

二聚并三噻吩分子晶体的热导率计算

余晓翔 黄晓明* 杨诺*

华中科技大学能源与动力工程学院, 湖北省武汉市珞瑜路 1037 号 邮编 430074

* 杨诺: Email: nuo@hust.edu.cn

* 黄晓明: Email: xmhuang@hust.edu.cn

摘要

近些年有机热电材料的研究正在受到科学界的关注。本文通过平衡分子动力学 (EMD) 模拟方法研究二聚并三噻吩 (BDT) 分子晶体沿 π - π 堆积方向的热导率, 并分析其在热电材料方面的潜在应用。我们分别对比分析了分子动力学模拟过程中时间步长、采样时间间隔对计算结果的影响, 得到 BDT 分子晶体模拟的最佳时间步长和采样时间间隔为 0.1 fs 和 2 fs。同时讨论了模拟过程中存在的尺寸效应, 以及解决方法。计算得到 BDT 分子晶体沿 π - π 堆积方向具有非常低的热导率 (0.34 W/m-K), 这一特点非常适合用于半导体热电材料。最后, 我们通过分析其分子结构特性, 结合得到的热流自相关函数, 揭示了其中的声子输运和散射机制。

关键词: 分子动力学 二聚并三噻吩 有机热电材料 分子晶体 热导率 声子

Abstract

In recent years, the research on organic thermoelectric materials has received attention of scientific community. In this paper, thermal conductivity of Bis-Dithienothiophene (BDT) molecular crystal along π - π stacking direction was calculated using equilibrium molecular dynamics (EMD) method, to analysis its potential applications in the field of thermoelectric materials. By comparing the effects on the results of thermal conductivity using different time steps and sample interval times in molecular dynamics simulations, we obtained that the optimal time step and sample interval time for BDT molecular crystal should be 0.1 fs and 2 fs, respectively. Meanwhile, we investigated the finite size effect and found the solution. We got a very low thermal conductivity (0.34 W/m-K) of BDT molecular crystal along π - π stacking direction by our calculations, which is very suitable for semiconductor thermoelectric materials. At last, through the characteristics of molecular structure and the obtained heat current autocorrelation function (HCACF), phonon transport and scattering mechanism were revealed.

Keywords: equilibrium molecular dynamics, Bis-Dithienothiophene (BDT), organic thermoelectric materials, thermal conductivity, phonon.

基金项目: 国家自然科学基金 (51576076) (杨诺), 国家自然科学基金 (51106057) (黄晓明)。

引言

近来, 世界各经济体迅猛发展, 对能源的需求也随之不断增大, 加之哥本哈根会议出台了严格的温室气体排放法规, 因此低品位热能的利用受到了广泛地关注, 热电技术和热电材料逐步成为全球研究的热点。在工业高度发达的今天, 化工厂、钢铁工业、水泥工业、造纸业、石油冶炼业等行业产生的余热是未加以利用的, 热电效应能够利用温差发电, 将低品位热能直接转化为电能, 这是一项极具前景的绿色环保技术^[1]。

热电效率很大部分取决于所选用的热电材料, 评估热电材料优劣的指标是一个无量纲参数 ZT 因子, $ZT = \sigma S^2 T / (\kappa_e + \kappa_{ph})$, 其中 S 为塞贝克系数, σ 为电导率, κ_e 为电子热导率, κ_{ph} 为声子热导率, T 为温度。由此可见, 在保证良好的电学性质的基础上, 材料热导率越低, ZT 值越大, 其热电性能越好。因此准确计算材料的热导率显得尤为重要。

迄今为止, 热电材料研究的焦点主要是无机材料, 包括半导体 (Bi_2Te_3 ^[2]、 PbTe ^[3] 和 SnSe ^[4]等)、裁制的声子晶体^[5]等等。然而有机分子晶体的研究也逐步受到关注, 其在有机场效应晶体管^[6]、LEDs^[7]、有机太阳能电池^[8]等方面的应用前景正逐步被开发。

本文研究的是二聚并三噻吩 (BDT) 分子晶体, 其热电性质已逐步受到关注。BDT 分子晶体中的 π - π 堆积结构, 能够实现声子玻璃晶体中的低维度电运输, 在适当的掺杂浓度下其 ZT 因子可达 1.48^[9]。相关实验也表明其电学性质较好, 得到了较高的载流子迁移率和开关比^[10-13]。由于分子晶体中, 不同分子之间的作用是很弱的范德瓦耳兹力, 因此分子晶体的热导率具有较低的热导率, 这是具备高热电性能的必要条件。

分子动力学是研究计算材料热导率的有效方法, 即一系列相互作用的原子, 根据动量、能量方程, 通过计算机的模拟计算, 完成其时间演化过程。模拟过程的几个重要参数, 如时间步长、采样时间间隔等, 对计算结果有着重要的影响, 这是本文研究的重点。

本文采用平衡分子动力学 (Equilibrium Molecular Dynamics, EMD) 方法计算 BDT 分子晶体的热导率, 并着重研究和比较了模拟参数对热导率计算结果的影响, 从而得到最优的模拟参数。本文首先介绍如何通过 EMD 方法模拟 BDT 分子晶体。在第二部分, 对模拟计算结果进行分析和讨论; 第三部分是总结和展望。

平衡分子动力学模拟

BDT 分子晶体模拟结构如图 1 所示。BDT 分子由碳、硫、氢三种原子组成, 化学式为 $\text{C}_{16}\text{S}_6\text{H}_6$, 一个分子内所有原子均在一个平面内。一个模拟单元由 4 个 BDT 分子组成, 4 个分子呈错开的“八”字型排布。

本文主要研究 BDT 分子晶体沿 x 方向的热导率, 因为其 x 方向为 π - π 堆积作用的方向, 也就是说我们研究的是 BDT 分子晶体沿 π - π 堆积方向的热电性质。

采用简谐形式来描述原子间的键力和角力, 分子之间的范德瓦耳兹力采用 Lennard-Jones 势, 势函数形式如式 (1) 所示。

$$E_{total} = \sum_{bonds} K_r (r - r_{eq})^2 + \sum_{angles} K_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{VDW} \varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

式 (1) 中势函数各参数均参考 amber 力场^[14], 具体数值如表 1 所示。采用 amber 力场是因为其对有机物分子及其内部原子相互作用的描述准确, 适用性强, 得到了许多学者的肯定。

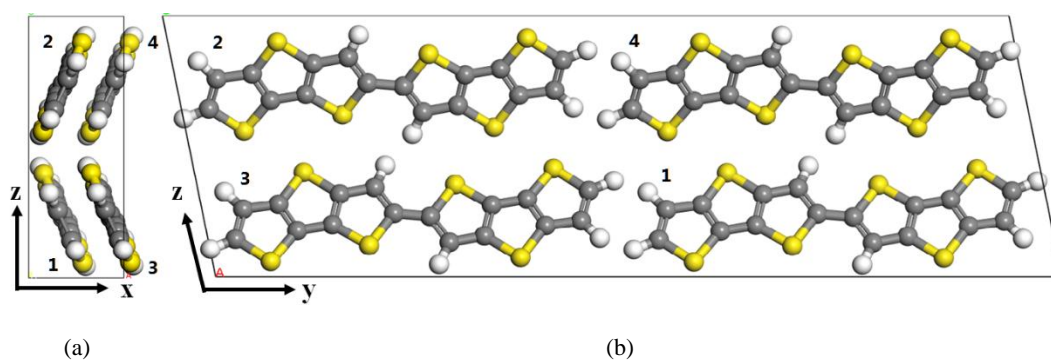


图 1 BDT 分子晶体模拟单元结构, 尺寸为 $0.38 \times 3.35 \times 1.09 \text{ nm}^3$, $\alpha = 101.15131^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ 。黄色、灰色、白色原子分别表示硫、碳、氢三种原子, (a) 和 (b) 分别对应于 BDT 分子晶体的左视图和主视图, 数字分别对应 4 个不同位置的 BDT 分子, 即图 (a) 中沿垂直于纸面的方向 2、3 号分子在前, 1、4 号分子在后, 呈错开的“八”字排布。本文研究的是沿 π - π 堆积方向的热导率, 即沿 x 方向的热导率。

Bond Parameters		
bond	K_r (kcal/(mol·Å ²))	r_{eq} (Å)
S – C	227.0	1.1810
C – C	317.0	1.507
C – H	367.0	1.080
C = C	570.0	1.350
Angle Parameters		
angle	K_θ (kcal/(mol·radian ²))	θ_{eq} (degrees)
S – C – C	50.0	131.10
S – C = C	50.0	114.70
S – C – H	50.0	109.50
C – S – C	62.0	98.90
C – C = C	63.0	117.00
C – C – H	35.0	120.00
C = C – H	35.0	119.70

Van der Waals Parameters		
atom type	ϵ (kcal/(mol))	σ (Å)
S	0.2500	2.0000
C	0.0860	1.9080
H	0.0150	1.4590

表 1 势函数中键力、角力和范德瓦耳兹力参数。其中, i, j 分别表示不同的原子, $\sigma_{ij} = \sigma_i + \sigma_j$, $\epsilon_{ij} = (\epsilon_i \epsilon_j)^{1/2}$ 。

分子动力学方法一般包括平衡和非平衡分子动力学 (Non-Equilibrium Molecular Dynamics, NEMD), 两者各不相同。NEMD 是基于傅里叶导热定律的方法, 模拟过程中通过在两端引入不同温度的热浴, 分别作为热源和冷源, 建立起温度梯度, 通过足够长的时间演化, 使系统达到稳态, 最后根据记录得到的热流和温度梯度即得所求。EMD 是基于 Green-Kubo 公式得到热导率, 模拟过程不需要角力温度梯度, 因此无需热源和冷源, 只需让系统保持在平衡态即可。由于任意时刻不同原子的能量不同, 故其中存在能量的传递, 记录此热流, 再根据 Green-Kubo 公式求得热导率。

本文采用的是 EMD 方法计算 BDT 分子晶体的热导率, 因为 EMD 方法相对于 NEMD 方法有一些优点^[15]。其一, 平衡 Green-Kubo 方法能够契合周期性边界条件, 能够得到无限大系统的热导率, 不存在边界散射; 而非平衡方法需要在两端施加热源, 这些区域存在边界散射, 导致了尺寸效应, 需要系统足够大才能使结果收敛。其二, EMD 对原子振动不进行干预, 这是 NEMD 做不到的。当然 EMD 有一个主要的缺点是需要很长的模拟时间, 不过对于本文研究的柔软的 BDT 有机分子晶体而言, 其平均自由程较小, 计算效率高。

模拟计算过程使用的是 LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) 软件^[16], 通过 Velocity Verlet 算法^[17]对牛顿运动方程进行时间演化, 采用的周期性边界条件。模拟过程分为三步: 首先, 通过给定的原子之间作用的势函数对结构进行能量最小化, 系统在正则系综 (NVT) 下运行 100 ps 使整个系统到达给定的温度; 然后, 系统在微正则系综 (NVE) 下运行 200 ps 完成弛豫过程; 最后, 系统在 NVE 系综下运行 500 ps 以记录热流。热流由式 (2) 计算所得。

$$\vec{j} = \frac{1}{V} \left[\sum_i e_i \vec{v}_i + \frac{1}{2} \sum_{i < j} (\vec{f}_{ij} \cdot (\vec{v}_i + \vec{v}_j)) \vec{x}_{ij} \right] \quad (2)$$

得到热流后, 对热流自相关函数进行积分, 即通过 Green-Kubo 公式^[18-19]得到热导率。

$$\kappa = \frac{V}{3k_B T^2} \int_0^{\tau_0} \langle \vec{j}(0) \cdot \vec{j}(\tau) \rangle d\tau \quad (3)$$

其中, k_B 为玻尔兹曼常数, V 为系统体积, T 为温度, τ 为相关时间, **错误! 未找**

到引用源。为热流自相关函数的积分上限，角括号表示系综平均。模拟过程的温度 T_{MD} ，由式 (4) 计算所得。

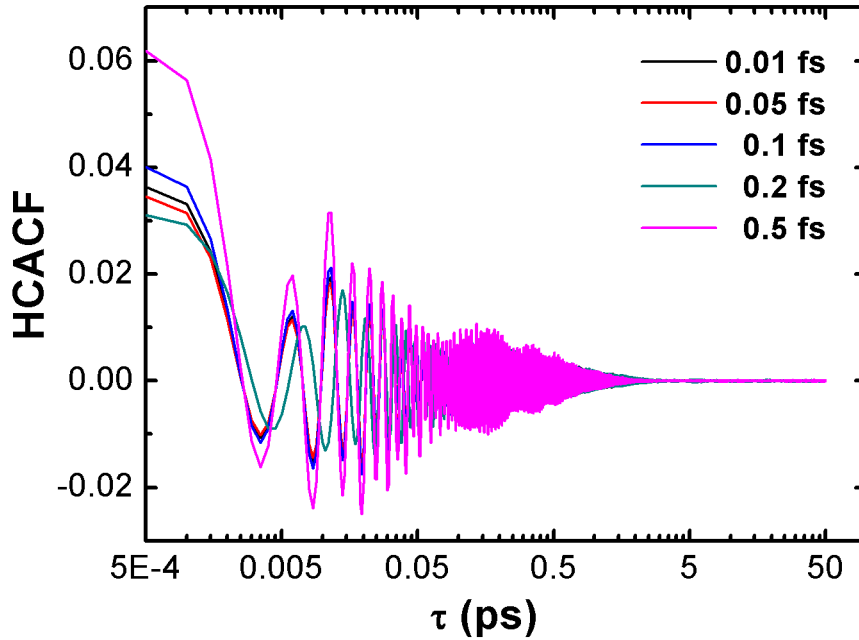
$$\langle E \rangle = \sum_1^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 = \frac{3}{2} N k_B T_{MD} \quad (4)$$

其中， E 为系统所有原子的总动能， N 为原子数目。

结果及分析

根据以上方法，本文研究了不同模拟参数对计算结果的影响。以沿 x 方向堆叠的两个 BDT 分子作为模拟体系，通过对比不同时间步长、不同采样时间间隔下的结果，得到最佳的时间步长和采样时间间隔。由于这些参数都是由材料的性质决定，故可用于 BDT 分子晶体的计算，并最终准确计算出 BDT 分子晶体沿 x 方向的热导率。本文展示的结果均为 5 次不同初始条件所得结果取平均后的值。

首先，我们研究了采样时间间隔相同、时间步长不同的情况，采样时间间隔均为 0.5 fs，时间步长分别为 0.01 fs 至 0.5 fs (其中时间步长为 0.2 fs 的情况下，采样时间间隔为 0.4 fs)。其热流自相关函数 (Heat Current Autocorrelation Function, HCACF) 如图 2 (a) 所示，热导率结果如图 2 (b) 所示。



(a)

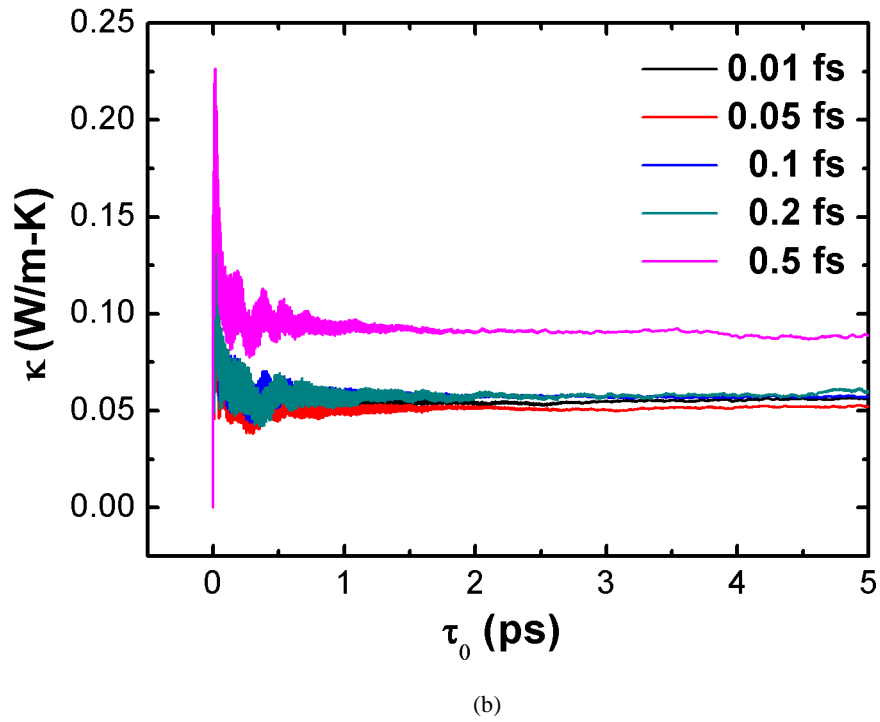
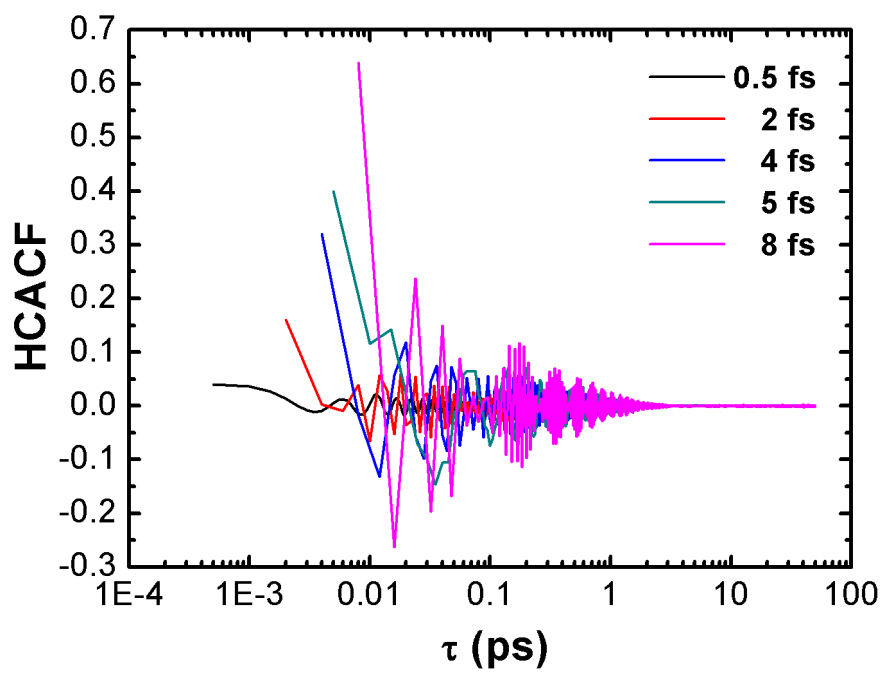


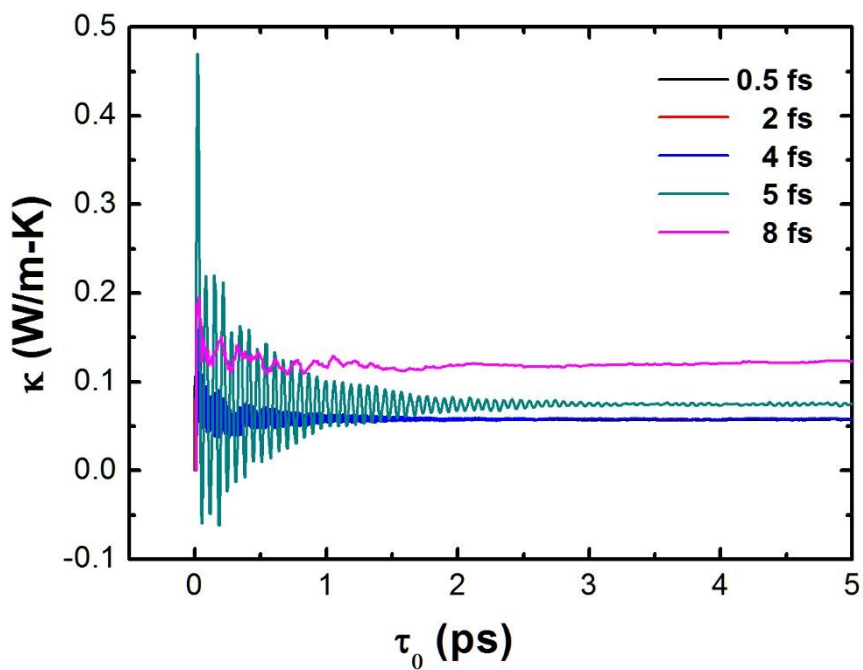
图 2 (a) 和 (b) 分别为采样时间间隔相同、时间步长不同情况下的热流自相关函数与热导率。

从图 2 可以看出，在采样时间间隔相同的情况下，即此时数据点的数目是相同的，随着时间步长的变化，计算精度也因此不同，从而热流自相关函数和热导率也随之变化。显然时间步长越小，计算精度越高，由此得到的结果越准确，但计算成本也越高。随着时间步长减小，热流自相关函数波动越小；小于 0.2 fs 时，热导率值收敛，约为 0.05 W/m-K，因此认为最佳时间步长选取为 0.1 fs。

其次，我们研究了时间步长相同、采样时间间隔不同的情况，时间步长均为 0.1 fs，采样时间间隔分别为 0.5 fs 至 8 fs。其热流自相关函数如图 3 (a) 所示，热导率如图 3 (b) 所示。



(a)



(b)

图 3 (a) 和 (b) 分别为时间步长相同、采样时间间隔不同情况下的热流自相关函数与热导率。

从图 3 可以看出，在时间步长相同的情况下，即此时计算精度是相同的，随着采样时间间隔的变化，采样所得数据点的数目也随之变化，导致热流自相关函数和热导率也随之变化。显然采样时间间隔越小，所得数据点越多，由此得到的结果越准确，但存储成本也越高。随着采样时间间隔减小，热流自相关函数波动越小；小于 4 fs 时，热导率值收敛，约为 0.05 W/m-K，与前面的结果一致，因此认为最佳采样时间间隔选取为 2 fs。

最后，我们得到了最佳时间步长和采样时间间隔，分别为 0.1 fs 和 2 fs。接下来我们以此为模拟参数，计算了 BDT 分子晶体的热导率随尺寸的变化。

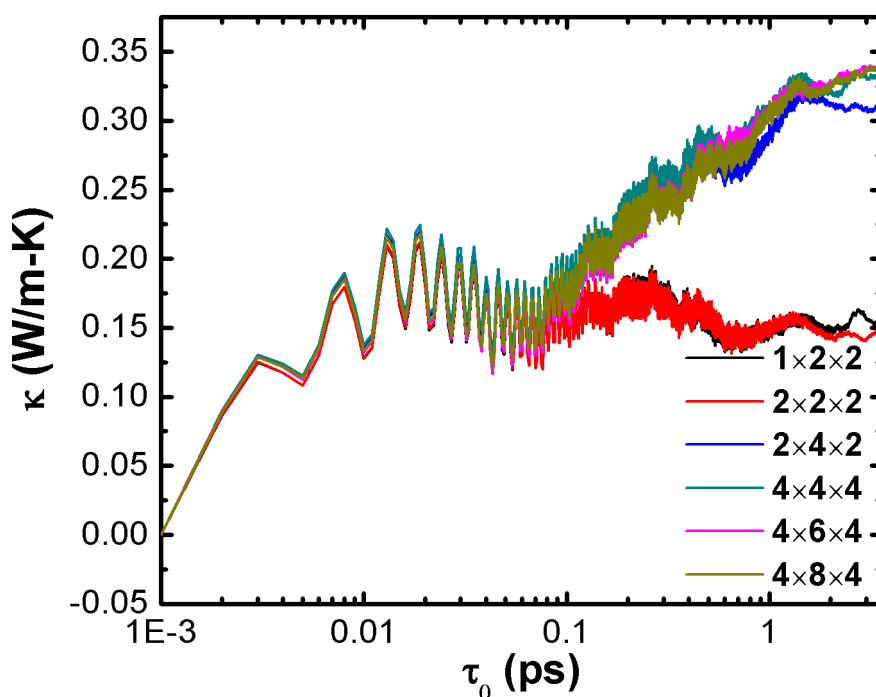


图 4 热导率 (κ) 随模拟体系尺寸的变化。1 × 1 × 1 unit cell³ 包括 4 个 BDT 分子，大小为 0.38 × 3.35 × 1.09 nm³，增大体系至 4 × 6 × 4 unit cell³ (2.3 × 13.4 × 4.4 nm³) 即认为热导率收敛。

由图 4 可知，由于存在尺寸效应，热导率随模拟体系尺寸的增大而增大，且模拟尺寸大于 4 × 6 × 4 unit cell³ (2.3 × 13.4 × 4.4 nm³) 时不再增大，收敛于 0.34 W/m-K。

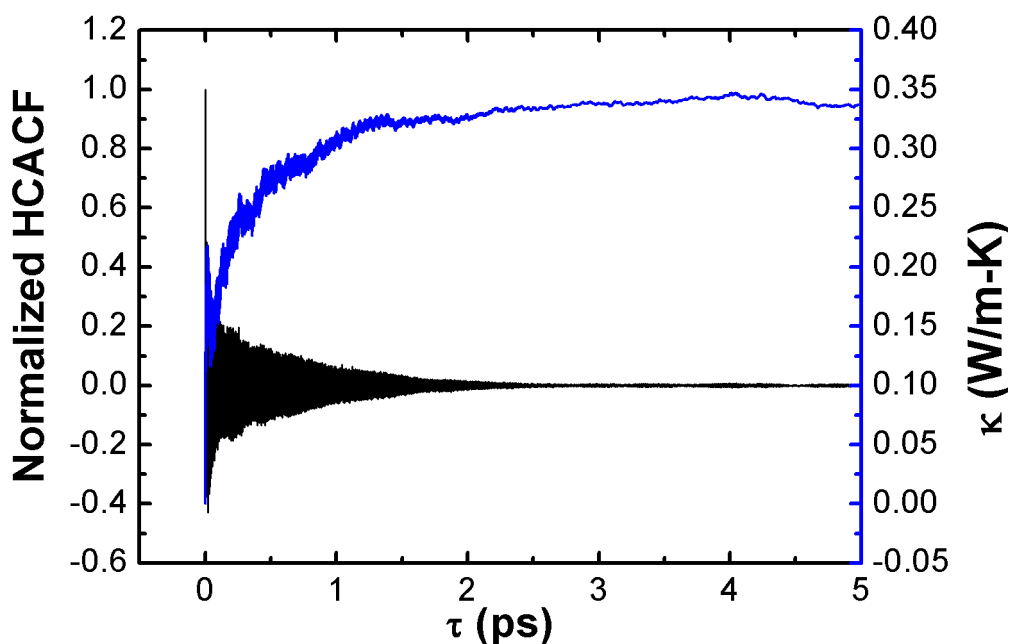


图5 BDT分子晶体的热流自相关函数 (HCACF) (黑线) 和热导率 (κ) (蓝线) 随相关时间 (τ) 的变化曲线。

图5为BDT分子晶体归一化的热流自相关函数和热导率的计算结果。可以看出，热流自相关函数在前0.1 ps内出现了负值，这是由于热流在BDT分子内部是通过较强的键力和角力传输的，而在分子之间的界面处则是通过很弱的范德瓦耳兹力传输，从而发生反射导致的，因此热导率数值在前0.1 ps发生了跳跃。而且热流自相关函数收敛得很快，这是由其柔软的质地决定的，得到的热导率值相应较小。

结论

本文针对BDT有机分子晶体，采用EMD方法模拟研究了时间步长和采样时间间隔对计算结果的影响，并得到了最优模拟参数，同时考虑了尺寸效应，准确计算得到BDT分子晶体的热导率。分析认为时间步长和采样时间间隔之所以会影响计算结果，是因为分子动力学是一个随时间演化的过程，时间步长决定计算的时间间隔，从而决定计算的精确度。显然，步长越小，计算精度越高，但是计算成本也随之增大。采样时间间隔决定数据点的个数，从而决定了结果的准确性。同样地，采样时间间隔越小，数据点越多，得到的结果也就越准确，但是存储成本也随之增大。因此，本文对模拟参数的研究意义在于得到一个最优值，兼顾经济性和准确性，这对于以后模拟计算材料热导率具有重要的参考意义。

另外，研究发现随模拟尺寸的增大，热导率也随之增大，这说明模拟过程中存在尺寸效应，从而影响结果的准确性。不过由于 BDT 分子晶体材料较柔软，所以热导率数值收敛较快，模拟体系尺寸大于 $4 \times 6 \times 4 \text{ unit cell}^3$ ($2.3 \times 13.4 \times 4.4 \text{ nm}^3$) 后就收敛于 0.34 W/m-K 。最后我们给出了 BDT 分子晶体归一化后的热流自相关函数和准确的热导率结果。建议在以后的分子动力学模拟计算中，必须调试和选取最优的模拟参数，同时理解其声子输运和散射机制，才能得到准确的热导率。

致谢

本工作得到以下科研经费的支持：国家自然科学基金 (51576076) (杨诺)，国家自然科学基金 (51106057) (黄晓明)。本工作所做的模拟计算工作得到了国家超级计算机中心 (天津) 和 SCTS/CGCL 高性能计算中心的大力支持。

参考文献

- [1]. Snyder G J, Toberer E S. Complex thermoelectric materials[J]. Nature materials, 2008, 7(2): 105-114.
- [2]. Chen G, Dresselhaus M S, Dresselhaus G, et al. Recent developments in thermoelectric materials[J]. International Materials Reviews, 2003, 48(1): 45-66.
- [3]. Zhao L D, Dravid V P, Kanatzidis M G. The panoramic approach to high performance thermoelectrics[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(1): 251-268.
- [4]. Zhao L D, Lo S H, Zhang Y, et al. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals[J]. Nature, 2014, 508(7496): 373-377.
- [5]. Yang L, Yang N, Li B. Extreme low thermal conductivity in nanoscale 3D Si phononic crystal with spherical pores[J]. Nano letters, 2014, 14(4): 1734-1738.
- [6]. Dong H, Fu X, Liu J, et al. 25th Anniversary Article: Key Points for High - Mobility Organic Field - Effect Transistors[J]. Advanced Materials, 2013, 25(43): 6158-6183.
- [7]. Kalyani N T, Dhoble S J. Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology—A review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012, 16(5): 2696-2723.
- [8]. Parida B, Iniyar S, Goic R. A review of solar photovoltaic technologies[J]. Renewable and sustainable energy reviews, 2011, 15(3): 1625-1636.
- [9]. Mi X Y, Yu X, Yao K L, et al. Enhancing the Thermoelectric Figure of Merit by Low-Dimensional Electrical Transport in Phonon-Glass Crystals[J]. Nano letters, 2015, 15(8): 5229-5234.
- [10]. Zhang L, Tan L, Hu W, et al. Synthesis, packing arrangement and transistor performance of dimers of dithienothiophenes[J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(43): 8216-8222.
- [11]. Zhang L, Tan L, Wang Z, et al. High-performance, stable organic field-effect transistors based on trans-1, 2-(dithieno [2, 3-b: 3', 2'-d] thiophene) ethene[J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(9): 1993-1999.
- [12]. Sirringhaus H, Friend R H, Li X C, et al. Bis (dithienothiophene) organic field-effect transistors with a high ON/OFF ratio[J]. Applied physics letters, 1997, 71(26): 3871-3873.
- [13]. Tan L, Zhang L, Jiang X, et al. A Densely and Uniformly Packed Organic Semiconductor Based on Annulated β - Trithiophenes for High - Performance Thin Film Transistors[J]. Advanced Functional Materials, 2009, 19(2): 272-276.
- [14]. Cornell W D, Cieplak P, Bayly C I, et al. A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules[J]. Journal of the American Chemical Society, 1995, 117(19): 5179-5197.
- [15]. Henry A, Chen G. Anomalous heat conduction in polyethylene chains: Theory and molecular dynamics simulations[J]. Physical Review B, 2009, 79(14): 144305.
- [16]. Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. Journal of computational physics, 1995, 117(1): 1-19. <http://lammps.sandia.gov>.
- [17]. Swope W C, Andersen H C, Berens P H, et al. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters[J]. The Journal of Chemical Physics, 1982, 76(1): 637-649.
- [18]. Kubo R. Statistical-mechanical theory of irreversible processes. I. General theory and simple applications to magnetic and conduction problems[J]. Journal of the Physical Society of Japan, 1957, 12(6):

570-586.

[19]. Green M S. Markoff Random Processes and the Statistical Mechanics of Time - Dependent Phenomena.

II. Irreversible Processes in Fluids[J]. The Journal of Chemical Physics, 1954, 22(3): 398-413.