

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 ∇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。

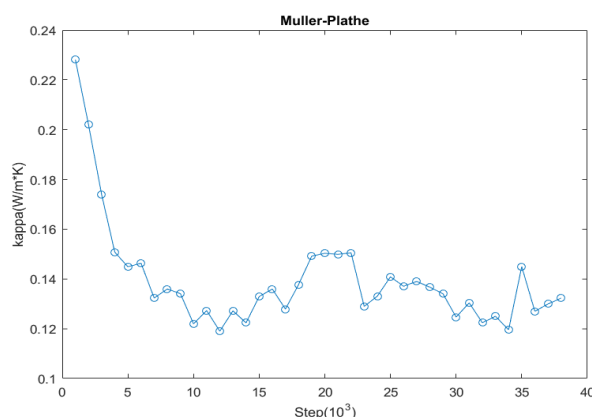


Fig.1 Muller-Plathe (mp) 方法

1) Muller-Plathe 方法

(见 Fig.1) 前 10000 步模拟所计算出的 κ 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 $(0.132 \pm 0.007) \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$

*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：

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

对于 Ar 原子，相应的 σ 和 ϵ 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 κ 在两种单位制之间的转换关系为

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

2) NEMD 方法

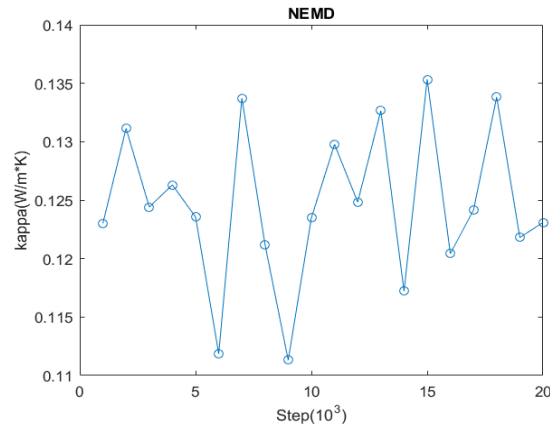


Fig.2 NEMD 方法

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 κ 值并未出现 mp 方法中的 κ 值一开始下降的现象。对各 κ 值求平均可得体系热导率为 $(0.125 \pm 0.001) \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$

3) Green-Kubo 方法

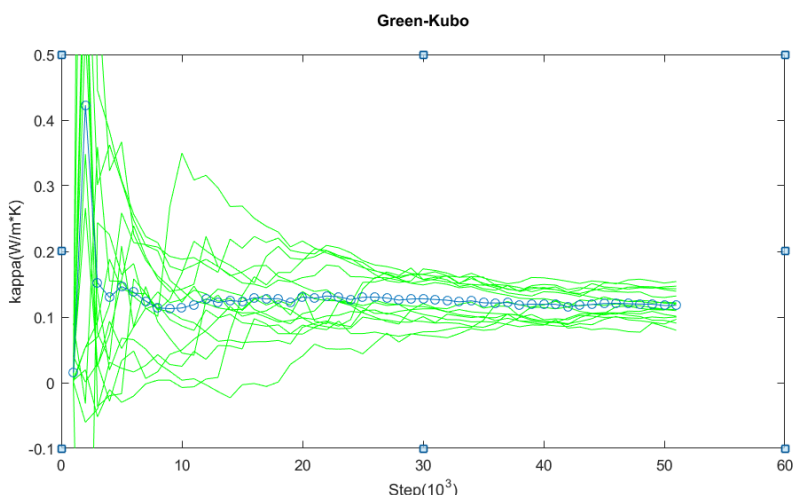


Fig.3 Green-Kubo 方法

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 $(0.1235 \pm 0.0005) \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$

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：

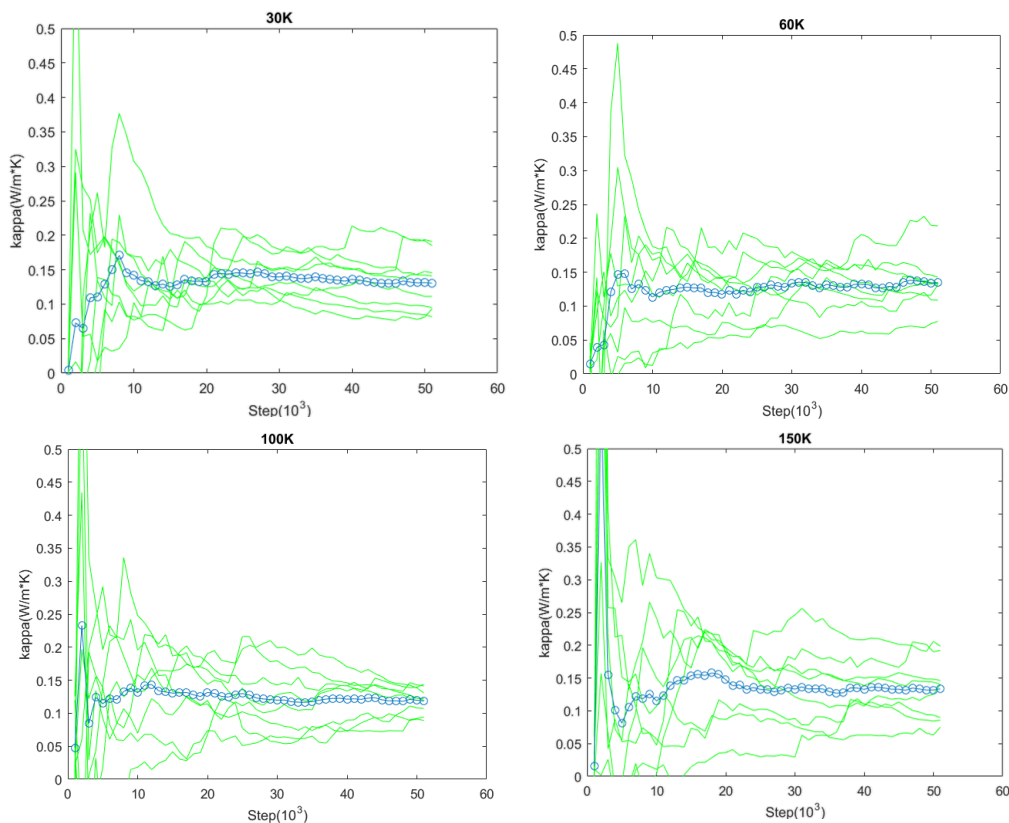


Fig.4 不同温度下的 Green-Kubo 模拟结果

对不同温度下 40000-50000 步模拟内的 κ 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)	30	60	85.9	100	150
热导率 ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$)	0.137	0.130	0.124	0.122	0.134
不确定度 ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$)	0.005	0.005	0.005	0.004	0.004

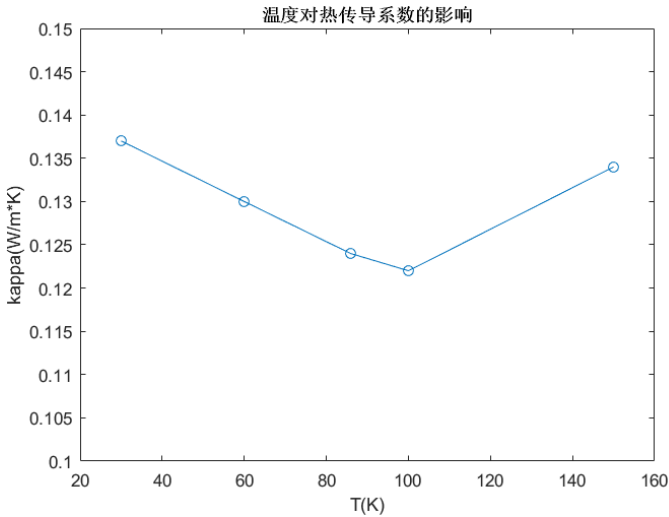


Fig.5 温度—热传导率关系

从图中可以看出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：

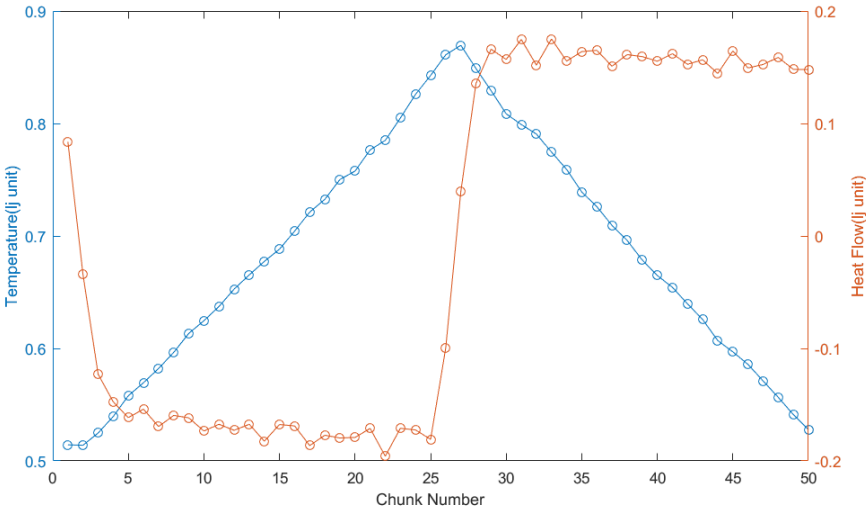


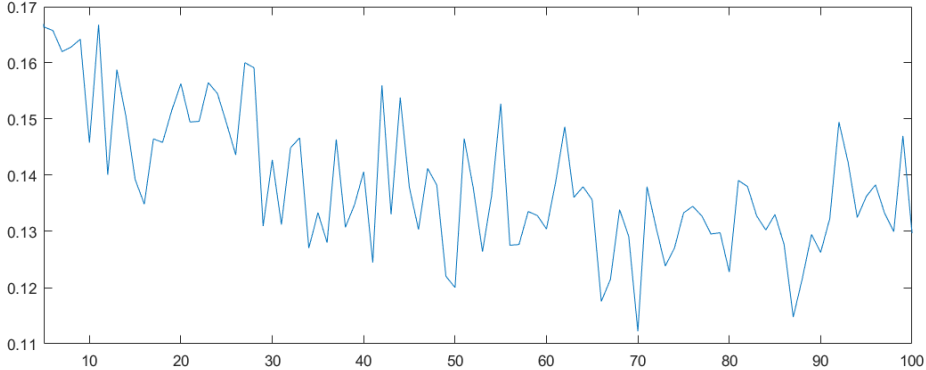
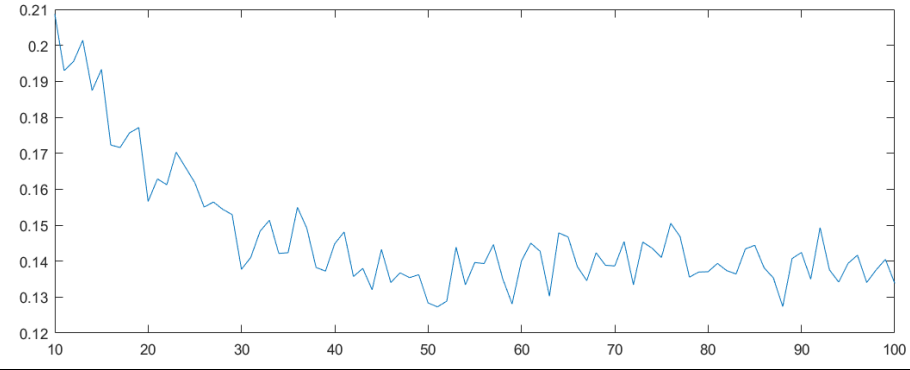
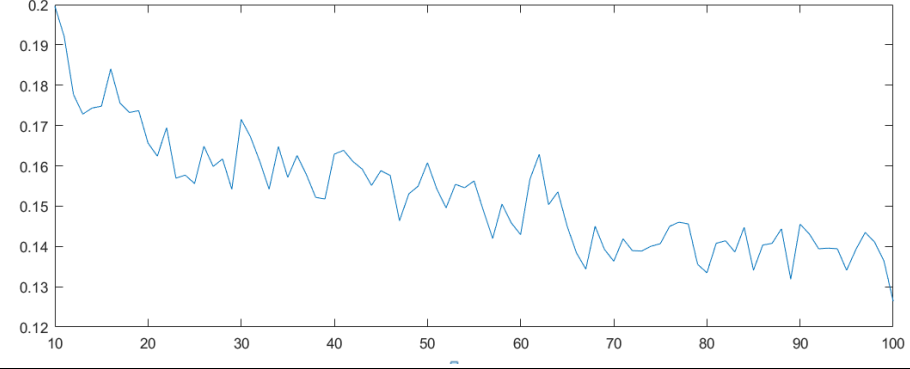
Fig.6 验证连续性方程：热流&温度—chunk number

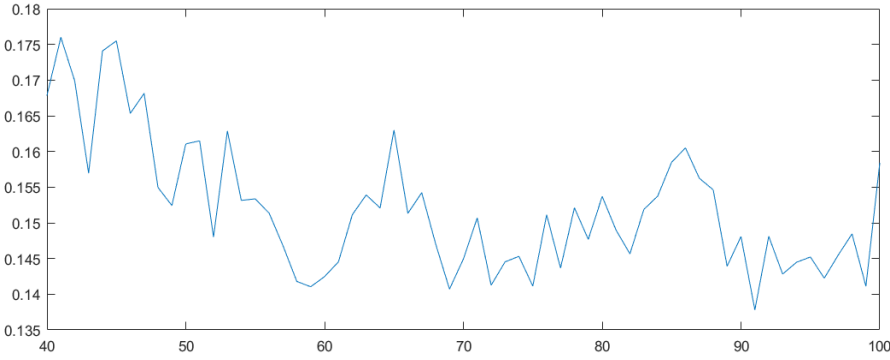
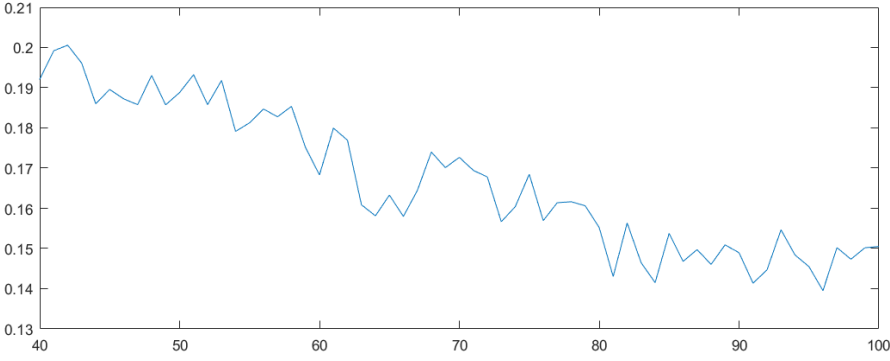
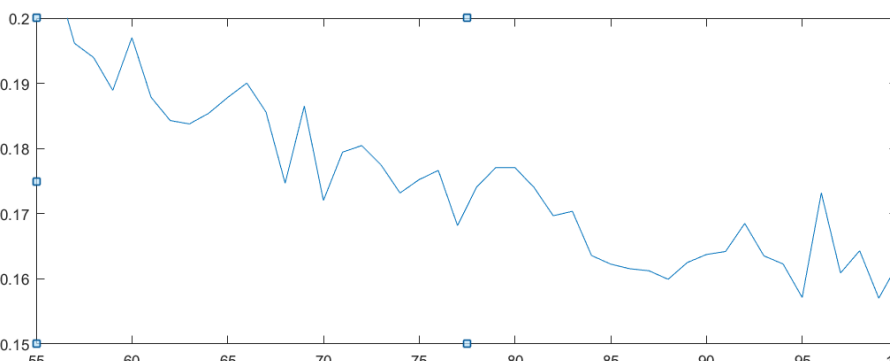
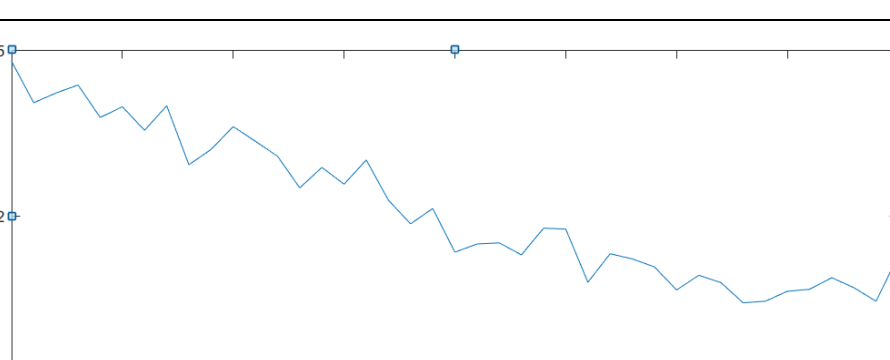
平均得到正向和反向的热流量分别为：0.1578 和 -0.1712；而将冷、热源之间交换的能量换算成热流量的大小为 $\frac{7454.8558}{2 \times 20000} = 0.1864$ 。正向及反向的热流量略小于冷热源之间能

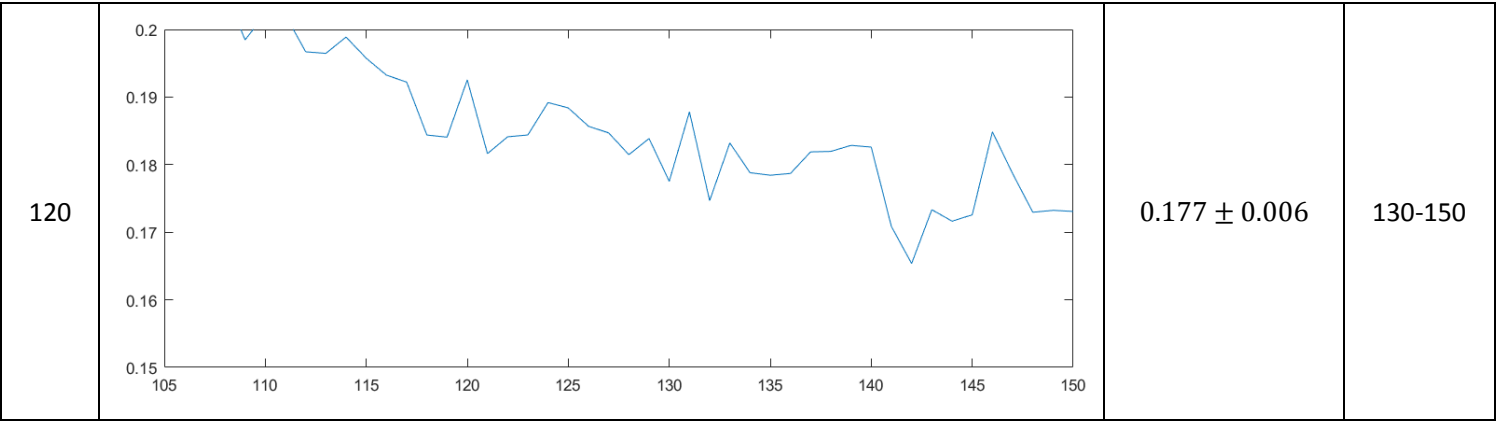
量交换换算成热流量，可能是由于体系在一开始时并未达到平衡，温度梯度并未建立，体系内的热流量本来就小于冷热源间的能量交换率。为验证这一猜想，取最后 10000 step 的数据做平均，可以得到正向和反向的热流量分别为：0.1680 和 -0.1771；而将冷、热源之间交换的能量换算成热流量的大小为 $\frac{7454.8558-3729.3435}{2 \times 10000} = 0.1863$ 。可以看出，相较之前，正向和反向的热流量的值更加接近了冷热源之间能量交换率。可以猜想，在经历足够长的 timesteps 模拟之后，体系完全达到动态平衡，此时正向和反向的热流量应等于冷热源之间能量交换率，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 120,000 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 ⁻¹ *K ⁻¹)	平均范围 (step)
20		0.133 ± 0.009	40-100
30		0.139 ± 0.006	50-100
40		0.140 ± 0.004	70-100

50	 <p>A line graph showing a fluctuating blue line. The y-axis ranges from 0.135 to 0.18 with increments of 0.005. The x-axis ranges from 40 to 100 with major ticks every 10 units. The line starts at approximately 0.168 at x=40, peaks at 0.175 at x=42, then generally trends downwards with significant fluctuations, ending at approximately 0.158 at x=100.</p>	0.149 ± 0.006	60-100
60	 <p>A line graph showing a fluctuating blue line. The y-axis ranges from 0.13 to 0.21 with increments of 0.01. The x-axis ranges from 40 to 100 with major ticks every 10 units. The line starts at approximately 0.192 at x=40, peaks at 0.20 at x=42, then generally trends downwards with significant fluctuations, ending at approximately 0.15 at x=100.</p>	0.148 ± 0.005	80-100
80	 <p>A line graph showing a fluctuating blue line. The y-axis ranges from 0.15 to 0.2 with increments of 0.01. The x-axis ranges from 55 to 100 with major ticks every 5 units. The line starts at approximately 0.2 at x=55, then generally trends downwards with significant fluctuations, ending at approximately 0.15 at x=100. There are blue square markers at x=55, 60, 75, and 100.</p>	0.163 ± 0.004	85-100
100	 <p>A line graph showing a fluctuating blue line. The y-axis ranges from 0.15 to 0.25 with increments of 0.05. The x-axis ranges from 60 to 100 with major ticks every 5 units. The line starts at approximately 0.25 at x=60, then generally trends downwards with significant fluctuations, ending at approximately 0.18 at x=100. There are blue square markers at x=60, 80, and 100.</p>	0.179 ± 0.004	90-100



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 ± 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 ± 0.16 ， $R^2 = 0.844$ 。利用此数据计算得 $\kappa_{\infty} = 0.157 \pm 0.04W/(m \cdot K)$

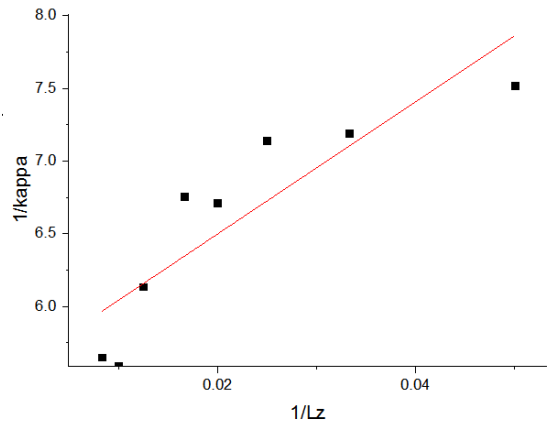


Fig. 7 $1/\kappa$ — $1/Lz$ 线性拟合结果（1）

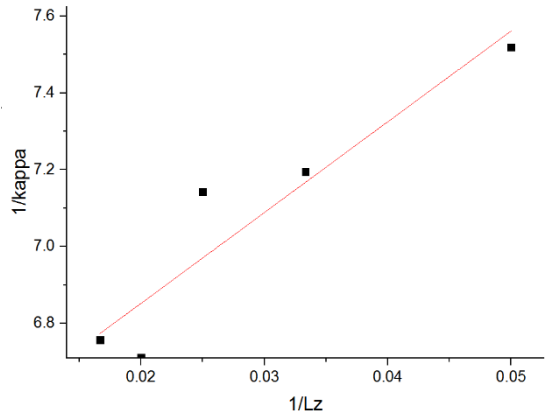


Fig. 8 $1/\kappa$ — $1/Lz$ 线性拟合结果（2）