

文章编号: 0258-7025(2006)Supplement-0320-04

伦纳德-琼斯薄膜材料导热系数的分子动力学研究

夏志林^{1,2}, 邵建达¹, 范正修¹

(¹中国科学院上海光学精密机械研究所光学薄膜中心, 上海 201800)
²中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要 提出从微观的角度,借助计算机工具,将薄膜破坏发展的细节展现出来的分子动力学研究的思想。使得实验上难以观察的现象变得形象而便于理解。应用分子动力学理论,使用伦纳德-琼斯势函数,采用预-校正积分法和虚拟外力约束标定方法,模拟薄膜体系的传热系数受体系的密度、温度的影响,同时结合体系粒子的径向分布函数和长程分布函数分析了相应的系统结构特性。另外,采用不同的模拟尺寸获得了低维材料所特有的“高温尺寸效应”。结果显示,导热系数随密度的增加变大,随温度的上升而变大。这些数据现有测量手段是难以得到的,这类模拟可以为研究提供一些参考数据。

关键词 薄膜; 损伤; 导热系数; 分子动力学

中图分类号 O484 文献标识码 A

Study of Thermal Conductivity of Lennard-Jones Materials by Molecular Dynamic Method

XIA Zhi-lin^{1,2}, SHAO Jian-da¹, FAN Zheng-xiu¹

(¹ Shanghai Institution of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)
² Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract Method of molecular dynamics has been proposed which exhibits the development of films damage from micro angle in virtue of computer in detail. It can make the development of damage more visualized which cannot be observed in experiment. With Lennard-Jones potential function, pre-correct integrates method and dummy-force-restrict-demarcate method are used. The effect of the density and temperature of the films on the thermal conductivity is simulated. With the radial distribution function and long distance distribution function, the structure characteristics of system have been analyzed. Besides, the high-temperature-size-effect has been studied by using different simulating sizes. The results show that the thermal conductivity increases when density or temperature increases which cannot be obtained from experimental methods. This kind of simulation can provide some useful data for research.

Key words thin films; breakdown; thermal conductivity; molecular dynamics

1 引言

光学薄膜是激光器件中不可缺少的部分,它的质量直接影响到激光器性能和功率的提高。近年来,高功率、高强度激光的快速发展,对激光薄膜的抗损伤性能要求越来越高。目前普遍的研究薄膜激光损伤的思路,是由激光作用下薄膜内部的电场分布得到温度场分布,再根据几种常用的模型:雪崩电离、多光子吸收、杂质模型^[1~3]和节瘤模型等预测薄膜的损伤阈值。这些模型在薄膜激光损伤研究的发展中取得过辉煌的成果,但是有些问题始终没有弄清楚。这几种模型的简单组合或者稍微的改进,已

经难以推动光学薄膜抗激光损伤研究的发展。将分子动力学方法引进薄膜的损伤研究中来,克服了传统方法中难以清楚描述薄膜的损伤发展过程的难点。分子动力学模拟从原子水平研究系综的热力学以及物质输运特性。

虽然薄膜的破坏过程相当复杂,但是不外乎热破坏或者热力破坏的情况。热学过程是一切后续过程的起源。导热系数是非常重要的热物性参数,在目前的研究中通常将其视作恒定参数,这必然会导致预测结果不准确。本文讨论了导热系数随薄膜的温度等参数变化的特性。

作者简介: 夏志林(1978—),男,江苏东台人,中国科学院上海光学精密机械研究所博士研究生,主要从事光学薄膜的激光损伤机制的研究。E-mail: lionel626@163.com

2 模拟理论基础

采用平衡分子动力学法研究系统的导热特性，同时观察系统的结构特性。粒子运动由求解牛顿方程得到，牛顿第二定律的微分方程为

$$\ddot{r}_i = (F_i + f_i)/m_i,$$

其中 F_i 为势力，由势函数梯度可求得

$$F_i = -\nabla_i \phi,$$

f_i 是势力之外的所有力，可以是虚设的力（比如后面用到的热浴耦合力）或者是对体系外加的场力。势函数在分子动力学模拟中起关键作用，决定了模拟结果的精确程度。对不同种类的材料需要采用不同的势函数，模拟实验采用的是伦纳德-琼斯 (Lennard-Jones) 势函数^[4]

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = \frac{C_1}{r_{ij}^n} - \frac{C_2}{r_{ij}^m},$$

其中 $C_1 = 4\zeta^n$, $C_2 = 4\zeta^m$, 多数情况下取 $n = 12$, $m = 6$ 。 ζ 是与材料相关的参数， σ 是势平衡常数， r_{ij} 是原子间距， i, j 标识不同的原子。

文中的参量都采用对比单位，在计算机运算的过程中可以减小数值近似带来的误差。这些误差往往会明显地改变计算结果。由于分子动力学模拟参量有些很大，如原子密度；有些则很小，如原子质量。这在计算机处理的时候很不方便。另外用对比单位模拟可以得到一类材料的特性，这由势函数决定。对比单位与物理单位之间的转换按：势平衡常数 $1 = \sigma/\sigma$ ；能量 $1 = \epsilon/\epsilon$ ；质量 $1 = m/m$ ；温度 $T^* = k_B \cdot T/\epsilon$ ；密度 $\rho^* = \rho\sigma^3$ ；压力 $P^* = P\sigma^3/\epsilon$ ；时间 $t^* = t \cdot \sigma \sqrt{m/\epsilon}$ 。其中 k_B 是玻尔兹曼 (Boltzmann) 常数。

模拟采用的初始结构是 F. C. C. 结构。对于分子动力学模拟初始结构并不是很重要的。系统含有 256 个原子，采用周期性边界条件将其延伸到无穷从而充满整个空间，实现宏观体系的模拟。模拟时间步长为 0.005，计算总步数 15000 步，前 5000 步让体系达到平衡，后 10000 步求取导热系数，每 1000 步采样一次能量，获得系统的热力学以及结构特性。初始速度由计算机产生的伪随机数确定，计算过程中用热浴温度标定速度，以保持温度和动能的恒定。标定方法采用约束法的虚拟外方法，原子受力修改为： $\ddot{r}_i = F_i/m + \alpha \dot{r}_i$ 。标定因子为： $\alpha = -\sum_i \dot{r}_i \cdot F_i / (m \sum_i \dot{r}_i^2)$ 。运动方程的积分采用预-校正法^[4]。体系参量的提取按照下面的公式^[4~8]：

1) 导热系数，由 Knbo 的线性响应理论知，可以由系统微观热流的时间相关得到

$$\lambda = \frac{V}{3k_B T^2} \int_0^\infty \langle S(t) \cdot S(0) \rangle dt,$$

其中：

$$S = \frac{1}{V} \left[\sum_j e_j \dot{r}_j + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} r_{ij} (f_{ij} \cdot \dot{r}_{ij}) \right],$$

$$e_j = \frac{1}{2} m \dot{r}_j^2 + \frac{1}{2} \sum_j u_{ij},$$

V 是模拟体系的体积， u_{ij} 是对势能， f_{ij} 是对势力。

2) 径向分布函数 (Radial distribution function, RDF)，是半径 r 处单位厚度球壳层中的原子数的统计平均，反映了介质微观结构的变化

$$g(r_n) = \frac{V h_n}{2\pi N_a^2 r_n^2 \Delta r},$$

其中 $r_n = (n - 1/2)\Delta r$ 。

3) 粒子的长程分布 (Lattice-corr: lattice correlation)，径向分布函数只能反映体系中的短程有序性，对于长程结构则有

$$\rho(k) = \frac{1}{N_a} \sum_{j=1}^{N_a} \exp(-ik \cdot r_j),$$

对于完全有序的结构 $[\rho(k)] \approx 1$ ，对于无序的液体有 $\|\rho\| = O(N_a^{-1/2})$ 。 N_a 是模拟体系的原子数。

3 模拟实验安排及结果

模拟中考察了温度、密度、体系尺寸变化对系统的热力学特性的影响。体系尺寸取 4, 5, 6 个晶胞大小，对应 256, 500, 864 个原子。模拟采用自编的 LIDMD 程序，为了检验计算结果的正确性，首先模拟了一条 $T^* = 2.0$ 时的等温曲线，模拟结果与文献 [9, 10] 中结果重合得很好。

3.1 不同密度时的薄膜特性

图 1(a) 中曲线 B, C, D, E, F 分别对应密度的 0.8, 0.6, 1.2, 1.4, 1.0。在统一的恒定温度 1.0 下，体系要保持在不同的密度上稳定，必然需要相应的外加压力维持，对应的压力分别是 3.25, 1.36, 13.72, 35.53, 5.70。可见将体系压缩到越高密度状态时，维持状态需要的压力越大。曲线 B, C 中的粒子长程分布远离 1，说明体系是无序的，而随密度从 1.0 增加到 1.4，长程粒子分布从 0.8 附近增加到趋近于 1，这反映了体系的结构越来越有序，到 1.4 的密度的时候已经有比较完美的结构了。图 1(b) 是体系的导热系数。导热系数变化比较明显，随密度的增加导热系数变大。这是因为随密度的增大，体系结构更加有序，边界散射减少，所以导热系数增加。从声子的角度看，由于体系的结构更加完善，声

子平均自由程变大。

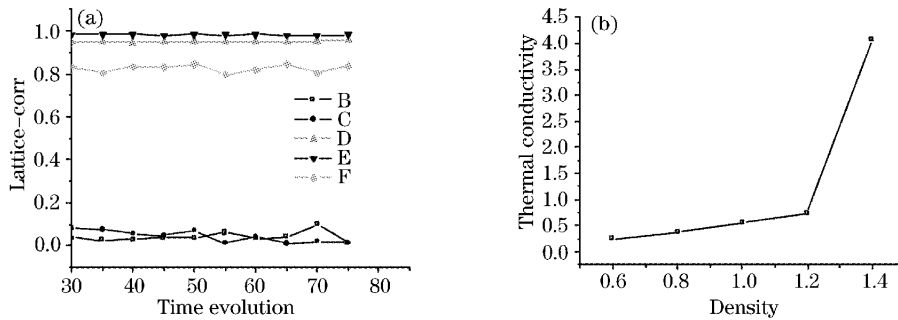


图 1 不同模拟密度下的体系特性。(a)长程结构的演化特性;(b)导热系数

Fig. 1 System characteristic of different simulation densities. (a) Evolution of long distance structure; (b) thermal conductivity

3.2 不同模拟尺寸时的薄膜特性

模拟尺寸变化对体系的结构几乎没有影响,说明周期性假设是合理的。图 2 是不同模拟尺寸的体系导热系数。可以清楚地看出随模拟尺寸的增加,导热系数变大,即有明显的“尺寸效应”。将模拟温度对应到氩已经超过了 100 K。这就是说,在这样的高温下薄膜内已经出现了经典的固体理论认为只有在低温下才会出现的“尺寸效应”。薄膜的这种“尺寸效应”在实际的实验测试中是很难的。计算机模拟不受这样的限制,所以可以为探求薄膜材料的导热特性提供参考数据。

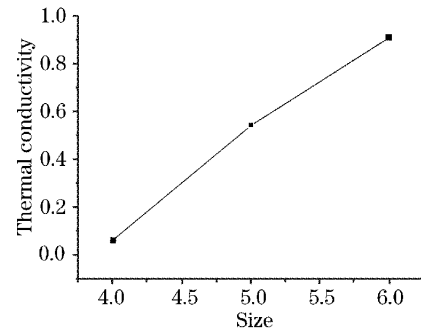


图 2 不同模拟尺寸下的体系特性

Fig. 2 System characteristic of different simulation sizes

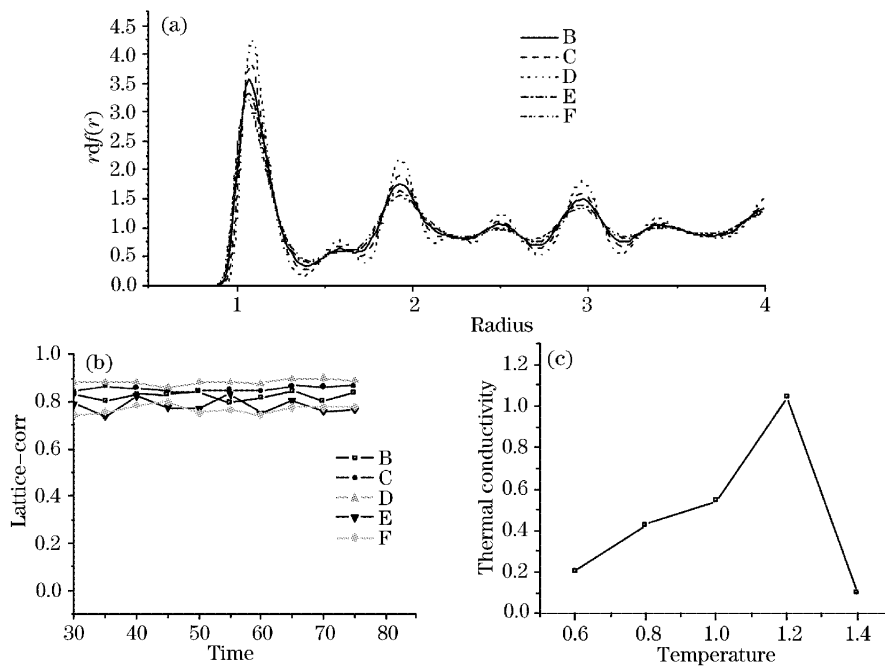


图 3 不同模拟温度下的体系特性。(a)径向分布;(b)长程结构的时间演化特性;(c)导热系数

Fig. 3 System characteristic of different simulation temperatures. (a) Radial distribution function; (b) evolution of long distance structure; (c) thermal conductivity

3.3 不同温度时的薄膜特性

图 3(c)中是体系的导热系数。导热系数随温度的上升而变大,但是在 1.3~1.4 之间开始急剧下降。导热系数随温度的变化主要是由于温度升高时,分子的平均自由程减小,这样边界散射的影响就小了,所以导热系数上升。图 3(a),(b)分别是不同温度下体系的短程粒子分布图(径向分布函数图)和长程粒子分布图。曲线 B,C,D,E,F 分别对应温度的 1.0,0.8,0.6,1.2,1.4。对应的压力分别为 5.70,4.92,4.05,6.45,7.25。可见温度变化时要维持恒定的密度所需要的压力改变不是很大,这是由于高密度时(密度 1.0,类固体性质),体积膨胀系数比较小的缘故。但是在温度为 1.4 时相对于温度为 1.3 时压力的变化还是比较明显的,与之对应的是这个时候导热系数大幅度下降。这个反常的点是由于伦纳德-琼斯体系的熔点密度在 0.9,而这里的温度模拟是在 1.0,在高温下密度为 1.0 的体系已经开始出现一些流体的特征^[4]。在较低温度下随温度上升导热系数上升的规律很明确。从图 3 还可以看出,随温度的上升,体系的结构越来越无序。

参 考 文 献

- 1 Thomas W. Walker, Arthur H. Guenther, Philp Nielsen. Pulse laser-induced damage to thin-film optical coatings-part 1; Experimental [J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1981, **QE-17**(10): 2041~2052
- 2 Thomas W. Walker, Arthur H. Guenther, Philp Nielsen. Pulse laser-induced damage to thin-film optical coatings-part 1; Theory [J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1981, **QE-17**(10): 2053~2065
- 3 Cai Lingcang, Chen Qifeng, Jing Fuqian *et al.*. MD simulation of compress character and structural of high density and high temperature He [J]. *Chinese Science (A)*, 2000, **30**(3): 266~271
蔡灵仓,陈其峰,经福谦等. 高温高密度氦的压缩特性及其结构的分子动力学模拟 [J]. *中国科学(A辑)*, 2000, **30**(3): 266~271
- 4 D. C. Rapaport. *The Art of Molecular Dynamics Simulation* [M]. Cambridge: Cambridge University Prss, 1995
- 5 Alexander Tenenbaum, Giovanni, Ciccotti, Renato Gallico, Stationary non-equilibrium states by molecular dynamics Fourier's law [J]. *Phys. Rev. A*, 1982, **25**(5): 2778~2787
- 6 Florian Muller-Plathe. A simple non-equilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity [J]. *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**(14): 6082~6085
- 7 H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren *et al.*. Molecular dynamics with coupling to an external bath [J]. *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**(8): 3684~3690
- 8 Hans C. Andersen. Molecular dynamics simulations at const pressure and/or temperature [J]. *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**(4): 2384~2393
- 9 Frenkel Smit. *Molecular Simulation—From Algorithms to Applications* [M]. Beijing: Chemical Industrial Press, 2002
- 10 Shun Chengwei. *Laser Illumination* [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2002. 312
孙承纬. *激光辐照效应* [M]. 北京: 国防工业出版社, 2002. 312