对误差的平方为  $0.037^2 + 0.0056^2$ . 因此  $\kappa = (7.1 \pm 0.3)$ .

方法二: 由于拟合曲线近似线性, 建立平衡热流后, 每隔 1000 步记录一次 $[0, N/2]$ 区两端

温差  $\Delta T$ ，每多得一个数据即对当前所有数据做平均，观察  $\frac{\text{exchangeDeltaE}}{\Delta T}$  收敛情况，如图三(右)所示。

$$\text{因此热导率 } \kappa = \frac{\Sigma \text{transfer} \frac{m}{2} (v_h^2 - v_c^2)}{2tL_xL_y \langle \frac{\partial T}{\partial z} \rangle} = \text{coeff} \times \text{收敛值} = \frac{33.5153 \div 20 \times (10-2)}{2 \times (16.7577)^2} \times (290.5 + 282.8 +$$

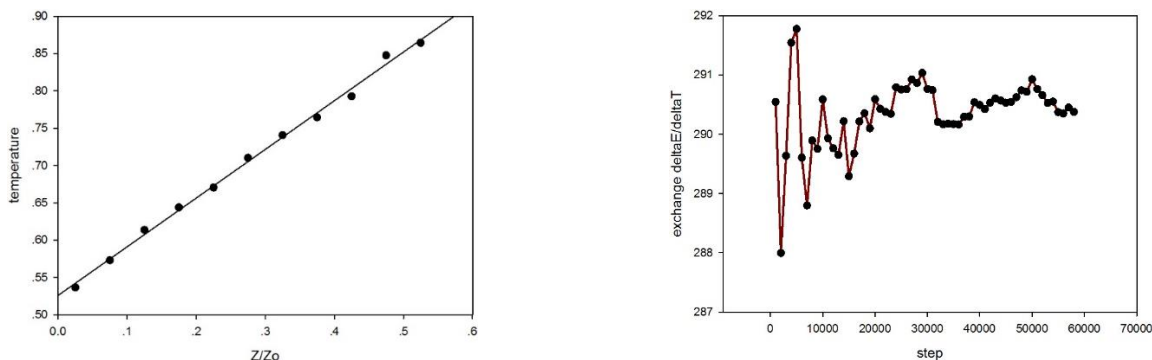
$$299.6 + 282.2 + 290.2) / 5 = 6.8997.$$

相对不确定度为拟合值，相对误差为 2.19%。因此  $\kappa = (6.90 \pm 0.15)$ 。

法一和法二得到的结果基本一致，这是因为模拟体系宏观小， $\frac{\Delta T}{\Delta z} \sim \frac{\partial T}{\partial z}$ ，对系综平均后两者可视为等价。因此法二对系综平均后能获得收敛。另外法二的相对不确定度也小些，且处理起来较为简便，因此之后均采用法二计算温度梯度系综平均  $\langle \frac{\partial T}{\partial z} \rangle$ 。

将热导率化到 SI 制：模拟体系参数： $\rho^* = 0.85$ ， $t^* = 0.7$ ， $k_B = 1.38065 \times 10^{-23} \text{J/K}$ ， $\sigma = 3.405 \times 10^{-10} \text{m}$ ， $m = 0.03994 \text{kg/mol}$ ， $\frac{\epsilon}{k_B} = 119.8 \text{K}$ ，因此实际热导率  $\kappa = \kappa^* \times \frac{k_B}{\sigma^2 \sqrt{m/\epsilon}} = (6.90 \pm 0.15) \times 0.0188 = (0.13 \pm 0.03) \text{W/(m} \cdot \text{K)}$ 。

实验测得固体氩在 85K 时的热导率为  $0.132 \text{W/(m} \cdot \text{K)}$ 。猜想误差来源主要是受模拟体系尺度所限，另外也有可能是使用经典 MD 没有考虑声子 K 空间态密度所致。



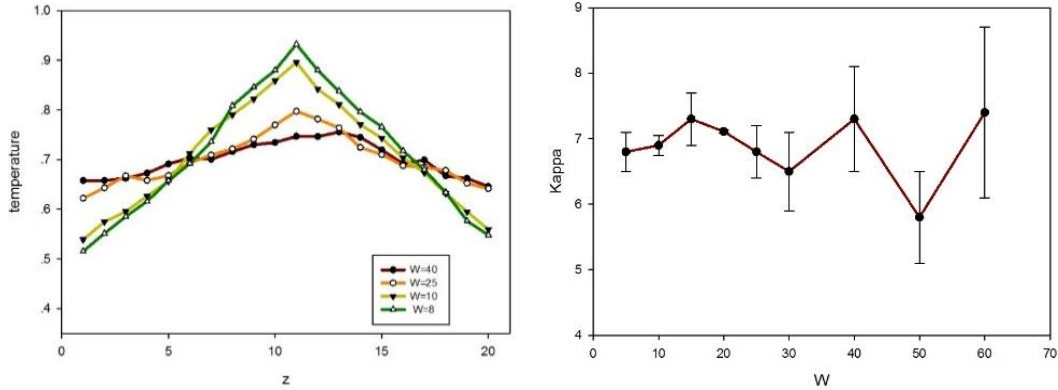
图三 计算  $\langle \frac{\partial T}{\partial z} \rangle$  方法比较 (左).直接拟合求平均值; (右)观察  $\frac{\Delta T}{\Delta z}$  收敛情况求梯度值

### 3.1.3 粒子速度交换快慢对测量结果的影响

保持  $\rho^* = 0.85$ ， $t^* = 0.7$ 。模拟盒子大小  $10 \times 10 \times 20$ 。改变交换粒子速度的间隔步数  $w$ ，分别测量相应热导率，每组算三遍，列表作图如下。

w	5	10	15	20	25	30	40	50	60
T_diff	0.47 $\pm 0.02$	0.289 $\pm 0.007$	0.196 $\pm 0.011$	$0.16 \pm 0.02$	0.128 $\pm 0.007$	0.121 $\pm 0.011$	0.084 $\pm 0.010$	0.086 $\pm 0.010$	0.057 $\pm 0.011$

$E_{del}/dt$	132.9 $\pm 0.9$	83.3 $\pm 0.2$	60.18 $\pm 0.17$	47.033 $\pm 0.004$	38.78 $\pm 0.13$	32.88 $\pm 0.10$	25.32 $\pm 0.15$	20.57 $\pm 0.12$	17.34 $\pm 0.12$
$\kappa$	6.8 $\pm 0.3$	6.90 $\pm 0.15$	$7.3 \pm 0.4$	$7.11 \pm 0.02$	6.8 $\pm 0.4$	6.5 $\pm 0.6$	7.3 $\pm 0.8$	5.8 $\pm 0.7$	7.4 $\pm 1.3$



图四：改变粒子交换频率 (左)温度分布变化； (右)热导率变化

由上表可知， $W$  小时， $\Delta E/dt$ 项相对不确定度较大， $W$  大时， $\nabla T$ 项相对不确定度较大。

粒子交换频率反映了单位时间输入的能量大小，也即热流的大小。 $W$  太小，单位时间输入能量太大，体系稳定性较差，且可能引起热流与温度梯度的非线性，不满足傅里叶定律<sup>[2]</sup>； $W$  太大，单位时间输入能量太小，温度梯度太小，淹没在涨落之中。因此为使测量结果可靠，对于特定的体系，所使用的粒子交换频率  $W$  有一定范围。可以把测得热导率的不确定度大小作为粒子交换频率是否选取得当的判断标准。由图四（右）可知，对于该  $10 \times 10 \times 20$  的模拟体系，能够接受的粒子交换频率在每 5 步一次至每 25 步一次的范围内。本实验取  $W=20$  得到的结果  $(0.1336 \pm 0.0005) W/(m \cdot K)$  作为最终测量值。

注意到  $W$  的取值会对热导率结果有很大影响，猜想的可能原因有：模拟体系太小，声子数远小于实际体系；模拟时长不够；粒子交换频率  $W$  过大时存在对流(temp $\approx$ 83K 接近相变点)。

此外，由图四(左)发现，温度分布存在一定的非线性，这可能是弹道散射和局域声子协同作用所致。但非线性效应不明显，因此可以判断，即使是小尺度的模拟体系，也只有极少数声子发生了弹道散射。

### 3.2 ThermoStat 方法

#### 3.2.1 计算热导率

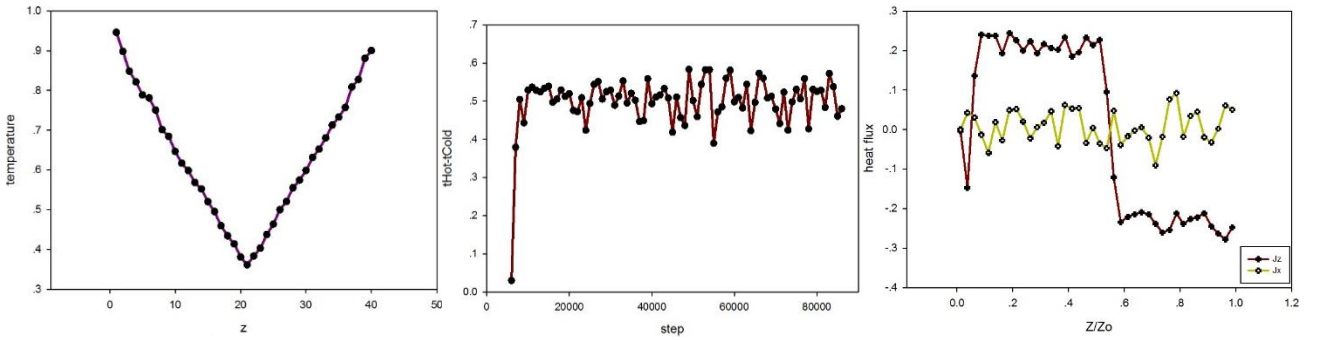
与 Muller Plathe 方法所建体系类似，使用  $10 \times 10 \times 20$  模拟体系，共 8000 个原子，沿  $z$  方向划分为 20 层，分别在[0,1]及[10,11]区域做热源与冷源，对其使用 langevin 热浴控温。取 5 个初始温度随机数种子进行模拟，建立平衡温度分布如图五(左)所示，很快建立热冷源两端稳定温差  $tDiff=0.503 \pm 0.010$ ，如图五(中)所示。计算热流平均值，可见沿  $z$  方向[0,10]热流沿正向，

在[10,20]区域热流沿负向。两者大小基本相等，单个原子热流大小约为 $0.217 \pm 0.018$ （未除以相应体积）；而沿 x 方向宏观热流为 0。如图五(右)所示。

因此，由傅里叶定律， $\kappa = \frac{J}{\nabla T} = \frac{J/(L_x L_y L_z/n)}{dT/dz} dz' = 0.217/(33.515 \times 16.7577 \times 16.7577/8000) \times 33.515 \times \frac{10-0}{\frac{20}{0.503}} = 6.145$ 。

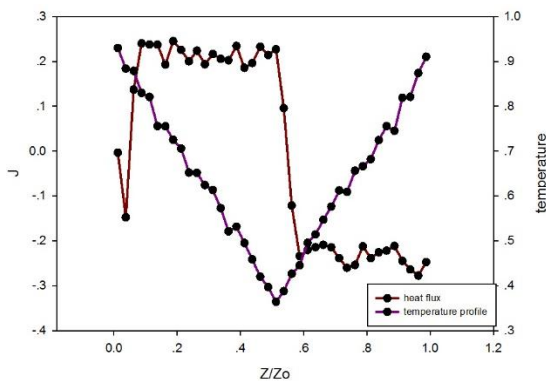
计算的不确定度来源主要有三部分：热流拟合相对不确定度 8.295%；热浴温度梯度相对不确定度 1.988%；各个原子视为占有相同体积所造成的误差较难估计(假设忽略不计，则总相对不确定度为 8.53%)。可以看出，热流的计算会引入较大不确定度，是造成热导率计算误差的主要来源。

模拟体系参数选择如下： $\rho^* = 0.85$ ， $t^* = 0.7$ ， $k_B = 1.38065 \times 10^{-23} \text{J/K}$ ， $\sigma = 3.405 \times 10^{-10} \text{m}$ ， $m = 0.03994 \text{kg/mol}$ ， $\frac{\varepsilon}{k_B} = 119.8 \text{K}$ ，因此换算至 SI 单位制下算的实际热导率 $\kappa = \kappa^* \times \frac{k_B}{\sigma^2 \sqrt{m/\varepsilon}} = 6.145 \times 0.0188 = (0.115 \pm 0.010) \text{W/(m} \cdot \text{K)}$ 。



图五 (左)建立平衡温度分布；(中) Langevin 热浴建立稳定温差 tDiff；(右)稳定分布热流沿温度梯度方向 z 及其切向方向 x 系综平均

### 3.2.2 验证连续性方程



图六 验证连续性方程

使用  $20 \times 20 \times 40$  模拟体系进行模拟，图六给出了温度及热流沿温度梯度方向 z 的分布。红线为热流经系综平均的结果。

由图可知，稳定热流分布的区域温度梯度为常数，且各个界面热流基本相等。温度梯度为正时，热流沿负向。

### 3.3 Green-Kubo 方法计算热导率

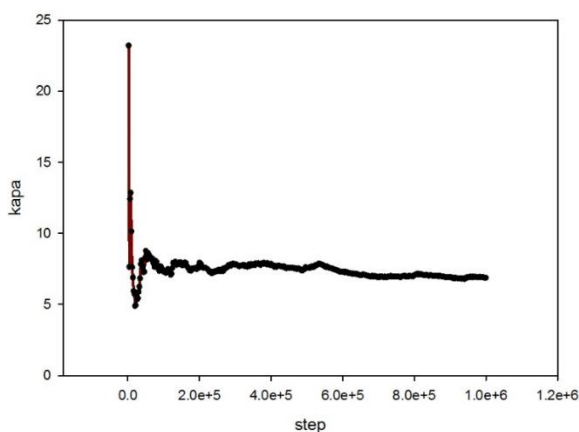
模拟体系 $\rho^* = 0.85$ ， $t^* = 0.7$ ， $10 \times 10 \times 10 \text{fcc}$  晶胞。



先用 Nose-Hoover NVT 热浴模拟 9000 步，使体系处在平衡态。随后在 NVE 系综下模拟 1E6 步，观察到关联函数已基本收敛(如图七所示)。取 10 个不同的初始随机数种子分别模拟，并去掉最大值、最小值后对模拟结果平均，求得  $\kappa = 7.296797$ 。

1	2	3	4	5	6	7	8	Average
7.770174	7.587235	7.425532	7.32879	7.190813	7.188223	7.016403	6.86721019	7.296797

模拟体系参数选择： $\rho^* = 0.85$ ， $t^* = 0.7$ ， $k_B = 1.38065 \times 10^{-23} \text{J/K}$ ， $\sigma = 3.405 \times 10^{-10} \text{m}$ ， $m = 0.03994 \text{kg/mol}$ ， $\frac{\varepsilon}{k_B} = 119.8 \text{K}$ ，因此实际 SI 单位制热导率  $\kappa = \kappa^* \times \frac{k_B}{\sigma^2 \sqrt{m/\varepsilon}} = 7.296797 \times 0.0188 = (0.137 \pm 0.005) \text{W/(m} \cdot \text{K)}$ 。



图七 Green-Kubo 方法

Green-Kubo 方法由于利用关联函数来计算，因此引入了  $A(0)$ 。而  $A(0)$  的选取不应存在任意性，所以要对系综平均，因此需要多次计算，取平均值。

此外，由于关联函数收敛得较慢 ( $10 \times 10 \times 10$  体系需要至少 1E6 步的量级)，可见这是一种相当费时的方法。

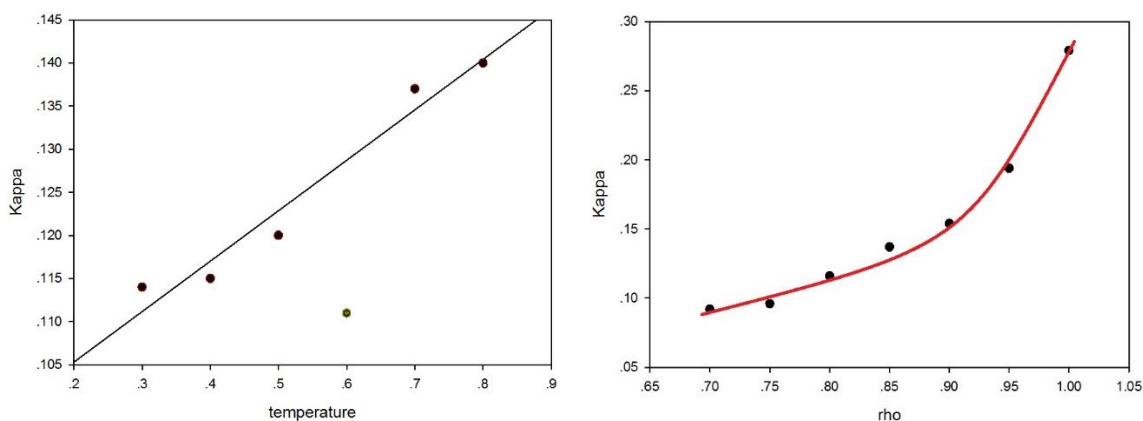
### 3.4 热导率与温度的关系

使用 Green-Kubo 方法，固定  $\rho^* = 0.85$ ， $L_x = L_y = L_z = 10$ ，分别测量  $t^* = 0.3 - 0.8$  相应热导率。列表如下：

Temp	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
Kappa	0.114	0.115	0.120	0.111	0.137	0.140

注：设定温度低于 0.4 时，建立稳定热流后再模拟约 50000 步后发现 kapa 减小，导入 VMD 观察到体系会分成两块！猜想这是因为没有同时改变晶格常数(减压)所致，此时处于 NVE 系综的模拟体系不稳定。

做热导率随温度变化图像如图八(左)所示。可见，热导率随温度的增加而增加，这种响应近似是线性的。但不排除  $t^* = 0.7$  之上已经属于固液混合或液态。另外，模拟时发现随着体系温度的增大，粒子建立稳定热流所需时间增大。涨落增大。



图八 (左)热导率随温度变化; (右)热导率随压强 (晶格常数) 变化

### 3.5 热导率与晶格常数的关系 (加压)

使用 Green-Kubo 方法, 固定  $t^* = 0.85$ ,  $L_x = L_y = L_z = 10$ , 分别测量  $\rho^* = 0.70 - 1.00$  相应热导率。列表如下:

$\rho$	0.70	0.75	0.80	0.85	0.90	0.95	1.00
kappa	0.092	0.096	0.116	0.137	0.154	0.194	0.279

做热导率随晶格常数变化曲线于图八(右)所示。可见, 热导率随晶格常数的减小 (加压) 而增大。这是因为加压导致原子间距减小, 相互作用强度增大, 振动及能量的传递更剧烈。

采用 e 指数经验拟合, 回归系数  $r=0.98857$ 。

### 3.6 拟合无穷大体系的热导率

#### 3.6.1 Muller Plathe 方法通过增大 $L_x$ 、 $L_y$

$L_x, L_y$	6	8	10	12	14	16
kappa	0.1359	0.1255	0.1336	0.1278	0.1330	0.1567

由于  $x, y$  方向使用周期性边界条件, 可以看成无限大体系, 因此增大模拟尺度, 对计算结果并无明显改善。

#### 3.6.2 Muller Plathe 方法通过增大 $L_z$

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

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{1}{\kappa_{\infty}} + \frac{a}{L_z} \quad [2]$$

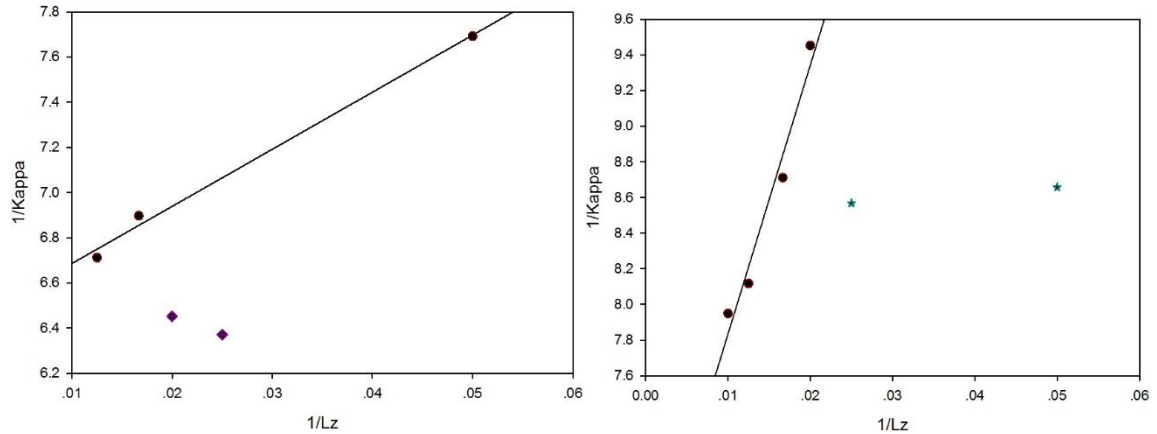
其中  $a$  为斜率,  $\kappa_{\infty}$  为体系无穷大时的热导率。因此通过线性拟合  $\kappa^{-1}$  和  $L_z^{-1}$ , 可由  $y$  轴截距求得无穷大体系的热导率。增大  $L_z$  值 40, 50, 60, 80 个 fcc 晶胞, 分别测量相应热导率如下:

$L_z$	20	40	50	60	80
Kappa	0.1336	0.157	0.155	0.145	0.149

使用  $L_z=20, 60, 80$  三点数据直线拟合得到无穷大体系热导率  $\kappa_{\infty} = 0.155 \text{ W}/(m \cdot K)$ , 拟合



回归系数  $r=0.98815$ 。



图九 (左)MullerPlathe 通过增大  $L_z$  拟合  $\kappa_\infty$ ; (右)ThermoStat 增大  $L_z$  拟合  $\kappa_\infty$

3.6.3 ThermoStat 方法通过增大  $L_z$

由于粒子交换频率  $W$  的选取对 Muller Plathe 方法模拟结果的可靠性有较大影响（不同体系合适的  $W$  不一致），因此此处尝试使用 ThermoStat 方法直接控温计算无限体系的热导率。改变  $z$  方向模拟晶胞个数  $L_z$  为 40,50,60,80,100，每个体系下计算三次，取平均值列表如下：

Lz	20	40	50	60	80	100
Kappa	0.1155	0.1167	0.1058	0.1148	0.1232	0.1258

使用  $L_z=50,60,80,100$  四点数据直线拟合得到无穷大体系热导率  $\kappa_\infty = 0.158 W/(m \cdot K)$ ，拟合回归系数  $r=0.945$ 。

从回归系数上来看，选择使用 Muller Plathe 方法拟合无穷大体系热导率更好，这可能是因为 Muller Plathe 方法单个数据点的不确定度较小。

3.6.4 Green-Kubo 方法通过增大体系尺度

分别改变模拟体系尺寸边长为 15,20,25,30 个模拟体系。每个体系下计算 5 次，取平均值，列表如下：

Isotropic L	10	15	20	25	30
kapa	0.13718	0.13969	0.13758	0.11968	0.13735

猜想 Green-Kubo 对模拟尺度的要求是最小的。因为不考虑杂质的作用，因此如果只考虑简谐效应，原则上只要选取包含所有本征模式的最小单位，再使用周期性边条即可模拟。但若若要模拟真实非周期性结构，则模拟的尺度所能及。

发现使用 Green-Kubo 方法模拟增大体系尺寸对计算结果的改善作用不明显。多次测量取平均，以及增大积分时长，则为改善热导率计算结果的方法。

四、实验讨论

#### 4.1 如何建立稳定热流

使用 Muller Plathe 方法和 Thermostat 方法由于需要模拟动态平衡的热传导过程，都需建立稳定热流分布。实验时通过观察高温区和低温区温差  $T_{diff}$  的收敛情况来判断是否已建立稳定热流。由实验结果发现，对于  $10 \times 10 \times 20$  的体系，在使用 NVT 热浴达到平衡态后，使用 Muller Plathe 方法和 Thermostat 方法均需  $2E4$  步后方能建立稳定热流分布，两者在时间步上等价。

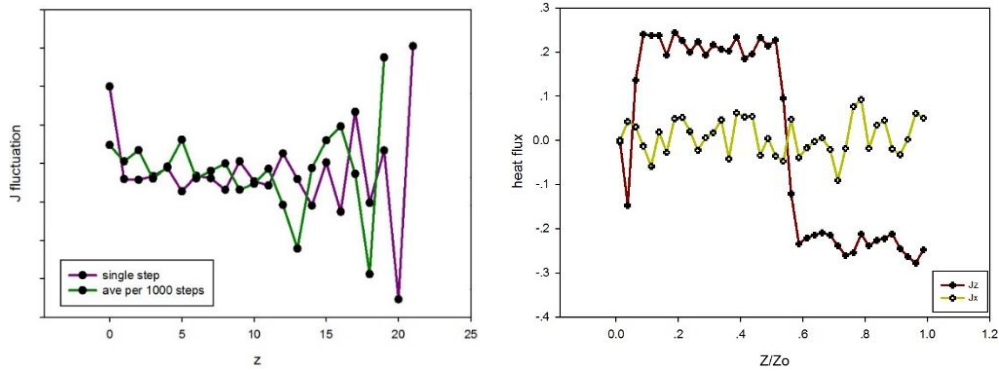
#### 4.2 如何对热流做平均

实验发现，热流的涨落很大。共尝试用三种方法来计算热流，最后采用助教推荐的方法三，对 MD 的时间步平均。

失败的法一和法二：由热流公式直接计算： $\vec{J} = \frac{1}{V} \frac{d}{dt} \sum_i e_i \vec{r}_i$ ，实验时，统计形成稳定热流后不同时刻沿  $z$  轴热流密度分布，观察  $\tilde{J}(z) = (\rho(t + dt, z) - \rho(t, z))/dt$  的分布情况，如图十(左)。

猜想热流的连续性需要系综平均来体现，主要因为携带热流的能量子是声子，不属于单个原子，是模拟体系的整体行为。而且，体系存在涨落，存在弹道散射。因此在时空间每时每刻并不能保证能量通量连续。因此需要系综平均。这是不能从电流的连续性直接类比的。

方法三采用公式  $\vec{J} = \frac{1}{V} \frac{d}{dt} \sum_i e_i \vec{r}_i = \frac{1}{V} [\sum_i (e_i \vec{v}_i - S_i \vec{v}_i)]$ ，使用应力张量这一与原子间相互作用有关的物理量来计算热流，并扣除了虚位移。计算各个时刻流过各截面热流，并对系综平均。



图十 (左)方法一、方法二；使用热流密度计算；(右)方法三：使用应力张量计算

#### 4.3 三种方法比较

在  $10 \times 10 \times 20$  体系  $\rho^* = 0.85$ ,  $t^* = 0.7$  下，本实验使用 Muller Plathe 方法算得热导率  $(0.1336 \pm 0.0005) W/(m \cdot K)$ ；Thermostat 方法算得热导率  $(0.115 \pm 0.010) W/(m \cdot K)$ ；Green-Kubo 方法算得热导率  $(0.137 \pm 0.005) W/(m \cdot K)$ 。从结果来看对于该体系，Muller Plathe 方法最优，其次是 Green Kubo 方法，Thermostat 方法最劣。

Muller Plathe 方法的最大优势在于将求热流的系综平均巧妙的化为求交换粒子引入的功率。这会使热流的计算成为精确的<sup>[1]</sup>。由于仅交换一个粒子的速度，建立稳定热流后，不会导致温度分布有明显变化，因此相比 Thermostat 方法，Muller Plathe 无疑要更精确。

Muller Plathe 方法相比 Thermostat 方法而言的缺点在于粒子能量交换频率  $W$  的选取有一定要求。而且即使输入能量的计算准确，输入能量以及模拟体系其他量的涨落也仍然需要多次测量来平均。而 Thermostat 方法较为直观，主要通过增大模拟时长来获得更精确的结果。

Muller Plathe 方法多次测量的累计时间和 Thermostat 方法的单次测量需要对热流系综平均所要花费的时间基本相同。

Green-Kubo 法是一种在平衡态求热导率的方法，通过傅里叶变换方法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<sup>[3]</sup>。它的好处是可以在平衡态求解，通过引入傅里叶变换，求的是本征振动模式的传导行为。在小体系时能够算得更精确。为方便理解 Green-Kubo 法算出的热导物理意义，可以把平衡态热流自关联函数想象成经过同一段长时间后热流与初热流的相似程度：相似程度大的说明热流传得快，热导率大<sup>[3]</sup>。

但由于关联函数收敛较慢( $10 \times 10 \times 10$  体系需要  $1E6$  量级)，而且 Green-Kubo 法需要多次测量来做系综平均，因此 Green-Kubo 法相比前两种需要更多时间。

#### 4.4 模拟热导率误差主要来源

由于体系尺寸以及模拟时长的限制，导致计算的热导率与实验测得的热导率存在较大误差。体系尺度小会造成声子模数量不够、发生局域散射的声子比例相对少等。模拟时长的限制会导致不满足各态历经，对系综做平均的样本数不够。另外，分子动力学模拟未考虑声子的准粒子特性，各个模式等概率激发，也会导致模拟的热导率不真实。

### 五、实验结论

本实验使用 Lammps 软件包对固体氩的热传导行为进行了模拟，学习和使用 Thermostat、Muller Plathe、Green-Kubo 三种模拟计算热导率的方法。在  $10 \times 10 \times 20$  体系  $\rho^* = 0.85$ ， $t^* = 0.7$  下，本实验使用 Muller Plathe 方法算得热导率  $(0.1336 \pm 0.0005) W/(m \cdot K)$ ；Thermostat 方法算得热导率  $(0.115 \pm 0.010) W/(m \cdot K)$ ；Green-Kubo 方法算得热导率  $(0.137 \pm 0.005) W/(m \cdot K)$ 。

### 六、参考文献

- [1]. Müller-Plathe F. A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity[J]. The Journal of chemical physics, 1997, 106(14): 6082-6085.
- [2]. Schelling P K, Phillpot S R, Keblinski P. Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity[J]. Physical Review B, 2002, 65(14): 144306.
- [3]. Massoud Kaviani, Heat Transfer Physics