

固体氩的热传导模拟计算

顾慧珺 12307110383

【摘要】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及物理因素对热导计算的影响

【关键词】热导率；Thermostat 方法；Muller Plathe 方法；Green Kubo 方法

引言

物质中存在温差时热能会自发地从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。如果热输运过程中不伴随着宏观质量或辐射流动，则称为热传导。热导率这个物理量被用来描述不同物质热传导的能力，对于工程和热物性的相关研究有着重要意义。

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 即是热导率。固体可以通过电子运动导热也可以通过格波的传播导热。绝缘体和一般半导体中主要靠晶格导热。

本实验研究固体氩的热导率，仅考虑晶格的热导。

实验原理

一，Green Kubo 方法

Green Kubo 方法是在平衡态求热导率。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：

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

模拟步骤如下：（1）建立模型：构造一个面心立方模拟体系，用 Lennard-Jones 势来描述。（2）采用 NVT 系综（使用 Nose-Hoover 热浴），使体系达到设定温度。（3）去掉热浴，使体系处于 NVE 系综，计算热流及其自关联函数，得到热导率。

二，Muller Plathe 方法

该方法是沿热传导方向相距较远的两处分别设立高温与低温区。为保持其温差，需要每隔一段时间，找出高温区域能量最低的粒子与低温区域能量最高的粒子并交换其动量。达到稳态后，高温区与低温区之间会有一个温度缓变区。通过热源做功功率 P 与缓变区域的横截面积 S 来计算热流密度： $J = \frac{P}{2S}$ ，并通过缓变区温度变化的线性部分来计算温度梯度：

$$\nabla T = \frac{dT}{dz}$$
，最后通过傅里叶定律求出热导率： $\kappa = \left| \frac{J}{\nabla T} \right|$ 。

模拟步骤如下：（1）建立模型。（2）采用 NVT 系综（使用 Nose-Hoover 热浴），使体系达到设定温度。（3）去掉热浴，使体系处于 NVE 系综，交换高温区能量最低粒子与低温区能量最高粒子的动量，使得系统达到平衡。（4）重复交换过程，统计相应模拟结果，计算热导率。

三，Thermostat 方法

这是一种直观的直接控温法。在模拟的体系选取两个区域分别作为高温区和低温区，用郎之万热浴对其控温，以建立稳定的热流，用傅里叶定律求热导率： $\kappa = \left| \frac{J}{VT} \right|$ 。

模拟步骤如下：1，建立模型。2，采用 NVT 系综（使用 Nose-Hoover 热浴），使体系达到设定温度。3，使体系处于 NVE 系综，选取高温区与低温区，分别施加热浴，使体系达到平衡。4，继续进行热浴，统计相应模拟结果，计算热导率。

实验结果

一，使用软件

分子动力学模拟：LAMMPS

数学作图：Origin 8

二，Green Kubo 方法

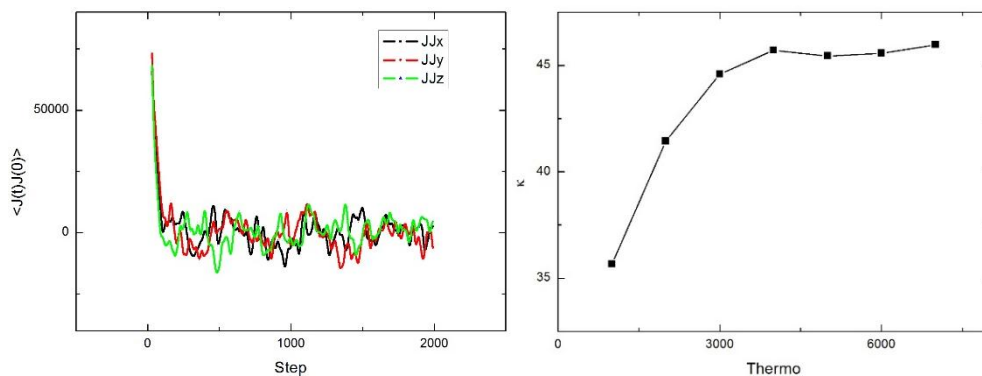
1，选择合适的模拟参数

（1）原子数密度与温度

因为液体、气体中会存在热对流且其导热机制与固体有所不同，模拟时要保证设定条件下的氩是固体状态。

（2）积分长度

模拟条件设置为：温度 $T=119.8$ K，晶格常数 $a=5.09$ Angstroms，体系尺寸为 $10a \times 10a \times 10a$ 。热流自关联函数随模拟时间（步数）的变化关系如下：

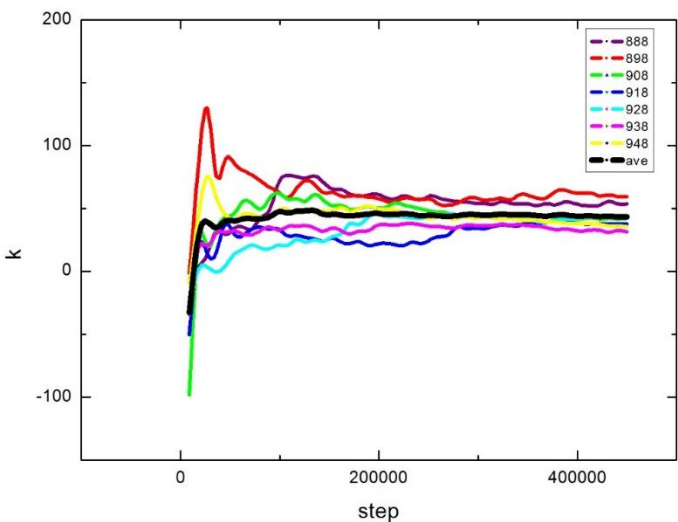


【图 1】热流自关联函数随模拟时间的变化（LJ 制） 【图 2】热导率随积分间隔的变化（LJ 制）

由图 1 可以看出，热流自关联函数很快衰减并趋于零。而实际上随着时间增加，关联函数并不是等于零，而是在零附近上下振动，因此需要将积分长度取得稍微大一些，以减小拖尾部分的影响。但如果积分长度取得太大，会大大增加总共模拟的步数，使得模拟过程很耗时间。由图 2 可以看出，该模拟条件下积分长度取 4000 步以上，求出的热导率基本不变。之后改变实验条件，比如减小温度、增加密度，关联函数收敛速度会变慢，这时便需要适当增加积分长度。

(3) 随机数种子

模拟条件设置为：温度 $T=119.8\text{ K}$ ，晶格常数 $a=5.09\text{ Angstroms}$ ，体系尺寸为 $10a \times 10a \times 10a$ 。选取七个不同的随机数种子进行模拟，统计热导率随模拟步数的变化，并求其平均值，作图如下：

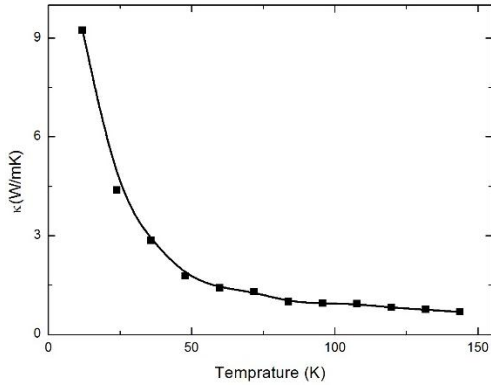


【图 3】不同随机数种子下热导率随模拟时间的变化（LJ 制）

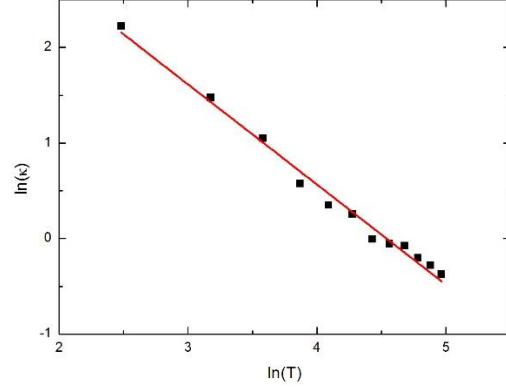
由图 3 可以看出，选择不同的随机数种子，会使得 κ 的计算结果有所不同，随着步数的增加，结果逐渐趋于一致。但它们趋于一致的过程很缓慢，在 NVE 系综 400000 步时，计算结果的不确定度仍有平均值的 9%。这是由于计算自关联函数需要引入初态 $J(0)$ ，而不同的随机数种子会导致初态不同，进而导致模拟时间不够长时得到的热导率结果不同。为了节省模拟时间并减小计算热导率的偶然误差，需要取不同的随机数种子分别计算来求平均值。

2，热导率与温度的关系

模拟条件设置为：晶格常数 $a=5.09\text{ Angstroms}$ ，体系尺寸为 $10a \times 10a \times 10a$ ，改变体系温度，每一个温度下分别取七个随机数种子进行模拟，并对得到的热导率求平均值。



【图 4】热导率随温度的变化（SI 制）



【图 5】 $\ln \kappa$ 与 $\ln T$ 线性拟合示意图（SI 制）

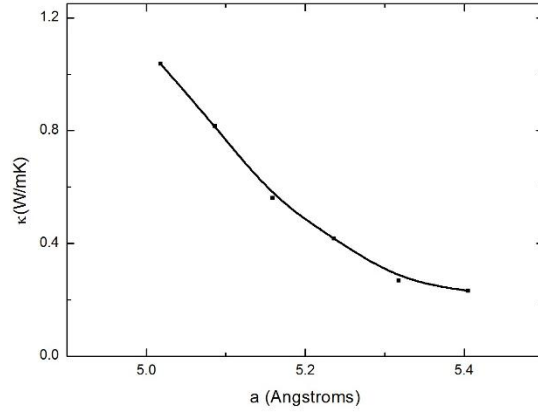
由图 4 可以看出随着温度的升高，热导率降低，且近似成反比关系。于是对 $\ln(\kappa)$ 与 $\ln(T)$ 进行线性拟合，如图（5），相关系数 $r^2 = 0.98806$ ，表明线性关系良好。斜率为 (-1.04 ± 0.03) ，与我们的期待值 -1 相差 4%，非常接近。由此判断，在误差允许的范围内容固氩的热导率与温度呈反比关系。

理想气体通过分子之间的碰撞交换能量进行热传导，我们可以用理想气体来类比声子，把晶格热传导看作是声子扩散运动的结果。理想气体热导率公式为： $\kappa = \frac{1}{3}c_v\lambda v$ ，我们用它来计算晶格热导率，其中 λ 为声子的平均自由程， v 可以用固体中的声速简单估计。声子服从玻色分布 $n = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$ ，温度较高时， $n \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega}$ ，声子密度随温度升高而线性地增大。而密度越大碰撞的概率越大，平均自由程减小，此时平均自由程应该与温度成反比。而温度较高时热容近似为常数，则此时热导率与温度呈反比关系。

低温时的情况比较复杂，因为热容随温度降低而减小，平均自由程又随着温度降低而迅速增加，热导率与温度的关系不再是简单的反比关系。实际固体中，低温下声子之间的相互作用很弱，其平均自由程主要由其他散射决定，比如声子与杂质、边界的碰撞。但是模拟体系没有杂质与边界对声子的散射，只存在声子之间的相互作用，便可以由声子密度来估计其平均自由程。低温下 $n \propto e^{-\hbar\omega/k_B T}$ ，能发生 U 过程的声子数目急剧减少，平均自由程趋于无限大： $\lambda \propto e^{\hbar\omega/k_B T}$ 。而此时热容变化的速度较为缓慢，因此热导率主要由平均自由程的变化规律决定，是随温度减小而迅速增大的。

3. 热导率与晶格常数的关系

模拟条件设置为：温度 $T=119.8$ K，体系尺寸为 $10a \times 10a \times 10a$ ，改变晶格常数 a ，每组数据均取七个随机数种子进行模拟，求平均值。

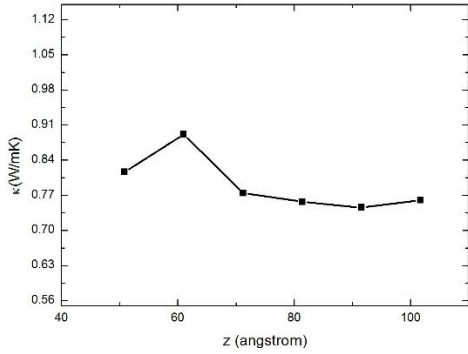


【图 6】热导率与晶格常数的关系（SI 制）

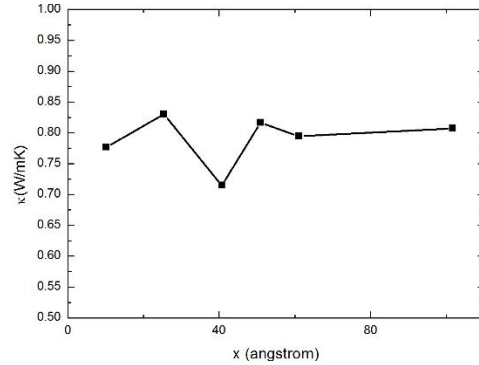
由图 6 可以看出，随着晶格常数增大，体系热导率明显降低。因为晶格常数减小意味着原子间距离减小，导致布里渊区尺寸增大，发生 U 过程则需要波长更短的声子参与，对于声学波而言所需的能量就更大。同时，压强增大会导致声子谱的带隙增大，高能量的声子会更加难以激发。这样会导致 U 过程更难发生，声子平均自由程增大，最终导致热导率增大。也可以更直观地考虑，加压后原子在平衡位置附近的振动幅度更小，非简谐效应更弱，即声子之间的相互作用减弱，平均自由程增大，于是导致热导率增大。

4. 热导率与体系尺寸的关系

模拟条件设置为：温度 $T=119.8$ K，晶格常数 $a=5.09$ Angstroms。先保持 $x=y=10a$ 不变，改变 z 的长度；再保持 $z=10a$ 不变，改变 x 、 y （ $x=y$ ）的长度，观察热导率的变化



【图 7】热导率与 z 方向长度的关系（SI 制）



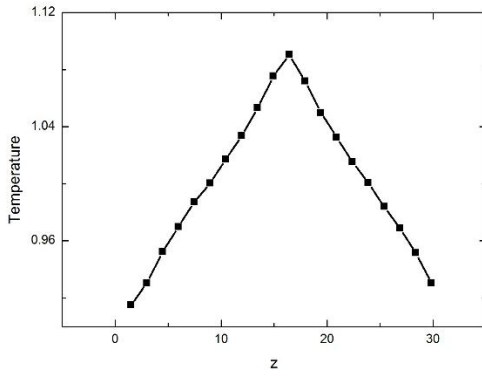
【图 8】热导率与 x 、 y 方向长度的关系（SI 制）

改变体系尺寸，得到的热导率的值并没有明显的变化规律。Green Kubo 方法的模拟体系在三个方向上都是周期性边界条件，受体系尺寸的影响很小。

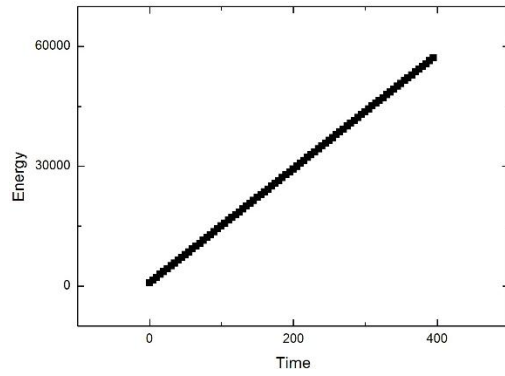
三，Muller Plathe 方法

1. 计算热导率

模拟条件设置为：温度 $T=119.8$ K，晶格常数 $a=5.09$ Angstroms，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 9】温度沿 z 方向的分布图 (LJ 制)



【图 10】冷热区粒子交换的总能量与时间的关系

体系在 NVE 系综达到稳定状态后:

(1) 统计沿 z 方向的温度分布, 对多次统计数据求平均值后得到图 9。线性拟合后得到温度梯度 $|\nabla T| = 0.0116 \pm 0.0009$ 。

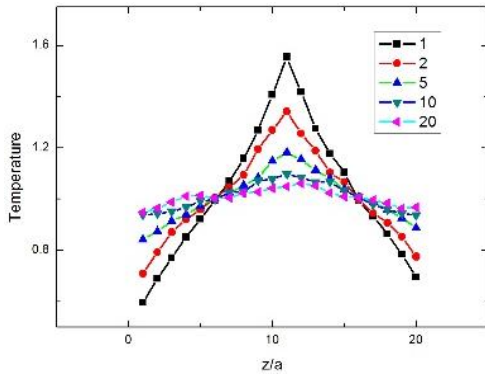
(2) 统计冷热区交换的能量, 得到功率 $P = \frac{dE}{dt} = 142.9 \pm 0.02$ 。由此求出能流密度 $J = \frac{P}{2S} = 0.32020 \pm 0.00004$ 。

(3) 最终得出热导率 $\kappa = \frac{J}{|\nabla T|} = 28 \pm 2$ 。SI 单位制下, 热导率为:

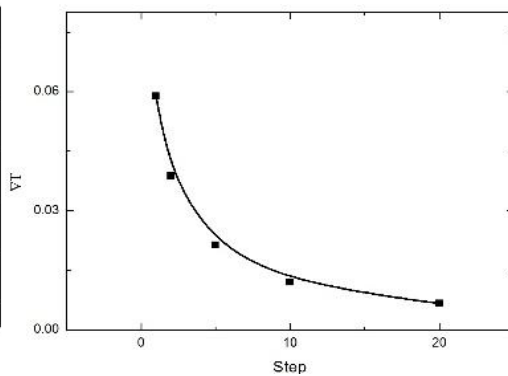
$$\kappa = (0.53 \pm 0.04) \text{ W/mK}$$

2, 粒子交换动量的时间间隔对结果的影响

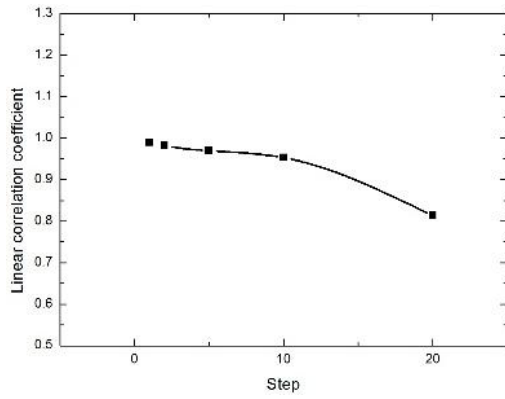
模拟条件设置为: 温度 $T=119.8 \text{ K}$, 晶格常数 $a=5.09 \text{ Angstroms}$, 体系尺寸为 $10a \times 10a \times 20a$ 。改变交换一次粒子动量所间隔的步数, 模拟所得的各个物理量变化如下图:



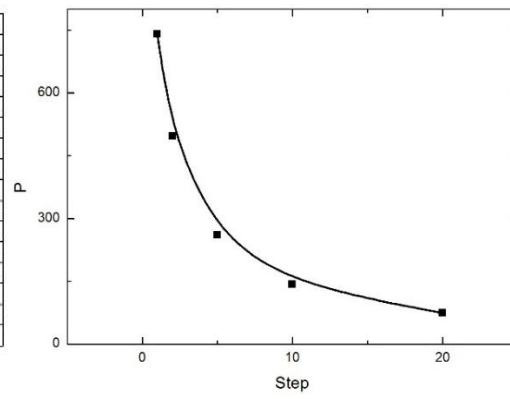
【图 11】不同交换间隔下的温度分布图 (LJ 制)



【图 12】温度梯度与交换间隔的关系 (LJ 制)



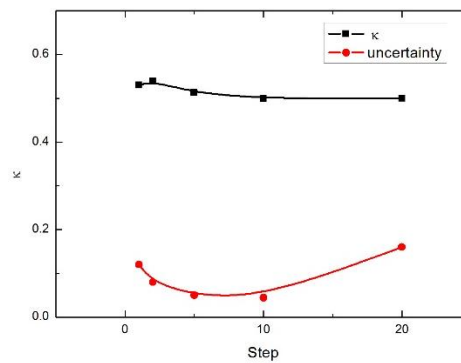
【图 13】温度分布的线性相关系数



【图 14】冷（热）区输入（出）功率

与交换间隔的关系

与交换间隔的关系（LJ 制）

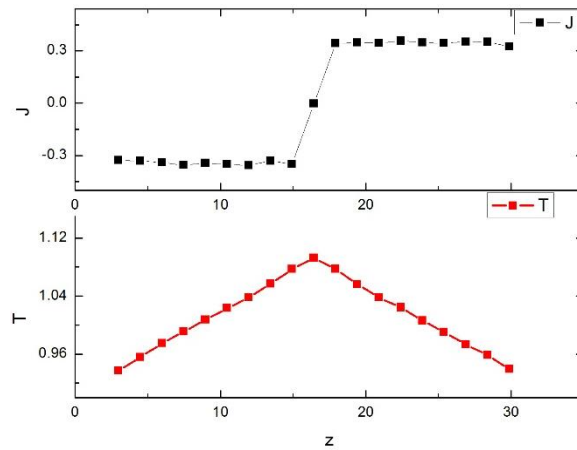


【图 15】热导率及其不确定度与交换间隔的关系（SI 制）

随着交换间隔步数的增加，意味着单位时间内冷热区交换的能量减小，温差减小，导致模拟体系的温度梯度减小（如图 12），温度分布的线性变差（如图 13）。而如果交换间隔取得太小，单位时间内流过模拟体系的能量较大（如图 14），导致体系的稳定性较差，有可能破坏傅里叶定律所描述的热流密度与温度梯度之间的线性规律。对于不同的模拟体系，有其最适宜的交换间隔。我们可以求出不同交换间隔下的热导率及其不确定度，找出热导率处于平均值且不确定度较小时对应的交换间隔，以此作为体系适宜的交换间隔。如图 15，当前模拟条件下，取 Step 为 5 到 10 之间较为合适。

3，验证连续性方程

模拟条件设置为：温度 $T=119.8 \text{ K}$ ，晶格常数 $a=5.09 \text{ Angstroms}$ ，体系尺寸为 $10a \times 10a \times 20a$ 。



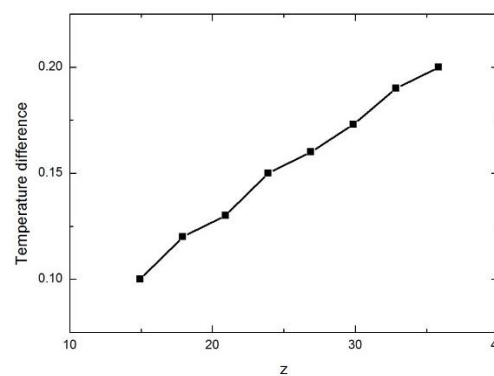
【图 16】沿 z 方向的温度与热流密度分布

模拟体系在 NVE 系综达到稳定状态之后，多次测量沿 z 方向的热流密度分布与温度分布并取平均，作图 16。其中，计算热流密度的公式为： $\vec{J} = \frac{1}{V} \frac{d}{dt} \sum_i e_i \vec{r}_i = \frac{1}{V} [\sum_i e_i \vec{v}_i - S_i \vec{v}_i]$ 。其中 e_i 是单个原子的总能量， \vec{v}_i 是原子速度， S_i 是应力张量。可以看出沿 z 方向热流分布是均匀的，LJ 单位下其平均值分别为：-0.33, 0.34。而之前用冷热区交换的能量算出的热流大小为 0.32。在误差允许的范围内，沿 z 方向每个横截面的热流密度大小均相等且等于热源输出的热流密度。

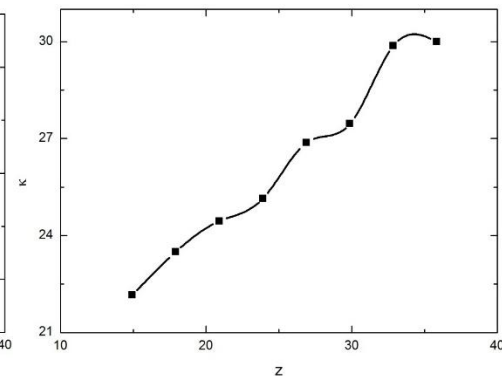
4. 体系尺寸对热导率的影响

(1) 改变 z

模拟条件设置为：温度 $T=119.8$ K，晶格常数 $a=5.09$ Angstroms，体系尺寸为 $x=y=10a$ ，改变 z 的长度



【图 17】温差与 z 长度的关系 (LJ 制)

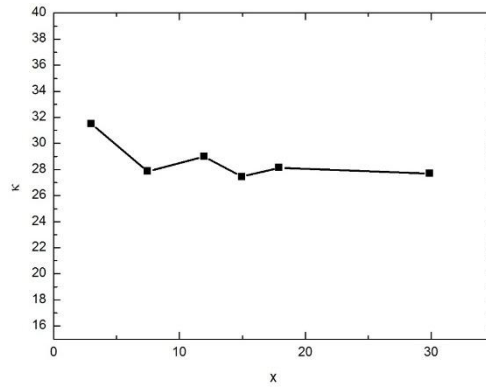


【图 18】热导率与 z 长度的关系 (LJ 制)

随着 z 方向长度增加，温差增大，计算得到的热导率也增大。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。

(2) 改变 x, y

模拟条件设置为：温度 $T=119.8$ K，晶格常数 $a=5.09$ Angstroms，保持 $z=20a$ ，改变 x 、 y 的长度同时保持 $x=y$ 。



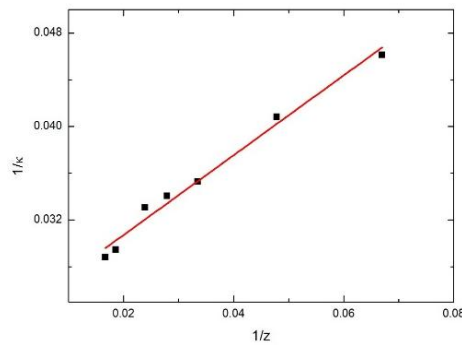
【图 19】热导率与 $x(y)$ 长度的关系 (LJ 制)

增大 x 、 y ，计算得到的热导率并无明显变化规律。这是因为 x 、 y 方向上采用周期性边界条件，对声子的散射可以忽略，不影响其平均自由程。

(3) 拟合得到无穷大体系热导率

模拟条件设置为：温度 $T=119.8$ K，晶格常数 $a=5.09$ Angstroms，保持 $z = 2x = 2y$ 的比例关系不变，改变体系尺寸，分别计算对应的热导率。

体系尺寸越大，求出的热导率也越大。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，进行线性拟合可以得出无穷大体系的热导率。



【图 20】 $1/\kappa$ 与 $1/z$ 线性拟合示意图

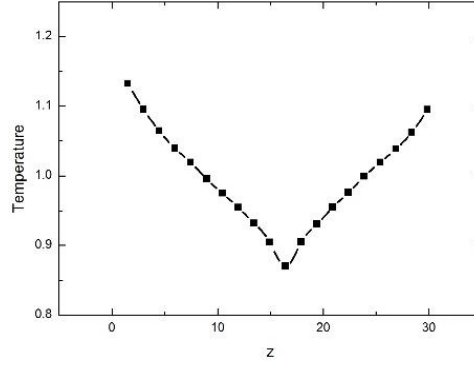
拟合得到 $\frac{1}{\kappa_{\infty}} = 0.0239 \pm 0.0007$ ，即是 $\kappa_{\infty} = 41.9 \pm 1.2$ 。SI 单位制下， $\kappa_{\infty} = (0.79 \pm 0.02)$ W/mK。而 Green Kubo 得出的结果为 $\kappa = (0.81 \pm 0.07)$ W/mK，在不确定度允许的范围内二者结果是一致的。

四，Thermostat 方法

1，计算热导率

模拟条件设置为：温度 $T=119.8$ K，晶格常数 $a=5.09$ Angstroms，体系尺寸为 $10a \times$

10a × 20a



【图 21】温度沿 z 方向分布图 (LJ 制)

体系在 NVE 系综达到稳定状态后：

(1) 统计沿 z 方向的温度分布，对多次统计数据求平均后得到图 21。线性拟合后得到温度梯度 $|\nabla T| = 0.0172 \pm 0.0006$ 。

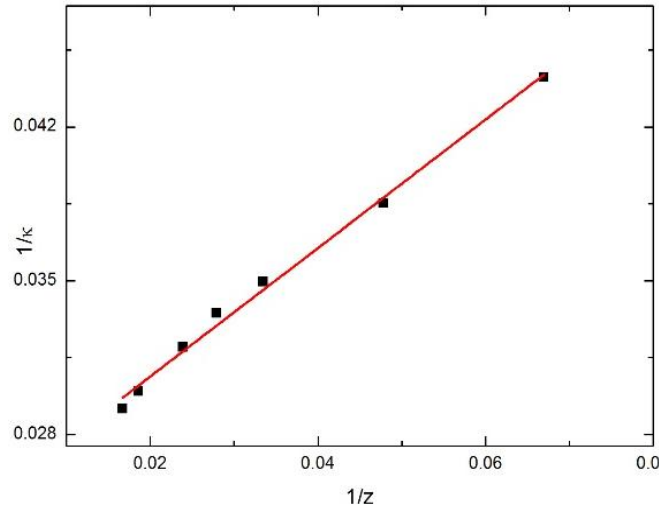
(2) 由热区输出的能量（或冷区输入的能量）来计算热流： $J = \frac{dE}{dt} \times \frac{1}{2S} = 0.4553 \pm 0.0004$ 。

(3) 最终得出热导率 $\kappa = \frac{J}{|\nabla T|} = 26.9 \pm 0.5$ 。SI 单位制下，热导率为： $\kappa = (0.506 \pm 0.017) \text{W/mK}$ 。

可以看出，同样的温度、密度、尺寸条件下，该方法与 Muller Plathe 得到的结果很接近，但明显小于 Green Kubo 方法得到的结果。这是由于 Thermostat 与 Muller Plathe 方法都存在声子在模拟体系 z 方向边界散射的问题，会减小其平均自由程，使得计算得到的热导率偏小。因此需要改变体系尺寸多次模拟，拟合得出无限大体系的热导率。

2. 拟合得到无限大体系热导率

模拟条件设置为：温度 $T=119.8 \text{ K}$ ，晶格常数 $a=5.09 \text{ Angstroms}$ ，保持 $z = 2x = 2y$ 的比例关系不变，改变体系尺寸，计算对应的热导率。



【图 22】 $1/\kappa$ 与 $1/z$ 线性拟合示意图

根据公式 $\frac{1}{\kappa} = \frac{1}{\kappa_{\infty}} + \frac{a}{z}$ ，拟合得到 $\frac{1}{\kappa_{\infty}} = 0.0248 \pm 0.0004$ ，即是 $\kappa_{\infty} = 40.3 \pm 0.7$ 。SI 单位制下， $\kappa_{\infty} = (0.758 \pm 0.013) \text{ W/mK}$ 。而 Green Kubo 得出的结果为 $\kappa = (0.81 \pm 0.07) \text{ W/mK}$ ，在误差允许的范围内二者结果是一致的。

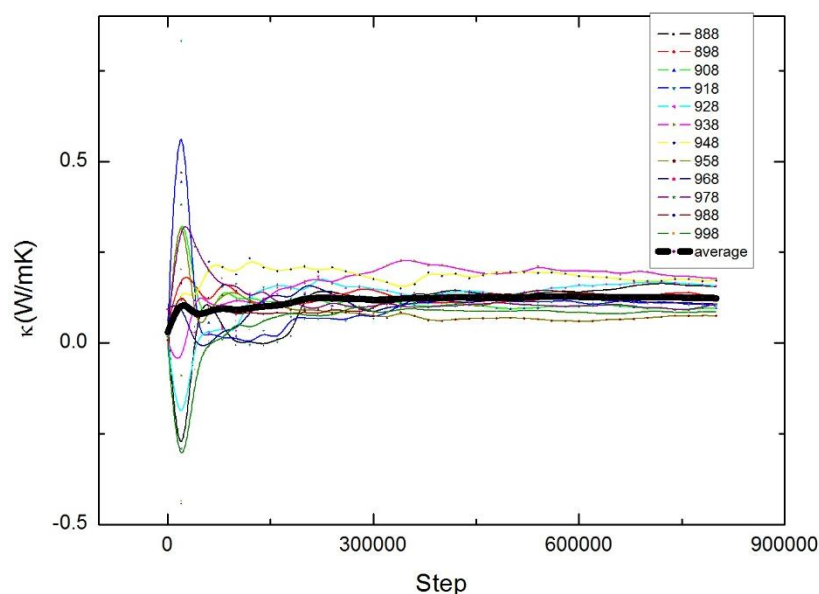
五，三种方法的比较

Green Kubo 方法的优点在于它可以在平衡态下求解，不用考虑建立合适的温度梯度，受体系尺寸的影响很小，在小体系下也能得到较为精确的结果。但是计算热流自关联函数需要引入初态 $J(0)$ ，由于随机数种子的选取会导致初态不同，如果模拟的时间不够长，则会带来较大的偶然误差。因此需要增大模拟时间并多次求平均值以消除偶然误差。

Muller Plathe 方法的优点在于可以很精确地计算热流：通过求冷热区粒子交换的能量来求体系流过的热流。但是没有 Thermostat 方法直观，而且要注意选择合适的交换频率，以保证体系温度均匀变化，并降低计算结果的不确定度。Muller Plathe 与 Thermostat 方法都需要考虑体系 z 方向边界的影响，计算得到的热导率比 Green Kubo 方法得到的偏小。而且如果体系太小，声子未经过充分散射便到达边界，温度分布没有明显的傅里叶区域，将会对计算温度梯度带来困难。模拟时应避免这种情况，把体系尺寸取得大一些。

六，标准值的计算

查阅文献得知，LJ 单位下，温度 $T=0.73$ ，密度 $\rho=0.8442$ ，用 108 个原子进行模拟，结果为 $(0.124 \pm 0.009) \text{ W/mK}$ 。为了重复这个结果，在同样的模拟条件下，用 Green Kubo 方法取 12 个不同的随机数种子进行模拟，并求其平均值，结果如图 23。



【图 23】不同随机数种子下热导率随模拟时间的变化

最终求出热导率的平均值为 0.124 W/mK，与文献中的数据相符。

实验结论

本实验使用 LAMMPS 软件模拟计算固体氙的热导率。在温度 $T=119.8\text{ K}$ ，晶格常数 $a=5.09\text{ Angstroms}$ 的条件下，用 Green Kubo 方法得到热导率为 $(0.81 \pm 0.07)\text{ W/mK}$ ，用 Muller Plathe 方法得到热导率为 $(0.79 \pm 0.02)\text{ W/mK}$ ，用 Thermostat 方法得到热导率为 $(0.758 \pm 0.013)\text{ W/mK}$ 。并且探究了模拟参数的设置对结果的影响，讨论了热导率与温度、压强等物理量的关系。

参考资料：

【1】固体物理学[M]，黄昆，高等教育出版社，1988

【2】Müller-Plathe F. A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermalconductivity[J]. The Journal of chemical physics, 1997, 106(14): 6082-6085