arXiv:2602.11489v1 [cond-mat.stat-mech] 12 Feb 2026

接触的两个物体在分子动力学模拟中的中间热平衡阶段

Jonathas N. da Silva[1,3], OctavioD. Rodriguez Salmon[2], 和 MinosA. Neto[2]

[1]Funda¸c˜ao Centro de An´alise Pesquisa e Inova¸c˜ao Tecnol´ogica., Av. Gov. Danilo de Matos Areosa, 381 - Distrito Industrial I, Manaus - AM, 69075-351 - 巴西[2]Departamento de F´ısica，亚马孙联邦大学，3000，Japiim，69077-000，马瑙斯，AM，巴西[3]Laborat´orio de Qu´ımica Te´orica e Computacional，亚马孙联邦大学，3000，Japiim，69077-000，马瑙斯，AM，巴西

摘要

热力学第零定律指出，如果两个系统分别与第三个系统处于热平衡状态，那么它们彼此也处于平衡态。本研究利用经典分子动力学模拟，不仅探讨了由导热壁隔开的理想气体之间最终达到的热平衡状态，还研究了达到平衡态前的中间阶段。研究分析了含有氩原子的双区域和三区域模型，并观测了涨落、关联和温度分布，着重揭示区域间的热传导如何影响达到平衡态所需的时间。本研究的特色在于详细分析了系统达到热平衡前经历的中间阶段，这与热力学第零定律相符。

1 引言

在复杂的热力学系统中，局部和全局极大值的存在定义了亚稳态与绝对热力学平衡的共存，其中自由能景观支配着系统抵抗随机涨落的稳定性。这种极值的多重性对于非平衡热力学中的耗散结构和非平衡稳态（NESS）至关重要；在这些系统中，开放系统可能会被困在动态稳定性的局部极大值处，从而优化能量耗散。在细胞生物物理学中可以观察到这一现象：化学梯度调控阻止了全局平衡；在凝聚态物理学中，玻璃化转变则表现为系统因动力学势垒而被困在局部能量极小值中

。远离平衡态的系统演化通常受极值原理支配，例如最大熵产生（MaxEP）原理；这些原理解释了统计上为何更偏好代表耗散效率局部峰值的自组织构型，而非热平衡态。近期关于稳态非平衡态的全局理论框架强调了状态参数在平衡态描述之外所发挥的作用。 [1]

热力学第零定律是定义温度和热平衡的基础。该定律的核心内容是：如果两个系统分别与第三个系统处于热平衡，那么它们彼此也处于平衡态。尽管这一原理在热力学中得到广泛应用，却很少涉及达到平衡态的动态过程，而且数值研究甚至报告了恒温器设置下存在表面上的不一致。 [2]。

从基础理论的角度来看，热力学定律通常针对平衡态进行经典表述；在平衡态下，熵和状态函数构成完整的宏观描述，而公理化平衡框架并未涉及通向平衡态的微观动力学路径。 [3]

本研究采用分子动力学模拟，探究两个处于热接触的物体或系统的平衡化细节。为了考察平衡化过程，我们采用经典分子动力学（MD）方法，通过数值积分牛顿运动方程，直接模拟原子轨迹。原子间相互作用采用 Lennard-Jones势建模，这一势函数广泛用于氩等惰性气体。

因此，我们模拟了两种不同构型的氩原子理想气体，并用允许热传递的薄壁将其隔开。分析内容包括温度随时间的演化以及热传递机制，重点关注涨落、关联和温度分布的动态行为，直至达到热平衡。

2 方法

分子动力学（MD）是一种基于经典力学对原子和分子运动进行建模的计算方法。其基本假设是每个粒子都遵循牛顿第二定律:

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i, \tag{1}$$

其中， m_i 是粒子的质量， i是其位置矢量， $\vec{r}_i$ 而 F_i 是作用于该粒子的总力。

力 F_i 通过原子间势 U的负梯度计算得到；对于惰性气体，通常采用伦纳德-琼斯（LJ）势进行建模:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{6} \right], \tag{2}$$

其中， r 是原子之间的距离， ε 是势阱的深度， σ 是粒子间势能为零时的有限距离。

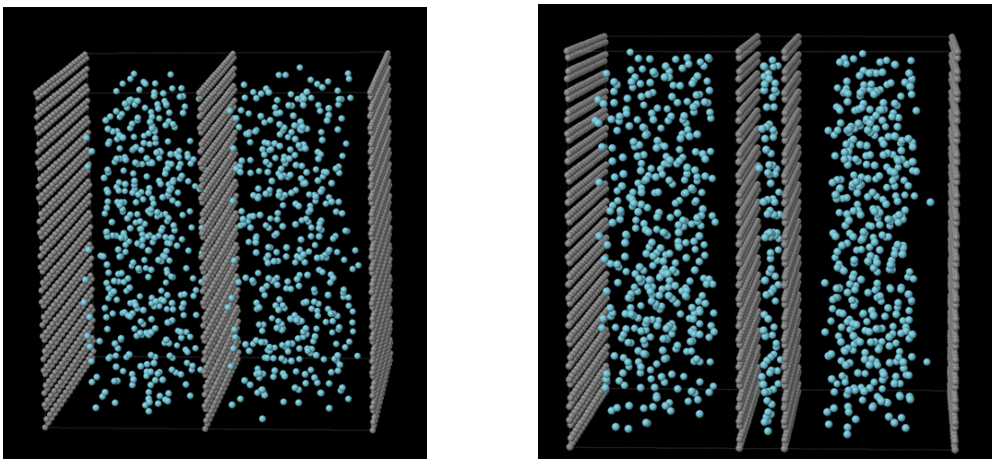
通过随时间积分运动方程，分子动力学模拟可以生成所有粒子的轨迹，并据此计算温度和压力等宏观热力学量。积分通常采用速度-Verlet算法等算法，该算法具有良好的数值稳定性和能量守恒特性。

分子动力学模拟 [4] 在一个尺寸为 $40\ ^{\circ}\text{A} \times 40\ ^{\circ}\text{A} \times 40\ ^{\circ}\text{A}$ 的盒子中进行，其中包含氩原子，并使用 Lennard-Jones势 [5] 对其进行建模。分隔壁模拟为石墨烯片，它们之间也通过 Lennard-Jones势相互作用。系统设置了两种情况：

- **情况1：** 两个区域（左侧和右侧）各含有400个氩原子，中间由三层薄壁隔开（图1a）。初始时，左侧区域和右侧区域的温度分别设为100 K和500 K。

- **案例2：** 三个区域（左侧、中间和右侧），侧部区域各含有400个原子，中心区域含有100个原子，温度分别为100 K、300 K和500 K（图1b）。中心区域的体积比侧部区域小八倍。

起初，使用NVT系综（粒子数、体积和温度恒定）使各区域达到平衡。此阶段之后，模拟采用NVE系综（粒子数、体积和能量恒定）继续进行，从而分析区域之间的热传递。



(a) (b)

图 1：（a）带有三面壁的模拟盒，将系统分隔成两个区域（左侧和右侧），每个区域包含 400 个氩原子。（b）带有四面壁的模拟盒，将系统分隔成三个区域（左侧、中间和右侧），侧部区域各含 400 个氩原子，中心区域含 100 个原子。

经典分子动力学模拟使用*LAMMPS*（大规模原子/分子大规模并行模拟器）软件包 [6]进行。

模拟采用 `real` 单位，适用于表示原子尺度系统，其数值与温度（单位为开尔文）和时间（以秒的倍数为单位）等物理量直接相关。原子样式设为 `atomic`，适用于不含显式键的物种，例如惰性气体和固定的固体结构。 [7]。

模拟域为三维结构，在x 和 y 方向上采用周期性边界条件，并在 z处设置固定边界，作为物理屏障，将原子限制在热传递方向上。

初始速度随机分配给 `left` 和 `righ` 区域（情况1），以产生温度梯度：左侧为100 K，右侧为500 K；案例2中， `left`、textttmidlle和 `righ` 的端部条件相同，中间为300 K。这种设置可模拟两种情况下热量在两端之间自发流动的过程。[8]。

原子间相互作用采用截断的 Lennard-Jones 势（`lj/cut`）建模，不同类型的相互作用使用不同参数：

- 氩–氩： $\varepsilon = 0$，25 kcal/mol， $\sigma = 3$，3 $^{\circ}$A，截断距离为 8，4 $^{\circ}$A
- 氩–碳： $\varepsilon = 0$，12 kcal/mol， $\sigma = 3$，4 $^{\circ}$A，截断距离为 8，5 $^{\circ}$A
- 碳–碳： $\varepsilon = 0$，06 kcal/mol， $\sigma = 3$，4 $^{\circ}$A，截断距离为 8，5 $^{\circ}$A

邻域采用 2，0 $^{\circ}$A 的截断距离进行计算，并每 8 个时间步更新一次。为降低计算成本，排除了（固定）碳原子之间的相互作用。

首先使用朗之万动力学进行初始弛豫，阻尼因子为 100，0 fs，时间步长为 0，1 fs。由于碳壁原子保持固定，该步骤旨在使可动原子（流体）实现热弛豫和结构弛豫。

主模拟在 NVT系综（粒子数、体积和温度恒定）中进行，通过 Nosé–Hoover算法将温度控制在 300 K，热耦合时间为 100，0 fs。只有可动原子通过运动方程进行积分，温度也专门针对这些自由度进行计算 [10]。

模拟运行了 10^7 个时间步长，每个时间步长为 1,0 fs，物理时间总计为 10 ns，这是观察原子系统中热弛豫过程的常见取值 [10]。模拟输出每 500 个时间步长记录一次，以便后续进行结构和能量分析，重点关注系统的热演化和热通量的稳定[11]。

为了恰当地模拟透热壁，特意降低了构成壁的碳原子的相互作用能参数（ϵ），使内部壁能够在空间上分隔各子系统，同时不妨碍它们之间的热能交换。相比之下，侧壁仅与一侧的原子相互作用，并且由于这些方向上没有周期性边界条件，因此实际上表现为绝热壁。透热壁与绝热壁的这种组合确保热交换仅发生在各子系统之间，从而为观察热力学第零定律所确立的热平衡提供了受控的物理条件。

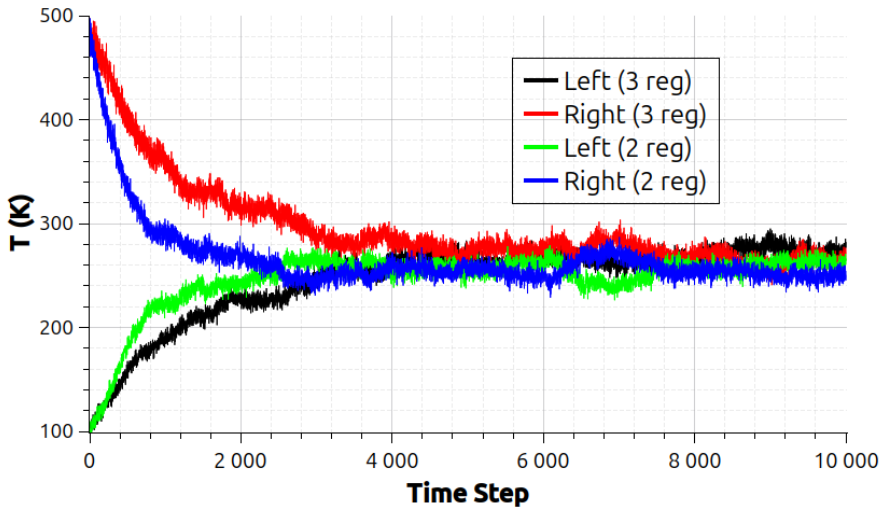


图2：两个和三个区域接触时系统温度的演变。案例1和案例2中侧部区域温度演变的比较分析。

3 结果与讨论

壁的配置——内部界面实际上为透热界面，外壁则为绝热外壁——确保热能仅在所考虑的子系统之间交换，不受外部环境影响。这保证了系统满足观察热力学第零定律所要求的条件。该定律将等价关系的概念形式化：如果两个子系统分别与第三个子系统处于热平衡，那么它们彼此也处于热平衡。接下来的章节将讨论不同区域的温度如何在微观层面随时间演变并趋于一致，并将观察到的行为与热等价原理联系起来。

3.1 温度演变与热平衡

结果表明，在情况1中，侧部区域的温度几乎呈指数式收敛至一个平均值，如图2所示。该过程相对直接，随时间推移没有显著涨落。相比之下，在情况2中，中间区域的存在导致行为更加复杂，如图3所示；中心区域的温度在达到平衡态之前会出现更大的变化。图4比较了两种情况下平均温度的演变，显示由于中间区域充当热传输媒介，情况2下达到热平衡的速度较慢。

3.2 条件温度波动与分布 s

为定量表征温度随时间的变化，本文采用了 GARCH（广义自回归条件异方差）模型，该模型被广泛

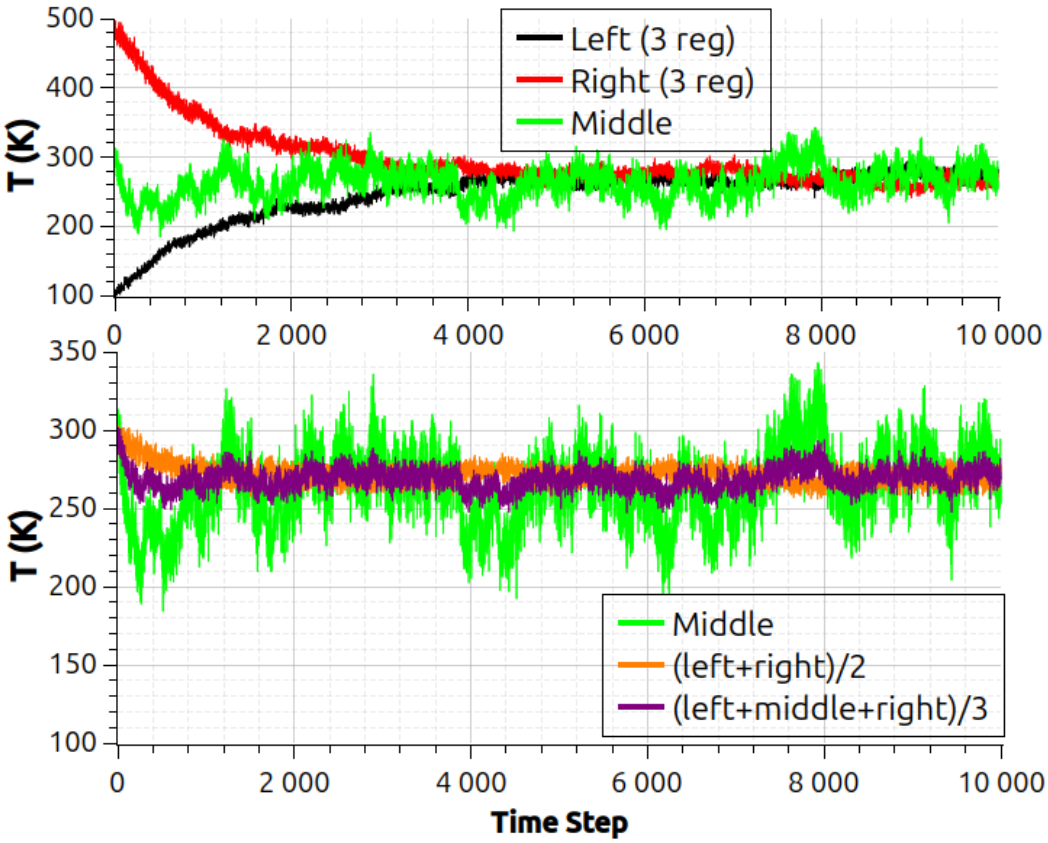


图3：具有三个接触区域的系统的温度演化。案例2中各区域的温度分布（上图）。下图比较了侧部区域的平均温度、全局平均温度以及中间区域的温度。

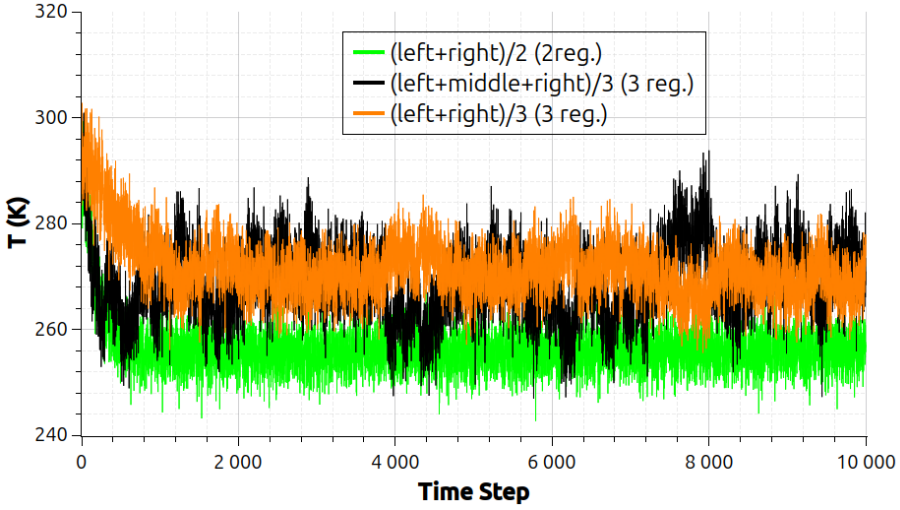


图4：案例1和案例2中温度均值的演化。具有两个和三个接触区域的系统的平均温度对比演化。

用于分析条件方差随时间变化的时间序列 [14,15]。与仅依赖总体方差的方法不同，GARCH 能够描述条件温度波动的动态变化，捕捉时间演化过程中变化强度较高或较低的不同统计状态。这种方法尤其适用于分子动力学模拟数据。在这类数据中，温度由微观层面的动能定义，并因有限子系统之间持续的能量交换而呈现时间相关的物理涨落；在此背景下，GARCH 可作为一种统计工具，用于量化热变化的持续性和间歇性。因此，该模型能够稳健地识别并比较与系统不同区域相关的各种热波动状态，并在统计上区分热弛豫过程直至达到平衡态的各个阶段。温度波动率分析显示，案例2中的侧部区域波动强度较低，而中间区域的变化幅度较大，如图5所示。图6a比较了两种案例中各区域之间的温度差异，图6b则重点展示了案例1和案例2之间的变化。

此外，如图5所示，侧部区域的条件温度波动逐渐降低，直至约在3500个时间步后达到平衡态。在仅由两个区域组成的系统中，这种状态更快出现，约需2500个时间步。相比之下，中心区域表现出间歇性行为，在整个时间演化过程中均出现波动率簇，尤其是在 $[4000, 4500]$ 和$[6000, 8000]$时间步的区间内。这一模式表明，该区域的能量交换并不均匀，而是由强度较大的局部事件主导。此外，即使侧部区域已达到平衡态（表现为波动率接近零），中心区域仍保持较高的波动率，这表明原子数较少的子系统更容易受到能量涨落的影响，因而局部热变化更加剧烈且持续时间更长。

此外，温度频率分布（图7和图8）显示，尤其是在案例2中（图8a和图8b），侧部区域呈现一个主峰和一个次峰，表明在达到最终平衡态之前会出现不同的暂态平衡状态。图8展示了案例2中三个区域的温度分布，其中中间区域（图8c）的数值分布范围更宽，反映出达到热平衡的难度较大。

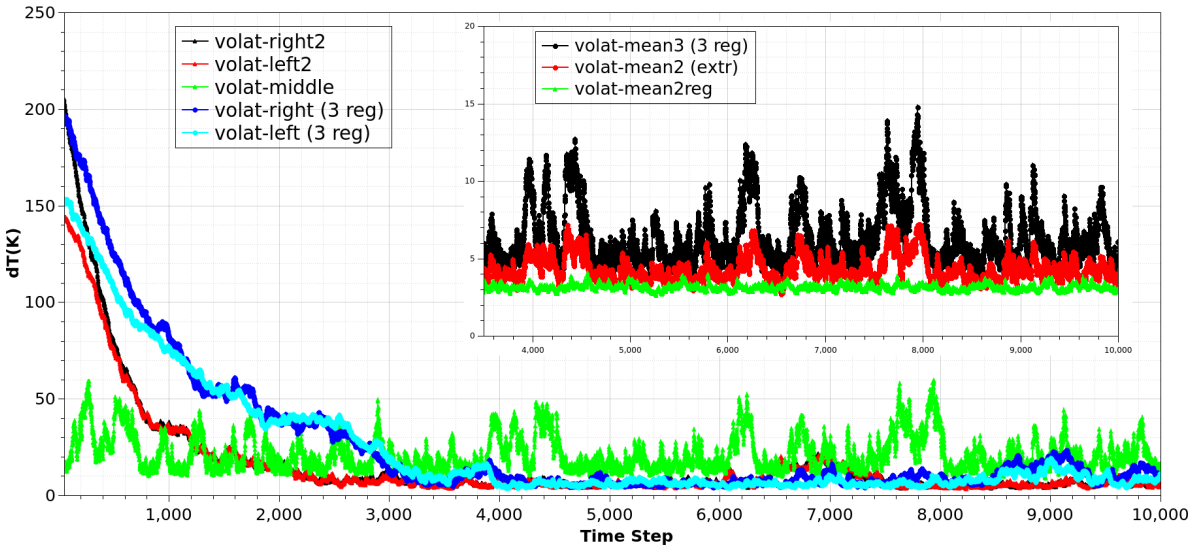
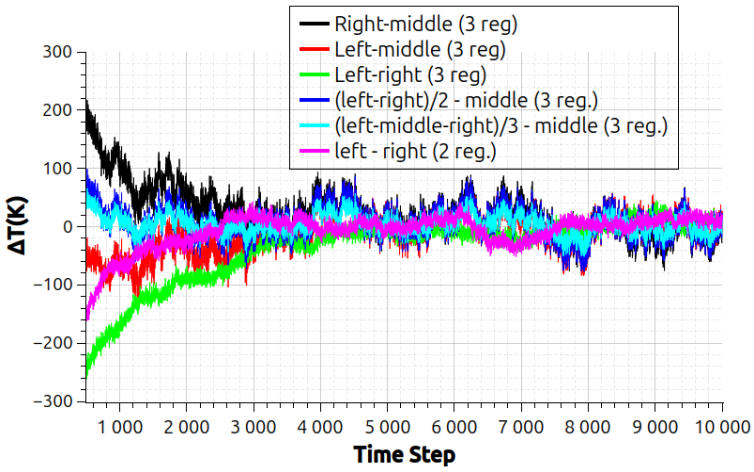
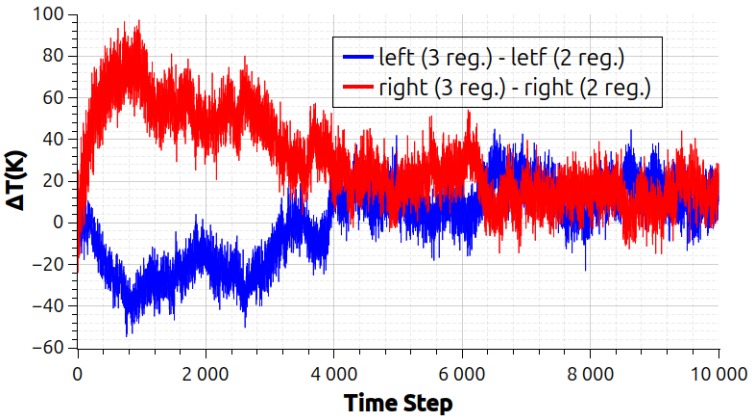


图5：两个和三个接触区域的条件温度波动（dT）。三角形数据点对应案例1，圆形数据点对应案例2。子图显示了案例1的平均值（两个区域的平均值）和案例2的平均值（两端的平均值以及三个区域的整体平均值）。

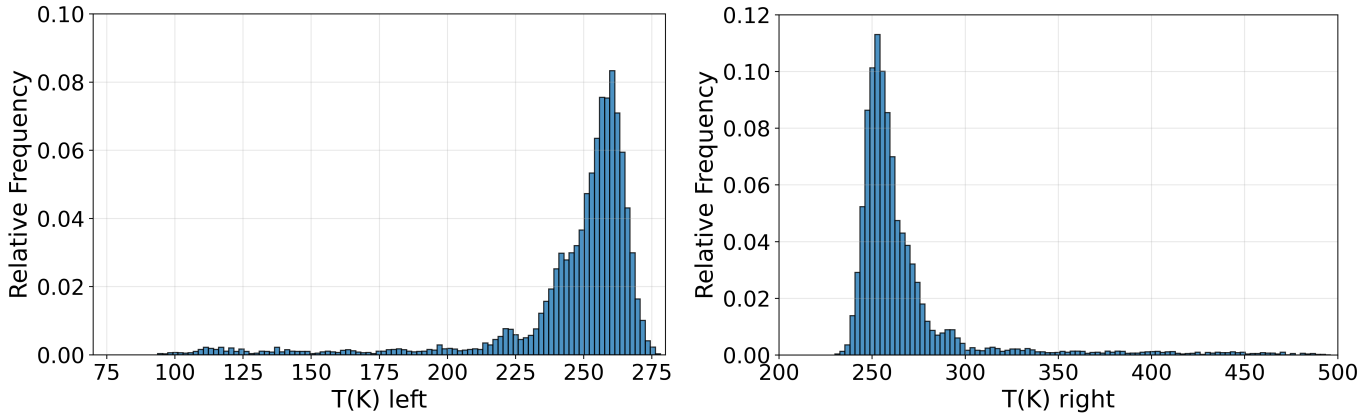


(a)



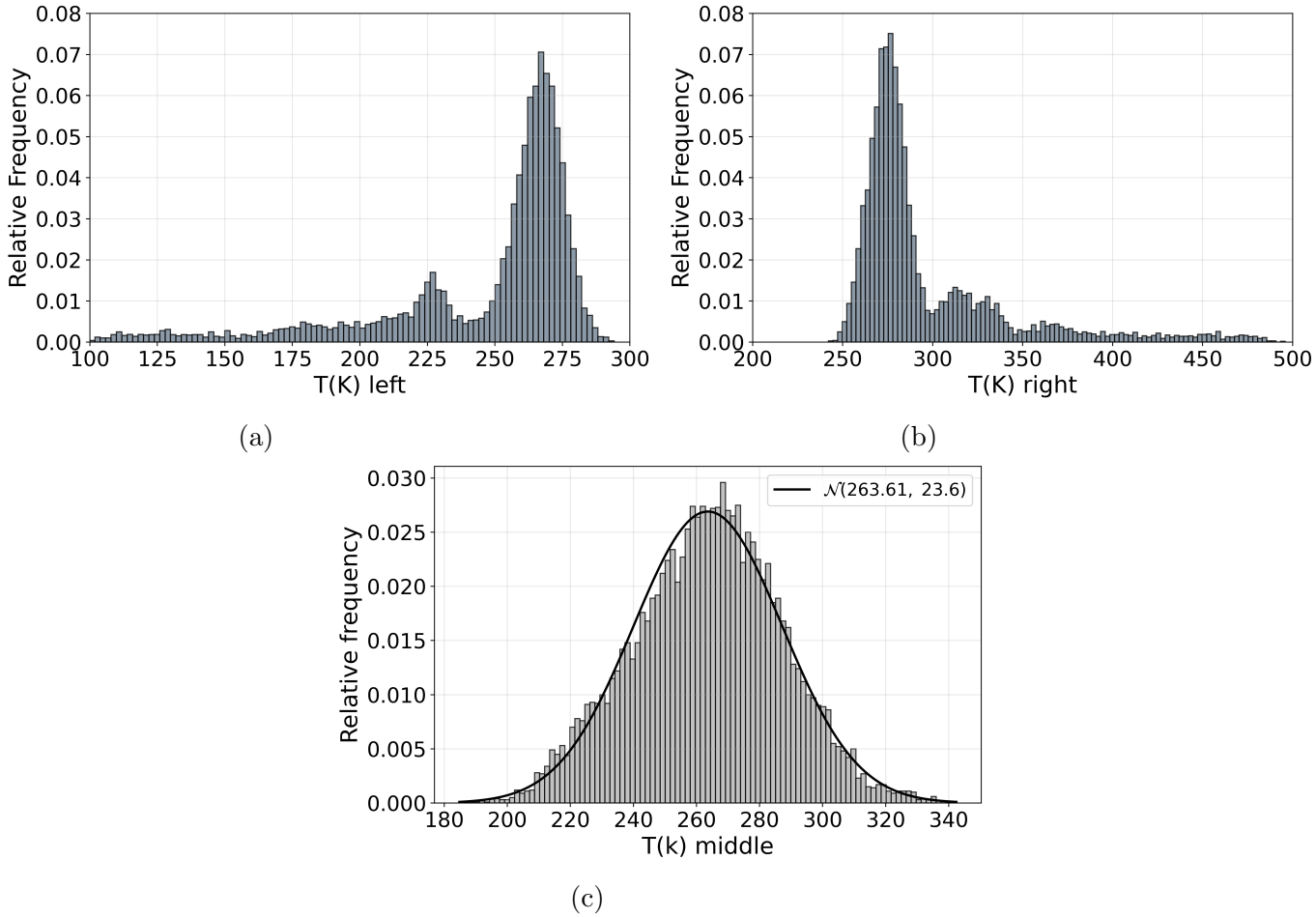
(b)

图6：（a）三个区域接触的系统中温度差的演变。（b）两个系统之间的温度差（分别为三个区域和两个区域），情况1和情况2。



(a) (b)

图7：情况1中左侧区域（a）和右侧区域（b）的温度频率分布。



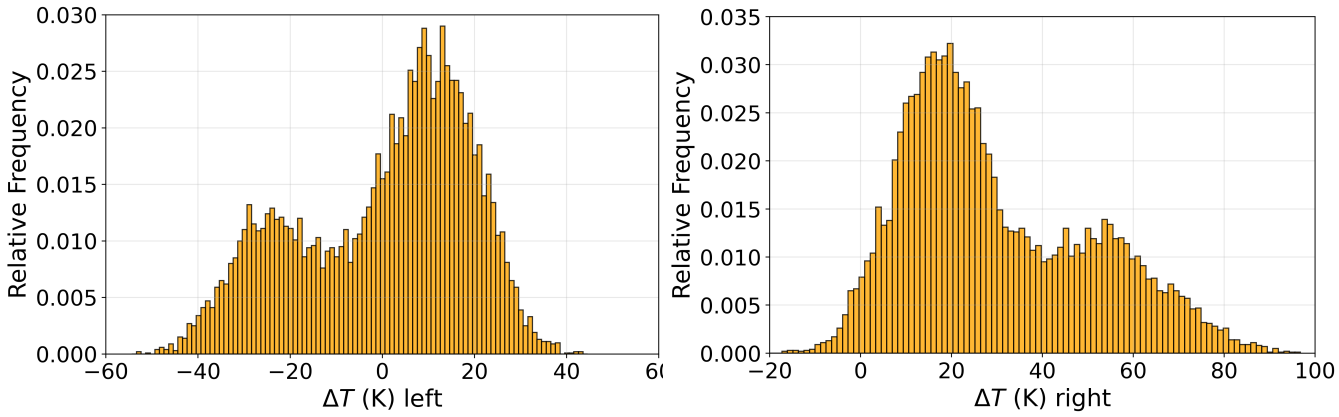
(a) (b) (c)

图8：案例2中的温度频率分布：（a）左侧区域；（b）右侧区域；（c）中间区域。

三区域模型中双峰温度分布的出现，揭示了热力学第零定律所规定的传递性在时间上的失效。尽管系统最终会收敛到代表最终平衡态的单一全局最大值，但在中间阶段会出现一个局部最大值，体现了相邻两个区域之间的亚稳态。这种行为表明，热同步发生在不同的时间尺度上：界面处的热阻阻碍了动能在所有区域间即时均匀化，导致不同局部平衡态共存 [2]。

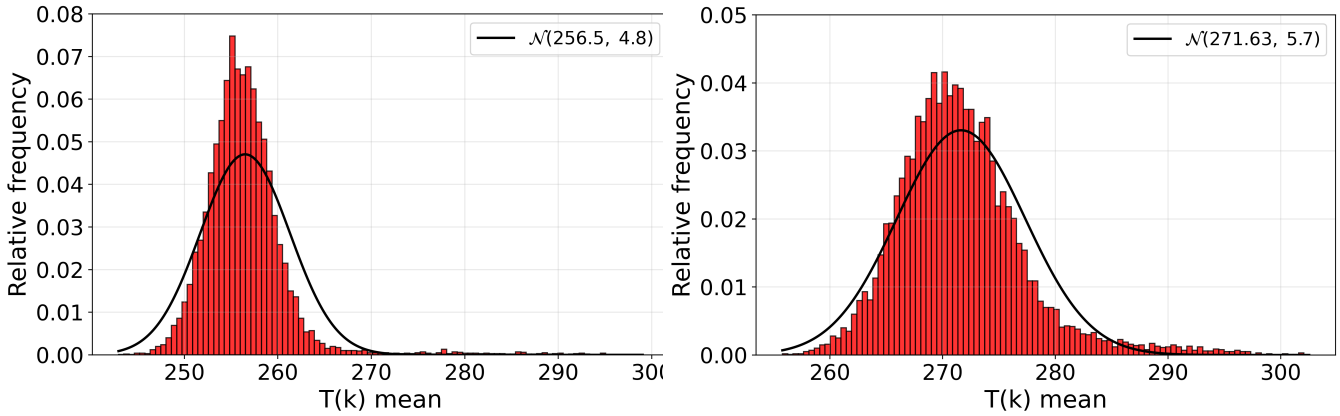
3.3 温度差与关联

图9a和图9b显示了两种情况下各区域之间温度差的频率分布。观察发现，案例2中的平均温差更大且更不稳定，这反映了中间区域额外的涨落。图10a和图10b展示了系统平均温度的分布，呈现出尖峰态，尤其是在情况1中，温度更集中于特定数值附近。



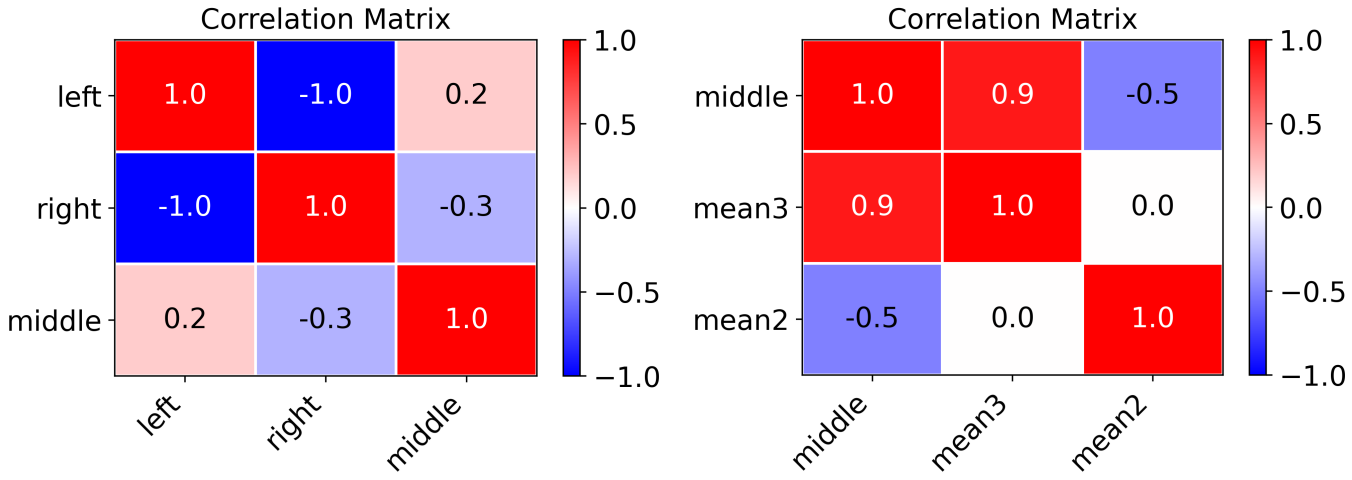
(a) (b)

图 9：情况1与案例2之间的温度差在左侧（a）和右侧（b）区域的频率分布。



(a) (b)

图10：情况1（a）和情况2（b）下系统平均温度的频率分布。



(a) (b)

图11

研究还考察了热关联。图11a表明，在案例2中，侧部区域呈现强烈的反关联：一个区域加热的同时，另一个区域冷却，这与热力学第零定律相符。中间区域与低温区呈现轻微关联，与高温区则呈现轻微反关联，证实了其作为热输运体的作用。此外，图11b突出显示了中心区域温度与侧端平均温度之间的反关联，进一步支持了将中心视为热中介的解释。

3.4 涨落的相关性与热弛豫时间

热弛豫时间的概念与物理系统中热差异的耗散密切相关。当温度不同的两个区域接触时，系统会依据热传输定律趋向热平衡态。弛豫时间量化了这种差异随时间减小的速率。

在统计力学中，平衡态附近的涨落包含着系统如何弛豫的信息。涨落的时间相关函数用于测量系统记忆的耗散特征时间 [12]。在经验上，该函数通过以下方式获得

$$C(t_i) = \langle \delta T(t) \cdot \delta T(t + t_i) \rangle \tag{3}$$

其中 $\delta T(t) = T(t) - \langle T \rangle$。在统计力学中，热涨落直接源自系统的微观动力学，其衰减定义了与能量耗散相关的物理弛豫时间；而 GARCH模型描述时间序列条件方差的统计演变，捕捉涨落的持续性，却不将其归因于潜在的物理机制。

在类似于本文所研究的系统中，温度涨落相关函数的衰减形状可以用指数函数拟合 [13]:

$$C(t) \sim e^{-t/\tau} \tag{4}$$

在本研究中，这一特征时间 τ 可以定性地解释为热弛豫时间，即各区域达到热平衡所需的时间。定性而言，我们也可以将其与壁或介质的热导率联系起来。

获得所研究各系统中各区域的曲线后，我们便能够进行指数拟合，以计算弛豫时间。如图12所示，双区域系统的平均弛豫时间为662个时间步。对于三区域系统，侧部区域的平均弛豫时间为1669个时间步，中间区域的弛豫时间为216个时间步。因此，我们观察到，不含中间区域的系统比含有中间区域的系统弛豫快2.5倍。这是因为侧部区域要达到平衡态，需要与中间区域的原子交换能量，因此耗时更长。尽管中间区域的初始温度约等于平衡态温度，但其弛豫时间虽短，却并非为零。这是因为侧部区域之间的热交换会产生温度涨落，从而在它们之间产生非零关联（图12d）。

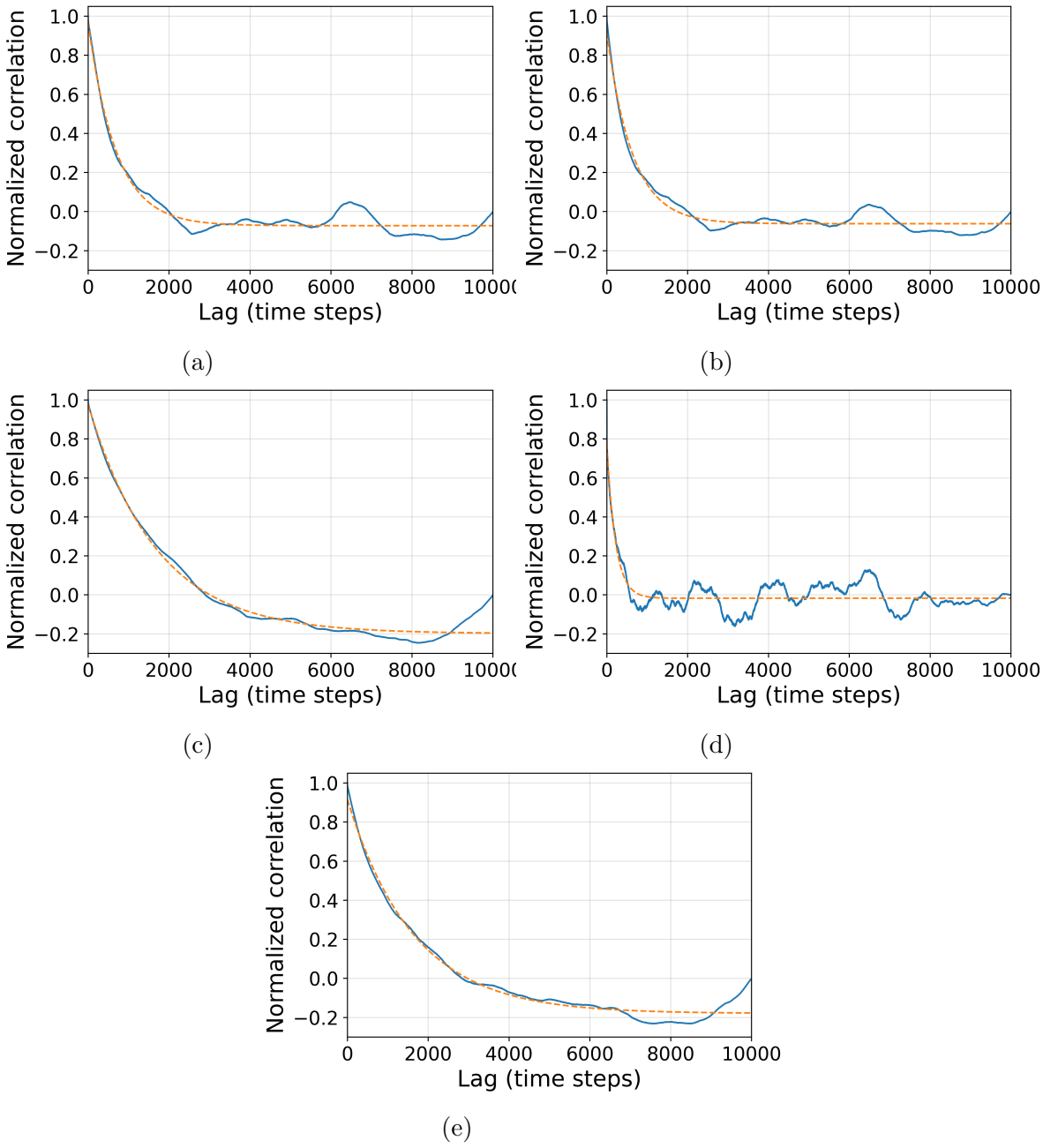


图12：温度相关函数随模拟时间的变化（实线）及其指数拟合（虚线）：图（a、b）展示两区域划分中左侧和右侧区域的关联，而图（c–e）对应三区域划分中的左侧、中央和右侧区域。实线曲线表示归一化的交叉相关函数，虚线曲线表示用于提取特征相关时间 τ 的指数拟合。

4 结论

本研究表明，通过观察理想气体系统向热平衡演化的中间阶段，可以更深入地理解热力学第零定律。与热力学第零定律的简化表述不同，热传导过程是动态的，并取决于系统的涨落、热关联和几何构型。

对热涨落和关联的详细分析表明，情况1以相对简单、快速的方式达到平衡态，而包含中间区域的案例2则会因温度涨落增大、系统需要更多时间才能实现热均匀性而延缓平衡化过程。这些发现为微观系统中的热输运机制提供了新见解，并拓展了对热力学第零定律应用的认识。

在三区域构型中，温度涨落的频率分布呈现两个明显的峰值，分别对应局部最大值和全局最大值。这一现象表明，系统经历了多阶段弛豫过程；局部最大值代表前两个区域之间形成的暂态“准平衡”，而全局最大值则标志着整个系统开始热化。这些发现凸显了在非平衡分子动力学中，满足热力学第零定律的过程并非简单直接，因为它需要克服内部的热传导瓶颈，而这些瓶颈会暂时稳定非均匀热态 [3]。

参考文献

[1] R. Ho-lyst, K. Gizy´nski, A. Macio-lek, K. Makuch, J. Wr´obel, and P. J. Zuk, “前所未有的稳态全局非平衡热力学，” *EPL*（欧洲物理快报），**149**，30001（2025）。[2] P. K. Patra and B. Bhattacharya，“对数恒温器的第零定律探究”，科学报告，**8**，11670（2018）。[3] E. H. Lieb and J. Yngvason，“热力学第二定律的物理学与数学”，物理报告，**310**，1–96（1999）。[4] Daan Frenkel 和 Berend Smit，《理解分子模拟：从算法到应用》，第2版，学术出版社，2001。[5] M. P. Allen 和 D. J. Tildesley，《液体的计算机模拟》，牛津大学出版社，1989。[6] A. P. Thompson and H. M. Aktulga and R. Berger and D. S. Bolintineanu and W. M. Brown and P. S. Crozier and P. J. in ’t Veld and A. Kohlmeyer and S. G. Moore and T. D. Nguyen and R. Shan and M. J. Stevens and J. Tranchida and C. Trott and S. J. Plimpton，“LAMMPS——一种灵活的模拟工具，用于原子、介观和连续尺度的基于粒子的材料建模” 计算物理通讯，**271**，108171（2022）。

[7] LAMMPS 文档。可查阅： https://docs.lammps.org[8] F. M¨uller-Plathe，“一种用于计算热导率的简单非平衡分子动力学方法”，《化学物理学杂志》，**106**，6082（1997）。[9] M. P. Allen，D. J. Tildesley，《液体的计算机模拟》，牛津大学出版社（1987）。[10] W. G. Hoover，“正则动力学：平衡相空间分布”，《物理评论*A*辑》，**31**，1695（1985）。[11] P. K. Schelling，S. R. Phillpot，P. Keblinski，“计算热导率的原子尺度模拟方法比较”，《物理评论*B*辑》，**65**，144306（2002）。[12] Kubo, R.，“涨落耗散定理。”《物理学进展报告》，**29.1**，255–284（1966）。[13] Callen, H. B. “热力学与热统计学导论” 第*2*版，**Wiley**，（1985）。[14] Bollerslev, T. “广义自回归条件异方差”《计量经济学杂志》，**31(3)**，307–327（1986）。[15] Tsallis, C.; Anteneodo, C.; Borland, L.; Osorio, R. “非广延统计力学与经济学”《物理学*A*辑：统计力学及其应用》，**324**，89–100（2003）。