分子动力学模拟计算Ar的热导率

王潇，复旦大学物理学系

**摘 要：**热导率是研究材料传热能力的重要物理量，不同材料的热导率一般需要通过实验进行测定。而通过分子动力学的方法也可以利用计算机模拟实验来测定某种材料的热导率。当今常用的模拟计算热导率的算法有Muller-Plathe、Green-Kubo等算法。本实验采用Muller-Plathe算法对Ar的热导率进行模拟计算，并研究了体系长度和温度对于热导率的影响。

**关键词：**分子动力学 Ar Muller-Plathe 热导率 连续性方程

1. 模拟实验目的
2. 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。
3. 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。
4. 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）。
5. 体会计算机模拟实验与真实物理实验的异同。
6. 模拟实验原理
7. 热传导

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比较低。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。

1. 热导率

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“热导率”。热传导的原因是温度不均匀，可用温度梯度描述，热传导的快慢可用热流密度，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：

其中比例常数就是热导率。

1. Muller-Plathe方法

Muller-Plathe方法是当前用分子动力学模拟热传导过程较为常见的方法之一，也是本实验采用的方法。该方法的主要思想是在沿热传导方向相距较远的两处分别设立高温区与低温区，每隔一段时间找出高温区能量最低的粒子（能量）和低温区能量最高的粒子（能量），交换它们的动量（可以交换多对），从而使高温区能量增加，低温区能量减少，同时保持整个体系的能量和动量不变。

这相当模拟了一台热机，持续对两个区域做功，一定时间后系统达到稳态。在高温区和低温区之间形成一个温度缓变区（单原子体系温度用**计算），在缓变区温度呈线性变化，我们可以计算线性部分的斜率来求出温度梯度**

由于输入功率将通过两边的界面以热流形式流出，利用连续性方程

由于对称性，只考虑z方向的两个平面，可以得到热流

**其中为热源做功的平均功率，为横截面积。**

**从而得出热导率。**

1. 验证连续性方程

通过验证(3)式我们可以验证所得热导率的正确性，通过下式计算热流密度分布

**其中为原子位置，为原子总能量。通过比较(3)(5)两式结果可验证连续性方程。**

1. 体系大小对热导率的影响

由于我们模拟的体系太小，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

其中为斜率，为体系无穷大时的热导率。通过此式可以拟合得出更加准确的热导率。

1. 模拟实验条件
2. LINUX操作系统下LAMMPS分子动力学模拟软件包
3. 辅助作图软件OriginPro 9.1
4. 模拟步骤
5. 建立模型，设定模拟环境
6. 根据所模拟的物质(Ar)在LAMMPS输入文件中设定相关参数，包括：
7. 采用的单位制(units lj)
8. 晶格类型及信息(lattice fcc)
9. 模拟原子质量(mass)
10. 体系相互作用势类型(Lennard-Jones势:pair-style lj/cut)
11. 作用势相关参数(pair-coeff)
12. 根据模拟实验需要在输入文件设定模拟环境相关参数，包括：
13. 模拟体系尺寸(region)
14. 原子近邻列表更新速度(neigh-modify)
15. 建立初始平衡体系

采用NVT系综，将系统加热到85K，去掉热浴，使系统处于NVE系综。系统经过一段时间演化将趋于平衡。

1. 建立稳态过程

在平衡态基础之上，运用Muller-Plathe方法进一步对体系进行模拟，持续测量温度分布，直到达到稳态。

1. 计算热导率

由温度分布获得温度梯度，利用(4)(5)计算热流，根据傅里叶定律计算热导率。

1. 研究体系长度对热导率的影响

在其他条件不变的情况下，改变体系长度Lz进行模拟，计算不同长度时Ar的热导率，根据(6)拟合得出无穷大体系的热导率。

1. 研究温度对热导率的影响
2. 在其他条件不变的情况下，改变热浴的温度，计算不同温度下Ar的热导率。
3. 模拟结果及分析
4. 建立平衡体系

对体系采用NVT系综，保持在85K模拟50000步，作出总能量-步数关系图：

从右图中可以看出经过C:\Users\Michael\AppData\Local\Microsoft\Windows\INetCache\Content.Word\TE-STEP.EMF50000步的模拟，能量基本趋于平衡，可以判断体系达到平衡。因而在后续实验中，建立平衡体系的模拟步数统一为50000步。

1. 参照体系模拟（fcc 0.6, 温度85K，大小，模拟步数100W）

将的体系的Z轴等分为40份，每50步交换一次高温区能量最低的粒子和低温区能量最高的粒子。进行100W步模拟之后，对最后20W步每一层温度进行平均，作出温度-层序号的关系图（左），取1~14层的温度作温度-层序号关系图（右）：



从上面两图可以看出除了高温区温度明显高于围外，高温区两侧温度基本向两侧线性递减（左图由于纵坐标尺度问题看得不明显，右图能够明显地看出）。

对右图进行线性拟合，得，线性良好；斜率。

由于右图横坐标为层序号，要得到**还需要除以一个比例系数，故。**

此外，我们需要通过**计算**热流，**作出交换能量与模拟步数的关系图并拟合：**

拟合得到，线性良好。，考虑到每步对应lj单位的0.005，计算P、j：



由上面已经得出的各物理量，我们可以通过傅里叶定律计算出这个体系的热导率：

**再乘一个LJ单位到SI单位的换算系数，可以得到SI单位下这个体系的热导率：**

1. 验证连续性方程

根据**作出上述参照体系的热流分布图像：**



在高温与低温区之间，热流在某一数值附近波动，对这两段热流的绝对值取平均得

发现这一数值与上一部分通过交换能量的时间平均计算得到的热流相差较大，具体分析见后。

1. 长度对热导率的影响

保持除了体系尺寸Lz之外的参数与参照体系一致，改变Lz，用1中方法计算，将与的关系列于下表中：

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
|  | 0.1 | 0.05 | 0.0333 | 0.025 | 0.02 | 0.0167 | 0.0142 | 0.0125 |
|  | 0.2437 | 0.1153 | 0.1299 | 0.2140 | 0.1479 | 0.2691 | 0.2205 | 0.1427 |
|  | 0.0178 | 0.0061 | 0.0061 | 0.0169 | 0.0088 | 0.0168 | 0.0093 | 0.0098 |
|  | 13.691 | 18.995 | 21.299 | 12.662 | 16.812 | 16.020 | 23.708 | 14.564 |
|  | 0.0730 | 0.0526 | 0.0470 | 0.0790 | 0.0595 | 0.0624 | 0.0422 | 0.0687 |

根据，对进行拟合，得到截距，从而可以推断出

1. 温度对热导率的影响

保持除了平衡态温度T之外的参数与参照体系一致，改变T，用1中方法计算，将与的关系列于下表中：

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 0.68 | 0.69 | 0.70 | 0.71 | 0.72 | 0.73 | 0.74 |
|  | 0.0722 | 0.1024 | 0.1151 | 0.1287 | 0.1416 | 0.1550 | 0.1803 |
|  | 0.0040 | 0.0040 | 0.0041 | 0.0043 | 0.0040 | 0.0040 | 0.0040 |
|  | 17.908 | 25.606 | 28.072 | 29.943 | 35.391 | 38.761 | 45.079 |

从表中数据可以看出，热导率随着体系平衡态温度的升高而升高，但是这个规律很有可能并不可靠，原因见分析讨论。

1. 分析讨论

**在计算时，我发现稳态时温度分布图与常见的晶体Muller-Plathe方法的温度分布图有差异，一个是高温区温度特别高，另一个是找不到明显的低温区，并且两侧线性递减的部分斜率非常小。联系之后验证连续性方程时两种方法计算热流之间的差异以及热流较为明显的波动（在模拟步数和平均步数都很大的情况下这种现象是不正常的），我初步断定原因在于，由于经过热浴后体系平衡态温度设定在85K，非常接近Ar的熔点，尽管在交换粒子的过程中采用了NVE系综，但由于高温区温度过高，有可能在高温区附近发生相变，变为液态，导致体系的热输运方式可能不只有热传导，还可能包括对流。这一点可以从每一层粒子数的统计初见端倪，因为对最后20W步粒子分布作平均后发现高温区附近区域粒子数明低于其他区域，有可能是相变导致了粒子的流动。当然要进一步验证这个想法，我们需要用均方位移等统计量来仔细研究。如果确实发生了相变的话，那我们计算得到的热导率大于标准值（约0.125W/mK）就容易理解了，因为粒子的流动能够使热更快地进行输运。而在研究平衡态温度对于热导率的影响时出现热导率与温度正相关的现象，也很有可能是以为温度升高导致相变程度更明显，从而使热导率增大。为了避免相变的发生，我们在以后的实验中应该注意参数的设定。**

1. 实验结论
2. 本次模拟实验条件下测得Ar的热导率为0.357W/mK
3. 本次模拟实验条件下Ar的热导率随温度升高而升高（有待进一步研究）