

热传导模拟计算

[1]实验目的:

- 1.1 了解热传导过程涉及的基本物理知识，熟悉计算热导率的不同算法。
- 1.2 掌握热传导过程分子动力学模拟的核心控制参数与模拟步骤。
- 1.3 分析影响热导的物理因素（声子平均自由程、温度效应、尺寸等）。

[2] 原理简介:

2.1 热传导的物理基础

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。如果热输运过程不伴随着宏观质量或辐射流动，则称为热传导。在凝聚态物质中，声子（原子振动）和电子是负责热量传递的基本粒子。本实验仅考虑固体中的热传导，并且仅考虑声子对热传导的贡献。就固体中的声子而言，热输运的微观过程是：在温度高的部分，晶体中原子振动较激烈，也即声子的个数和能量都较大。在低温部分，原子振动较缓，相应的声子数和能量都较低。由于声子数在高温端与低温端之间的差别，携带较高能量的声子就会向低温端扩散，从而形成热量的传输，也称为热扩散。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”。

2.2 热导率

热传导的原因是温度不均匀，可用温度梯度 ∇T 描述，热传导的快慢可用热流密度 \vec{j} ，即单位时间里流过单位面积的热量来描述。实验表明热传导遵循傅里叶定律，它有如下的形式：

$$\vec{j} = -\kappa \nabla T \quad (1)$$

比例常数 κ 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。

2.3 分子动力学模拟热传导过程的基本原理

外加温差法

在所需模拟的体系两端各加入热、冷浴，保持恒定温度。统计出由此外加温差引起的在温度梯度方向上热流的大小，即可求得对象的导热系数。NEMD 模型同样也可以通过外加热流来获得温度梯度。热、冷域保持恒定温度的方法有很多，比如速度标度法、Berendsen 热浴法、Gaussian 热浴法以及 Nose-Hoover 热浴法等，本次模拟中采用的是 Langevin 热浴。

根据傅里叶定律，热导率的形式为： $\kappa = \frac{\langle J_x \rangle}{S \langle \nabla T \rangle}$

Muller-Plathe 方法

在沿热传导方向相距较远的两处分别设立高温与低温区，如下图所示。其中 $Z=-L_z/4$ 和 $Z=L_z/4$ 处宽度为 δ 的两个区域为高温或低温区。采用这种对称的分布是考虑到周期性边界条件。为保持这两个区域的温度差，需要每隔一段时间，找出高温区域能量最低的粒子（其能量为 ε_1 ）和低温区域能量最高的粒子（其能量为 ε_2 ），交换他们的动量，从而体系能量和动量都不变，高温区增加能量 $\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ ，低温区增加 $-\Delta\varepsilon$ 。

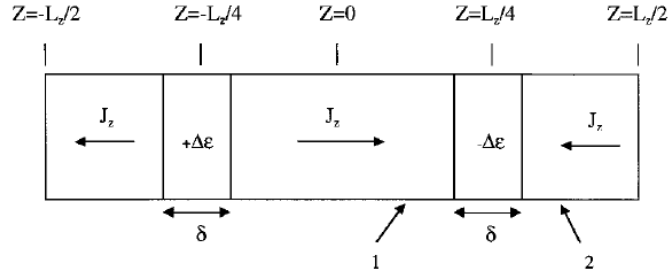


图 1 热源区域示意图

这相当于有一台热机持续得对两个区域做功，一定时间之后系统将达到稳态。这时系统有一个高温区和一个低温区，而在二者之间是一个温度缓变区，其温度分布如图所示。对单原子体系，温度可利用

$$T = \frac{\langle E_k \rangle}{\frac{3}{2} k_B} \quad (2)$$

利用连续性方程

$$-\oint \vec{j} \cdot d\vec{S} + P = 0 \quad (3)$$

由于对称性，可以只考虑 z 方向的两个平面，我们可得热流

$$\vec{j} = \frac{P}{2S} \quad (4)$$

其中 $P = \frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$ 为热源做功的平均功率。其中的 S 为横截面积， 2 表示两个方向。

从而由式（1）得到热导率 $\kappa = \left| \frac{j}{\nabla T} \right|$ 。

Green-Kubo 方法

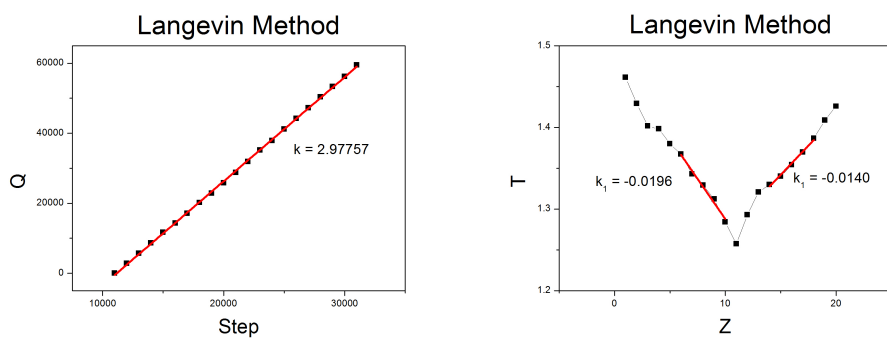
Green-Kubo 方法有别于基于傅里叶定律的非平衡态分子动力学(NEMD)方法，他是一种平衡态分子动力学方法(EMD)，是在平衡状态下基于 Green-Kubo 线性响应理论得到系统导热系数的方法，Green-Kubo 表达式为：

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

[3]模拟结果

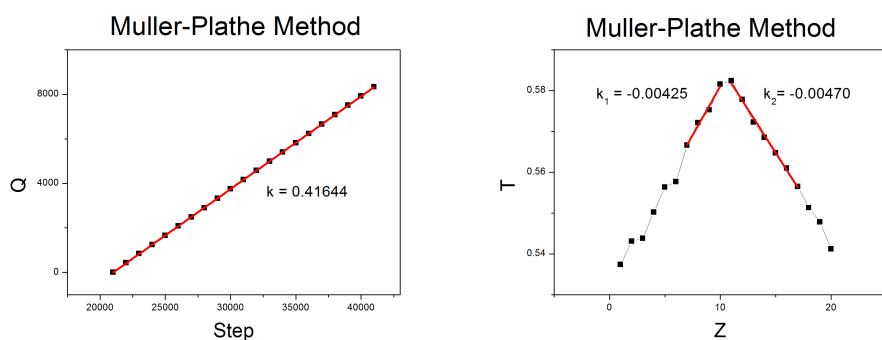
对体系参数为 $\rho^* = 1.414$, $T^* = 0.55$, $rc^* = 2.5$ (均为约化单位) 的固态氩气按上述三种方法进行动力学模拟, 温度梯度均对五个 step 内做平均, Green-Kubo 方法采取 10 个不同的 seed:

Langevin 热浴法:



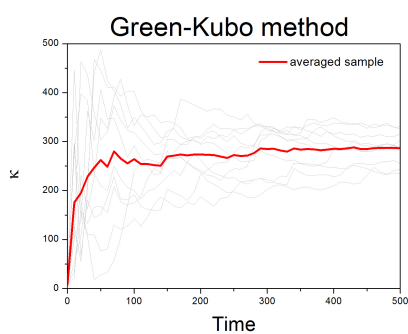
可得: $\kappa^* = 304$

Muller-Plathe 方法:



可得: $\kappa^* = 354$

Green-Kubo 方法:

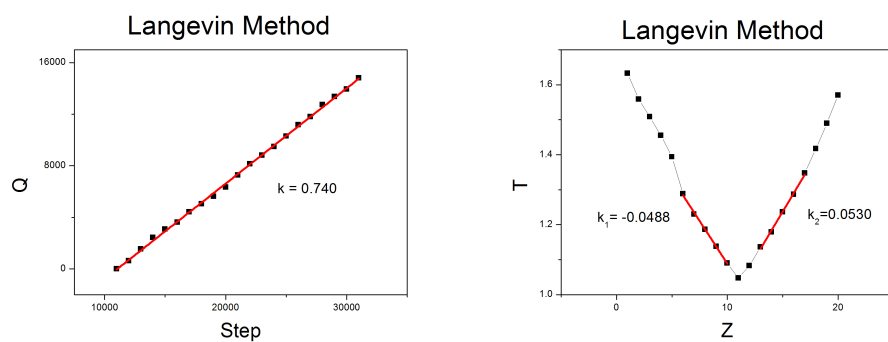


可得: $\kappa^* = 287$

文献中¹, 此条件下由 Green-Kubo 公式计算得到 κ^* 的值为: 352(75)

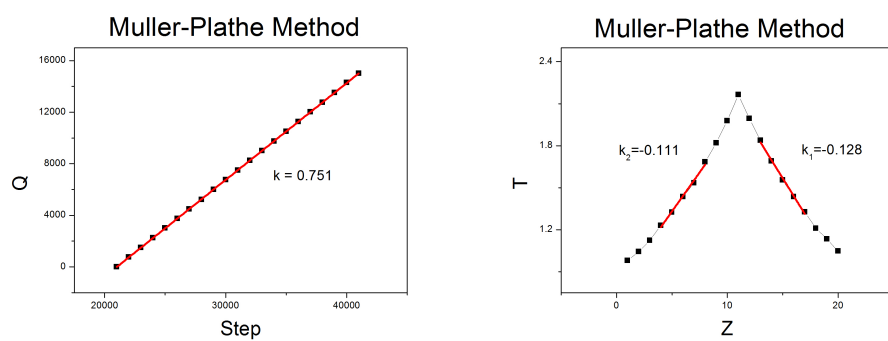
由于 NEMD 模型，Green-Kubo 公式同样适用于液体条件下，故选取另一组参数为 $\rho^* = 0.6, T^* = 1.35, rc^* = 2.5$ (均为约化单位)的液态氩气进行模拟：

Langevin 热浴法：



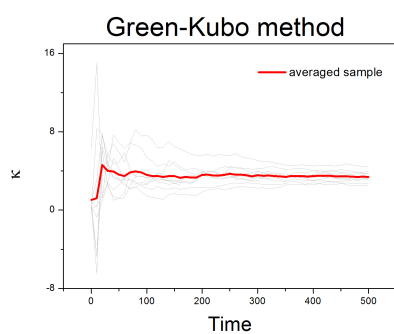
可得： $\kappa^* = 3.68$

Muller-Plathe 方法：



可得： $\kappa^* = 3.38$

Green-Kubo 方法：

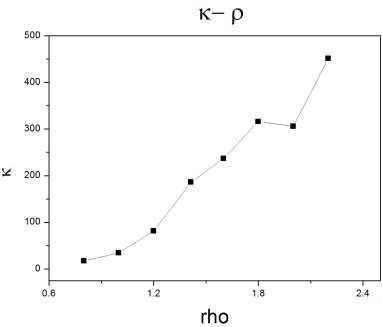


可得： $\kappa^* = 3.52$

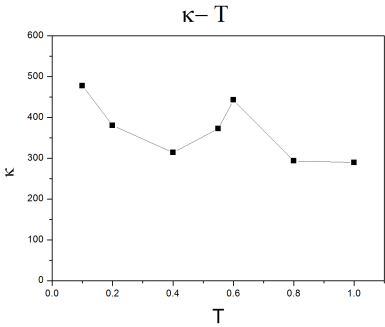
文献中²，此条件下 κ^* 值为：

3.41(Langevin), 3.45(Muller-Plathe), 3.78(Green-Kubo), 3.3(实验)。

各参量的影响(在先前固体条件下使用 Muller-Plathe 方法进行):

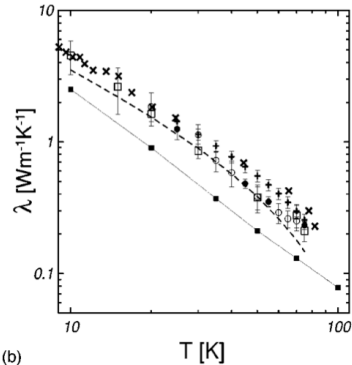
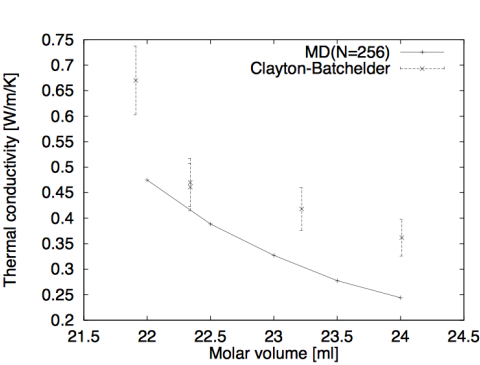


密度的影响

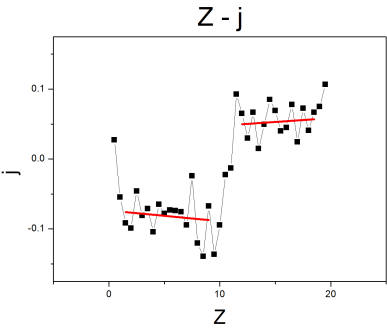


温度的影响

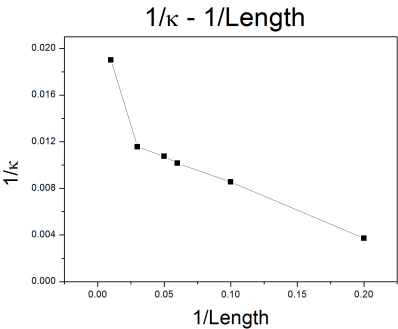
文献³⁻⁴中 与的结果定性比较, 左图为等压情况下改变体积, 即减小密度



热流分布:



z 方向长度的影响:



[4]结果讨论与分析

1.误差来源

对于 NEMD 模拟，从曲线的线性可明显发现温度梯度的值偏差较大，一方面是由于热源的影响，在抽样(片层选取)不够充分时取到一些特殊粒子会造成一定的突变，同时，由于线性区域的选取目前是靠肉眼拼感觉挑选的，则进一步加深了结果的不确定性。

对于 EMD 模拟，从结果上看 κ^* 的涨落很大，故要进行多次模拟来获得较准确的值，单次测量随机性过大。在计算资源允许的情况下使用 Green-Kubo 关系获得的结果应该会很准。

总之，不同方法的误差受随机因素影响，其结果准确率相近。

2.温度分布的统计

可以通过多增加切片，多减少输出步长，增加粒子数目，再通过选取特定时间空间段进行平均，来增加数据的准确性。

本次模拟通过两种方法计算热流，由于使用 dQ/dt 计算时线性较好，故不用直接计算 j_z 的方法。从图中可得， j_z 的平均值基本稳定。

3.参数的影响

模拟中不同参数的选取对结果会产生不同的影响，以下做简要分析：

- 交换间隔：过小会影响平衡的建立，会使得高温，低温区各自保持较高/较低温度，而温度梯度本身即是一个误差较大的量，因而 dt 不易选取过小；同理，过大则会影响收敛时间。
- 热源宽度：过大则平衡不易建立，过小则传热过慢。
- 密度：由模拟结果可知，密度(m/V)与热传导系数正相关。由 Green-Kubo 公式可知体积与 κ 呈反比。
- 温度：由模拟结果可知，温度与热传导系数反相关。我们知道固体热熔在极低温下应当趋近于 0，高温下与温度呈倒数关系，故在此温度选取相对适中(简化单位 0.1 约 12K 左右)

由于密度，温度与气体的状态有关，故要尽量避开临界点及极低温情况，以免产生与事实不符的结果。

- 长度：根据本次模拟结果，热传导方向长度同热传导系数呈反相关，与课件部分不符，原因不清楚，若非计算错误的话猜测是模拟没有收敛。
- 粒子数：粒子数越多，则空间温度分布越均匀，但对会增大计算量。文献⁵中的结果是，粒子数越多，热导率减少，大致满足 $\kappa \propto N^{-0.5}$
- 范德瓦尔斯半径：目前没相出什么影响。。。

4.参考模型

对于气体模型，可以通过如下公式进行近似⁵：

$$\lambda^*_{\infty} = \lambda^* (1 + \alpha N^{-0.5})$$

其中有

$$\alpha = AT^* + B/\rho^*$$

[5]参考文献

1. Volz, Sebastian, et al. "Transient Fourier-law deviation by molecular dynamics in solid argon." *Physical review B* 54.1 (1996): 340.
2. Evans, Denis J. "Thermal conductivity of the Lennard-Jones fluid." *Physical Review A* 34.2 (1986): 1449.
3. Kaburaki, Hideo, Ju Li, and Sidney Yip. "Thermal conductivity of solid argon by classical molecular dynamics." *MRS Proceedings*. Vol. 538. Cambridge University Press, 1998.
4. Tretiakov, Konstantin V., and Sandro Scandolo. "Thermal conductivity of solid argon from molecular dynamics simulations." *The Journal of chemical physics* 120.8 (2004): 3765-3769.
5. Bugel, Mathilde, and Guillaume Galliero. "Thermal conductivity of the Lennard-Jones fluid: An empirical correlation." *Chemical Physics* 352.1 (2008): 249-257.
6. Tretiakov, Konstantin V., and Sandro Scandolo. "Thermal conductivity of solid argon from molecular dynamics simulations." *The Journal of chemical physics* 120.8 (2004): 3765-3769.
7. Kaburaki, Hideo, Ju Li, and Sidney Yip. "Thermal conductivity of solid argon by classical molecular dynamics." *MRS Proceedings*. Vol. 538. Cambridge University Press, 1998.