

热传导模拟计算

古洪扬 12307130298

摘要：通过分子动力学模拟，利用非平衡态分子动力学方法以及平衡态分子动力学方法，模拟计算固体氩的热导率。

关键词：氩；热导率；分子动力学

引言

热导率是傅里叶导热定律和热扩散方程中的基本参数，对工程和热物性的相关研究有着极其重要意义。可以通过分子动力学模拟，利用非平衡态分子动力学直接得到热流或利用平衡态分子动力学计算热流，从而得到模拟体系的热导率。

本实验通过非平衡态分子动力学 Muller-Plathe、Thermostat 方法以及平衡态分子动力学 Green-kubo 方法，模拟计算固体氩的热导率，并探究不同模拟参数对热导计算的影响。

模拟原理

Muller-Plathe 方法：在热传导的方向上相距较远处分别建立高温区和低温区，每隔一段时间，交换高温区能量最低粒子与低温区能量最高粒子的动量，模拟一段时间后在高温区和低温区之间建立一个温度缓变区域。利用热源做功功率 P 以及横截面面积 S 计算热流密度 $j = \frac{P}{2S}$ ，线性拟合得到温度缓变区的斜率 $\nabla T = \frac{dT}{dz}$ ，通过傅里叶传热定律计算得到模拟体系的热导率 $\kappa = \left| \frac{j}{\nabla T} \right|$ 。

Thermostat 方法：在所模拟体系选取两个距离相等区域，在一个区域施加高温热浴，另一区域施加低温热浴。使两区域中间有一温度渐变区域，利用傅里叶定律 $\kappa = \left| \frac{j}{\nabla T} \right|$ 计算体系热导率。

Green-kubo 方法：建立一个平衡体系，利用 $\vec{j} = \frac{d}{dt} \sum_i \vec{r}_i e_i$ 计算体系的热流分布，通过公式 $\kappa = \frac{1}{V k_B T^2} \int_0^{+\infty} \langle \vec{j}(t) \cdot \vec{j}(0) \rangle dt$ 计算得到模拟体系的热导率。

模拟软件及过程

一、模拟软件

分子动力学模拟: LAMMPS

数学作图: Origin 8.6

二、模拟步骤

Muller-Plathe 方法:

- ①将体系置于温度为 $T = 50\text{K}$ 的 NVT 系统中, 至体系达到平衡.
- ②将体系置于 NVE 系综中, 开始交换高温区能量最低粒子与低温区能量最高粒子的动量, 至体系达到平衡.
- ③重复交换高温区能量最低粒子与低温区能量最高粒子的动量, 统计相应的模拟计算信息.

Thermostat 方法:

- ①将体系置于温度为 $T = 50\text{K}$ 的 NVT 系统中, 至体系达到平衡.
- ②将体系置于 NVE 系综中, 选择高温区和低温区分别施加高温和低温热浴, 至体系达到平衡.
- ③统计相应的模拟信息.

Green-kubo 方法:

- ①将体系置于温度为 T 的 NVT 系统中, 至体系达到平衡.
- ②将体系置于 NVE 系综中, 至体系达到平衡.
- ③对处于 NVE 系综的系统, 统计相应的模拟信息.

模拟分析

Muller-Plathe 方法:

一、计算热导率

Ar 的 fcc 晶体晶格常数 $a = 5.41229\text{Angstroms}$, 构建 $20a \times 20a \times 40a$ 模拟体系, 热源宽度 $\delta = \frac{a}{2}$, 交换一个粒子动量的时间间隔为 25fs .

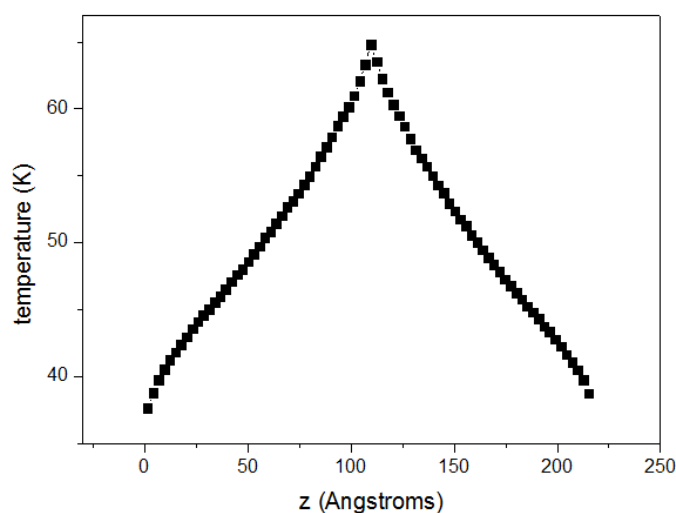


图 1 Ar 的温度分布

拟合得到 $\left| \frac{dT}{dz} \right| = (0.2155 \pm 0.003) \text{K/Angstroms}$.

在400ps内交换的总能量为 390.08317eV.

横截面积为 $S = 11717.15 \text{Angstroms}^2$.

沿 z 方向上的能流密度为 $4.16145 \times 10^{-5} \text{eV}/(\text{Angstroms}^2 \cdot \text{ps})$.

热导 $\kappa = (0.310 \pm 0.004) \text{W/mk}$.

二、验证连续性方程

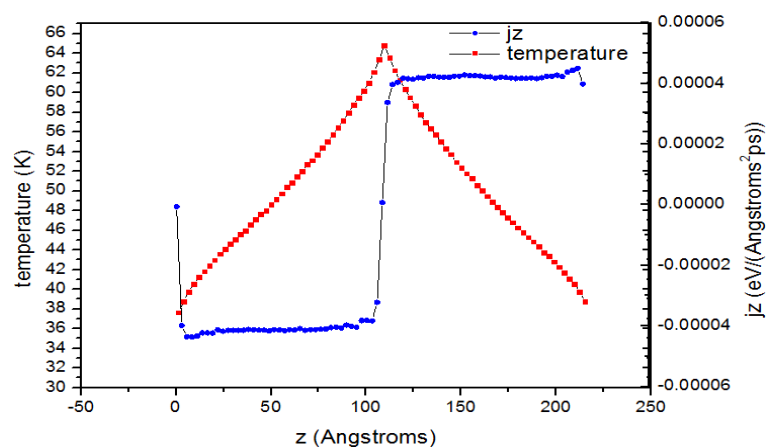


图 2 Ar 的温度及热流分布

对处于热流值稳定位置的热流做平均, $\bar{j} = 4.20311 \times 10^{-5} \text{eV}/(\text{Angstroms}^2 \cdot \text{ps})$.

计算热导 $\kappa' = (0.313 \pm 0.004) \text{W/mk}$.

利用两种不同方法计算得到热导率的差值约为1%.

所以在实验误差允许的范围内, 连续性方程成立. Muller-Plathe 方法中利用 $j = \frac{P}{2S}$ 计

算热流密度分布是合理的.

三、模拟尺寸的影响

1.改变导热的长度(L_z 长度)

Ar 的 fcc 晶体晶格常数 $a = 5.41229\text{Angstroms}$, 构建横截面积 $10a \times 10a$ 模拟体系, 热源宽度 $\delta = \frac{a}{2}$, 交换一个粒子动量的时间间隔为 25fs . 改变 z 轴长度从 $10a$ 至 $200a$.

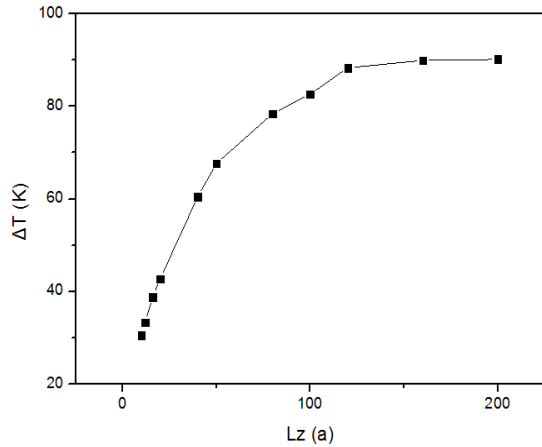


图 3 L_z 对温差影响

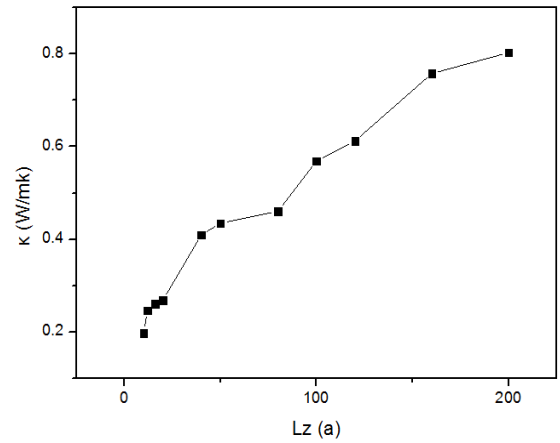


图 4 L_z 对热导率影响

在不改变其他条件的情况下, 随着导热长度的增大, 高温区和低温区的温度差增大, 计算得到的热导率也增大.

但随着 z 轴的增大, 在 $z \geq 50a$ 后, 高温区的温度明显大于 Ar 的熔点(83K). 此时体系中部分区域熔化为液体. 传热方式除了热传导, 可能还会有热对流. 这使得利用 Muller-Plathe 方法计算得到的热导率可能有较大误差, 模拟时应尽量避免该情况.

2.改变导热的横截面(L_x, L_y 轴长度)

Ar 的 fcc 晶体晶格常数 $a = 5.41229\text{Angstroms}$, 构建 $L_z = 20a$ 模拟体系, 热源宽度 $\delta = \frac{a}{2}$, 交换一个粒子动量的时间间隔为 25fs . 改变 L_x, L_y 从 $4a$ 至 $20a$. ($L_x = L_y$)

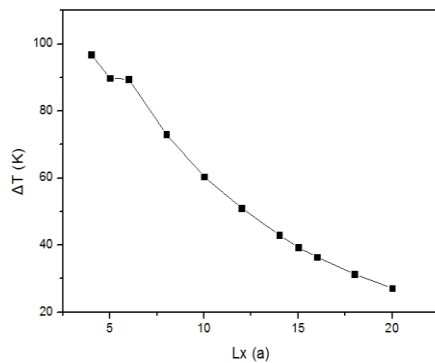


图 5 L_x 对温差影响

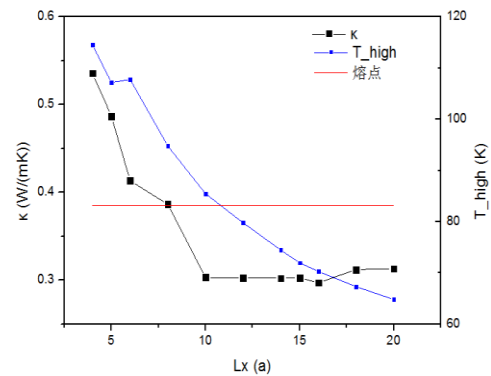


图 6 L_x 关系对热导率影响

在不改变其他条件的情况下, 在模拟范围内, 随着横截面积的增大, 最初热导率下降, 横截面积增大至一定值后, 热导率趋于稳定.

观察不同横截面积下高温区的温度, 发现当高温区温度小于 Ar 的熔点时, 计算得到的热导率便趋于稳定. 所以可以认为在模拟体系均为固体的情况下, 横截面积的大小对热导率计算的影响可忽略.

3.无限长体系热导率

由于模拟体系的尺度较小, 热传导方向长度小于声子的平均自由程, 声子在边界散射, 使得计算得到的热导率偏小.

根据上述对改变导热长度和横截面积的分析, 增大体系 L_z 长度, 同时固定 L_x, L_y 与 L_z 比例, 保证所模拟体系均处于固态. 令 $\frac{L_z}{L_x} = 2$. 模拟计算 L_z 为不同值时的热导率.

($L_z = 10a, 12a, 16a, 20a, 30a, 40a$)

利用 $\frac{1}{\kappa} = \frac{1}{\kappa_\infty} + \frac{a}{L_z}$ 拟合得到无限大体系的热导率 κ_∞ .

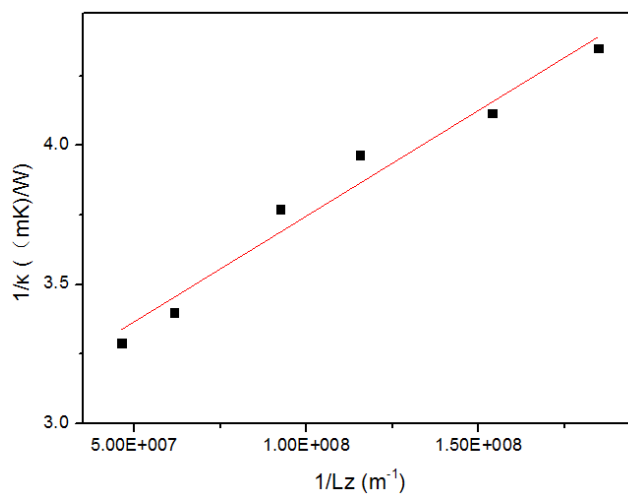


图 7 热导率倒数与 $1/L_z$ 轴关系

拟合得到直线的截距为 $(2.98 \pm 0.08)(\text{mK})/\text{W}$.

无限大体系的热导率 $\kappa_\infty = 0.336 \text{ W}/(\text{mK})$

四、交换时间间隔的影响

Ar 的 fcc 晶体晶格常数 $a = 5.41229 \text{ Angstroms}$, 构建 $10a \times 10a \times 20a$ 模拟体系, 热源宽度 $\delta = \frac{a}{2}$, 交换一个粒子动量的时间间隔为 1fs 至 150fs .

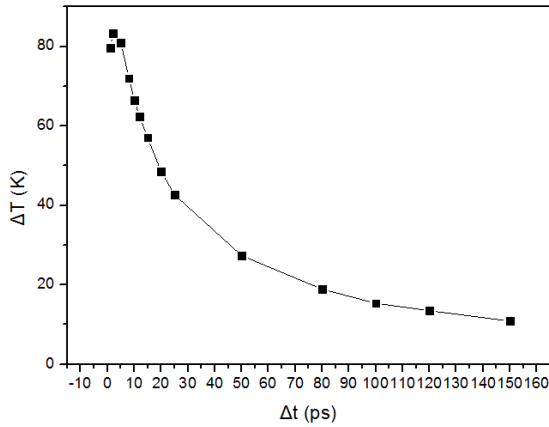


图 8 交换时间间隔对温差影响

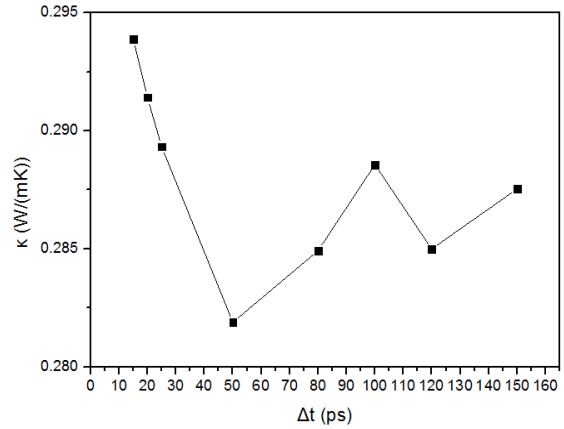


图 9 交换时间间隔对热导率影响

在其他条件不变的情况下，随着交换时间间隔的增大，高温区与低温区的温度差降低，温度变化更为平缓。在交换时间间隔较短时，温度渐变区域温度变化明显呈现非线性，增大交换时间间隔后，渐变区的温度的线性程度明显增大。

对模拟体系的高温区温度小于 Ar 熔点的情况，计算热导率。未发现热导率与交换时间间隔呈现出明显的正相关或负相关关系。可认为热导率的波动，是模拟计算的偶然误差导致，为正常的涨落。

五、热源宽度影响

Ar 的 fcc 晶体晶格常数 $a = 5.41229 \text{ Angstroms}$ ，构建 $10a \times 10a \times 40a$ 模拟体系，交换一个粒子动量的时间间隔为 25 fs ，热源宽度 $\delta = 0.4a$ 至 $2a$ 。

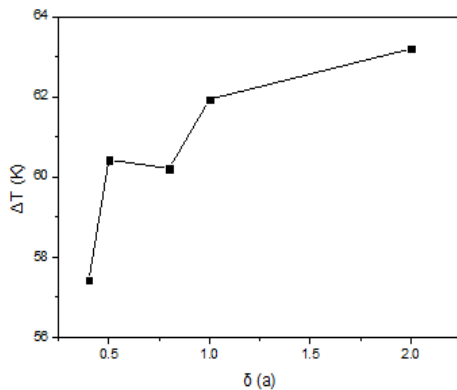


图 10 热源宽度对温差影响

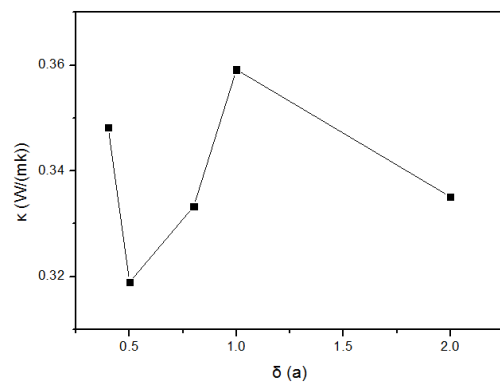


图 11 热源宽度对热导率影响

在其他条件不变的情况下，增大热源宽度，模拟体系的温差分布有较小的增加。未发现计算得到的热导率与热源宽度之间有明显的正相关或负相关关系。

若继续缩小热源宽度，由于固体的振动范围有限，在一些区域不能探测到有粒子

的分布, 不能确定该区域的温度分布情况, Muller-Plathe 方法失效.

六、热导率与晶格常数关系

构建 $10a \times 10a \times 20a$ 模拟体系, 交换一个粒子动量的时间间隔为 25fs, 热源宽度 $\delta = 0.5a$. 晶格常数从 4.4Angstroms 至 5.6Angstroms 变化.

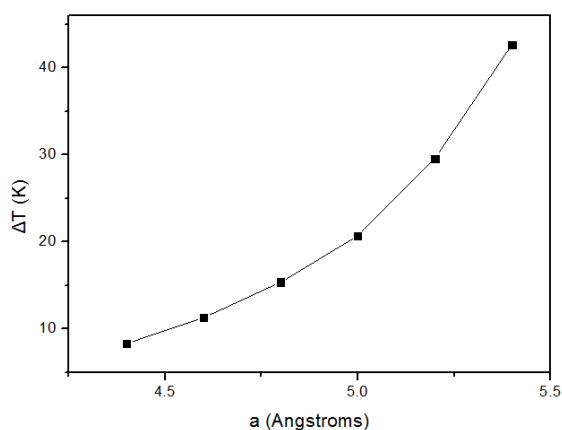


图 12 晶格常数对温差影响

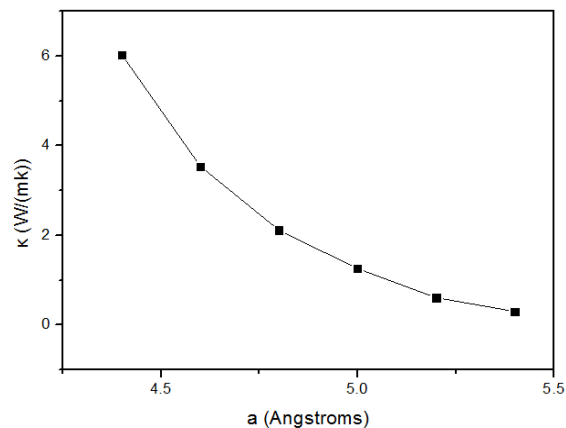


图 13 晶格常数对热导率影响

随着晶格常数的降低, 体系的压强显著增大, 模拟体系的温度差明显降低, 热导率明显增大, 最大值与最小值相差一个数量级.

说明晶格常数对热导率的影响较大, 且晶格常数的大小反映了体系压强大小. 所以对同一体系当压强增大时, 热导率增大.

Green-kubo 方法:

一、计算热导率

Ar 的 fcc 晶体晶格常数 $a = 5.41229\text{Angstroms}$, 构建 $15a \times 15a \times 15a$ 模拟体系. 温度 $T = 50\text{K}$. 计算 100ps 内热流自相关函数, 对其积分. 利用 Green-kubo 公式计算热导率.

该方法偶然误差较大, 需要多次取平均值得到结果. 模拟计算 20 次后得到如下图像。

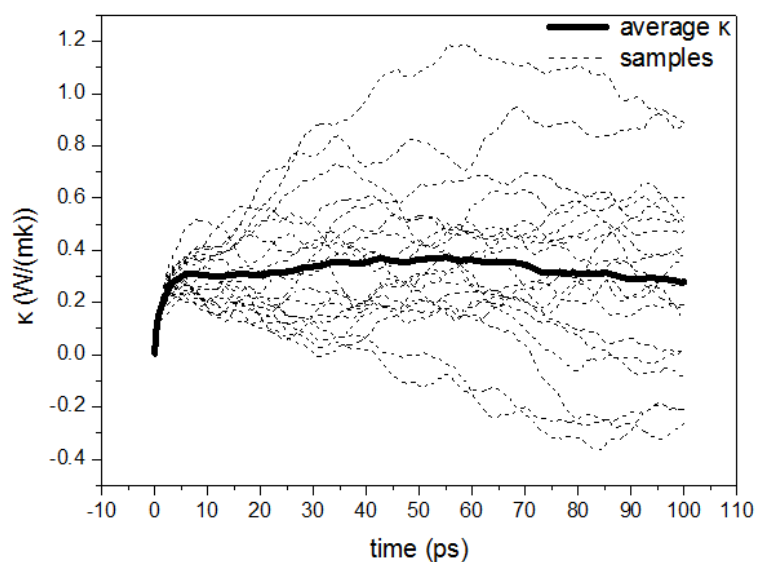


图 14 Green-kubo 方法计算结果

计算结果 $\kappa = 0.27844\text{W/mk}$.

二、热导率与温度关系

构建在不同温度(30K – 80K)下的体系, 并利用 Green-kubo 公式计算热导率.

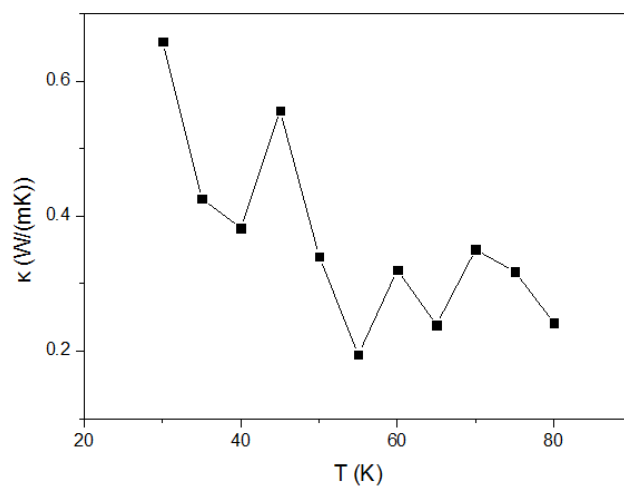


图 15 温度与热导率关系

由于 Green-kubo 方法测量结果偶然误差较大, 计算得到热导率的不确定度也较大. 难以得到准确的定量或定性关系. 但由所作图像, 可以大致判断在模拟的温度范围 (30K – 80K)内, 前半段热导率随着温度的增大而下降, 后半段热导率与温度无明显的正相关或负相关关系.

Thermostat 方法:

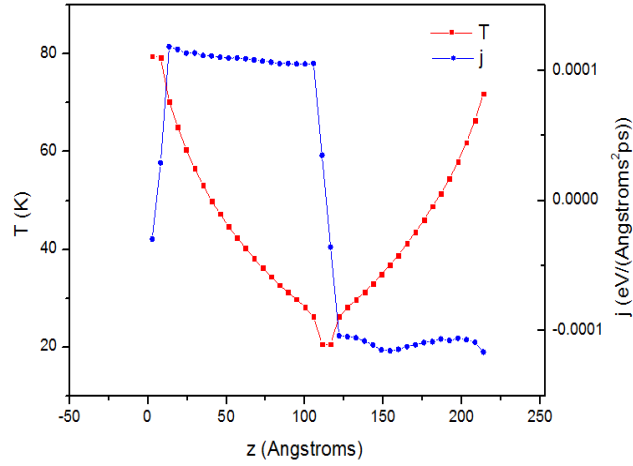


图 16 Ar 的温度及热流分布

拟合得到 $\left| \frac{dT}{dz} \right| = (0.45 \pm 0.02) \text{K/Angstrom}$.

$\bar{j} = 1.09402 \times 10^{-4} \text{eV}/(\text{Angstroms}^2 \cdot \text{ps})$.

得到 $\kappa = (0.39 \pm 0.02) \text{W}/(\text{mK})$.

所得温度缓变区域的温度变化的线性程度低, 误差可能较大.

误差分析

对 Muller-Plathe 方法, 主要误差来源于模拟体系的尺寸有限, 小于声子的平均自由程, 声子在边界处发生散射, 使得传热不充分, 计算得到的热导率偏小. 并且若交换粒子的时间间隔太短则会使温度变化的线性程度低, 产生误差.

对 Green-kubo 方法, 在平衡态情况下, 热流的值较低, 一旦发生变化, 相对的百分比就会较高, 使得计算热流的自关联函数时可能存在较大的偶然误差. 若将同一温度的模拟次数增加至一个较大值, 应可以将误差控制在一个理想的范围内.

模拟结果

利用 Muller-Plathe 方法模拟得到, 对 Ar 的无穷大体系, 当 Ar 的 fcc 晶格常数 $a = 5.41229 \text{Angstroms}$, 在 $T = 50 \text{K}$ 附近, 热导率 $\kappa_{\infty} = 0.336 \text{W}/(\text{mK})$.

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.