

附件 1

博士学位论文创新点概述

论文题目：有机聚合物和小分子晶体中热输运与调控机理的分子动力学研究

学科（专业）、研究方向：工程热物理、纳米尺度热传导

论文中的主要创新点（不够可附页）

1. 高热导率有机物是一种极具前景的散热材料。本文提出了促进热输运的范德华限域效应机制，并设计了一种交叉平铺层积结构。通过分子动力学模拟发现，交叉平铺层积结构的聚乙烯热导率高达 $181 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，比体块无序聚乙烯高近三个量级。范德华限域效应打破了人们认为范德华力不利于传热的常识。我们还在石墨烯纳米带体系中验证了这一机制。此工作提供了一种高热导率有机物的设计策略，也为声子学、热电等研究领域提供了一些新的借鉴。
2. 理解掺杂对有机半导体热输运的影响对其相关能源器件的应用和发展至关重要。通过分子动力学模拟，本文探究了掺杂对链状半导体聚乙烯二氧噻吩热导率的影响机制，发现掺杂体系具有多种传热行为共存特性，并且掺杂主要影响低频范围内的声子。特别的是，面间方向热导率呈现出反常的正温度依赖关系，这是由于掺杂剂的传热随温度显著增大，在 400 K 下可达总热导率的 45%。此工作为调控有机共轭聚合物的热输运提供了指导。
3. 有机半导体纳米材料已逐步成为下一代电子器件的构建模块，而其中高密度纳米范德华界面阻碍了热量的耗散。针对这类搭接界面结构，本文推导了一个交叉界面导热模型用于描述其导热过程。以小分子晶体酞菁铜纳米带为例，通过分子动力学模拟得到的带间界面热导比实验测量结果大 2~3 个量级。结合接触力学理论，对表面接触的量化分析指出，粗糙度和搭接方式是导致实际界面热导极低的主要原因。此工作指出了纳米范德华界面是纳米结构器件中散热的瓶颈。

博士学位论文主要研究成果的发表或获奖情况

序号	发表论文题目/获奖成果名称	刊物名称/获奖部门	刊物/奖励级别	发表论文/获奖时间	作者署名名次
1	Hybrid thermal transport characteristics of doped organic semiconductor Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Tosylate	The Journal of Physical Chemistry C	SCI	2019.10	第一作者

2	Ultralow thermal conductance of the van der Waals interface between organic nanoribbons	Materials Today Physics	SCI	2019.09	共同一作
3	Enhancing the thermoelectric figure of merit by low-dimensional electrical transport in phonon-glass crystals	Nano Letters	SCI	2015.07	共同一作
4	High thermal conductivity of bulk epoxy resin by bottom-up parallel-linking and strain: a molecular dynamics study	The Journal of Physical Chemistry C	SCI	2018.05	共同一作
5	Enhancement of interfacial thermal conductance of SiC by overlapped carbon nanotubes and intertube atoms	Journal of Heat Transfer	SCI	2017.03	共同一作
6	How does van der Waals confinement enhance phonon transport?	ARXIV		2018.10	共同一作

分类号_____

学号_____

学校代码_____

密级_____

博士学位论文

有机聚合物和小分子晶体中热输运
与调控机理的分子动力学研究

学位申请人:

学科专业: 工程热物理

指导教师:

答辩日期:

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for
the Degree of Doctor of Philosophy in Engineering

**Thermal Transport and Modulation Mechanism in Organic
Polymers and Small Molecular Crystals via
Molecular Dynamics Simulations**

Ph. D. Candidate :

Major : Engineering Thermophysics

Supervisor :

P. R. China

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除文中已经标明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：

日期： 年 月 日

学位论文授权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权华中科技大学可以将本学位论文的全部或部分内内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保 密 ，在 _____ 年解密后适用本授权书。
本论文属于 不保密 。

（请在以上方框内打“√”）

学位论文作者签名：

指导教师签名：

日期： 年 月 日

日期： 年 月 日

摘 要

有机材料在日常生活到工业生产的许多领域有着广泛的应用，例如电子器件中的热界面材料，柔性光电元件中的有机组成部件，以及喷墨打印柔性热电器件中的有机半导体。在实际应用中，材料的热输运性质十分关键，它与散热性能和热电转换效率密切相关。因此，有机材料热输运的研究对提高能源利用效率和发展高性能电子器件、新兴柔性电子设备至关重要，对理解热传导基础物理问题具有一定的科学意义。

诸多有机材料中，链状聚合物是极具前景的散热材料之一。为实现高热导率，我们提出了一种范德华限域效应，并设计了一种交叉平铺层积结构。以聚乙烯这种结构最简单且应用最广泛的链状聚合物为例，通过分子动力学模拟，发现聚乙烯交叉平铺层积结构的热导率高达 $181 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，比体块无序聚乙烯高近三个量级。这一机制打破了人们认为范德华力不利于传热的常识。通过形态分析发现，交叉平铺层积结构使聚乙烯具有更好的晶格有序性。结合范德华势能和原子振动特性分析，发现交叉平铺层积结构形成了受限的范德华势垒，限制了原子的振动从而减弱了声子散射。我们还在石墨烯纳米带体系中验证了我们这一思路。对范德华力影响声子输运的研究，为声子学、热电等领域提供了一些新的借鉴。

相比于链状聚合物，交联聚合物的热导率普遍较低。较为常见的是环氧树脂，其在电子封装领域应用广泛，因此导热性能颇受关注。与链状聚合物不同，交联环氧树脂具有复杂分子组成和无序网状结构。这使得对链状聚合物行之有效的自上而下方法，在提高环氧树脂热导率上收效甚微。为此，我们提出了一种自下而上的平行联接策略。通过分子动力学模拟，发现构建的平行联接环氧树脂沿链方向热导率 ($0.8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) 为无序交联环氧树脂的 2 倍多。而拉伸应变还可以将其热导率再提高约一个量级。我们通过形态分析解释其内在机理。我们还研究了环氧树脂单链，由于链间散射减少，其热导率更高。这一自下而上的平行联接策略可以通过分子层沉积方法实现，为提高交联聚合物热导率提供了新的思路。

除了以上绝缘有机材料，有机半导体在可穿戴电子设备、有机光电器件等领域已

经引起了广泛的研究兴趣。这些应用中热输运性质也十分重要。而通常为了优化其性能，掺杂不可或缺。这使得体系具有多种组分，而这类掺杂聚合物的热输运还有待理解。为此，我们研究了掺杂对链状半导体聚乙烯二氧噻吩热导率的影响。通过模拟掺杂不同浓度甲苯磺酸分子的体系，发现其具有多种传热行为共存特性，且室温下三个方向热导率都随掺杂而降低。特别的是，面间方向热导率的反常温度依赖是由于掺杂剂的贡献较大（400 K 下高达 45%）。声子特性分析指出，掺杂主要影响低频区域内的声子。研究掺杂对热输运的影响为理解和调控有机共轭聚合物热输运提供了指导。

有机半导体的另一重要应用是热电领域。热电效应能够实现热能和电能的转换，用于温差发电和热电制冷。目前提高热电性能的策略主要是利用低维结构提高电输运和声子工程降低热导率，较为繁琐。为此，我们提出利用低热导率的体块声子玻璃晶体材料中的低维电输运来实现高热电性能。由于链状半导体聚合物热导率通常较大，因此我们以二聚并三噻吩小分子晶体为例，通过分子动力学模拟，发现其沿 π - π 堆叠方向的热导率仅为 $0.34 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。结合作者计算的电输运参数，评估了其热电性能，得到其室温下的 p 型热电优值高达 1.48，证实了 π - π 堆叠分子晶体是一种极具潜力的热电材料。此研究为热电研究提供了新思路，而且同样适用于无机材料。

不只限于热电转换应用，有机半导体纳米材料因其出众的性能，也是下一代电子、光电器件的构建模块。而器件中产生的高密度纳米尺度范德华界面阻碍了热量的耗散，其热输运亟待研究。不同于常规界面中一维垂直界面的热流，这类交叉界面中存在水平和垂直界面的二维热流。为此，我们推导了一个二维热流的解析模型——交叉界面导热模型以求解界面热导。我们以小分子晶体酞菁铜纳米带为对象，通过分子动力学模拟，计算得到其界面热导数值比合作者的实验测量结果高出两到三个量级。结合接触力学理论和分子动力学模拟，表面接触的量化分析，指出粗糙度和搭接方式是导致极低界面热导的主要原因。此研究为交叉界面导热给出了准确的解析模型，指出了纳米范德华界面是散热的主要瓶颈，为纳米结构器件的热管理提供了指导。

本文对几种有机材料晶体的热输运和调控机理进入了研究与对比，为有机材料传热研究从内在机理到应用策略奠定了理论基础，促进了电子器件、热电应用的发展。

关键词： 聚合物；小分子晶体；声子；热导率；界面热导；分子动力学模拟

Abstract

Organic materials are extensively used in many fields from daily life to industrial manufacture, such as thermal interface materials in electric devices, organic components in flexible photovoltaics, organic semiconductors in inkjet-printing thermoelectric modules. In real applications, thermal transport property plays an important role in heat dissipation capability and thermoelectric conversion efficiency. Therefore, the study on thermal transport in organic materials not only promotes the enhancement of energy utilization efficiency, but also aids the development of high-performance electronics and emerging flexible electronics, and is of scientific significance to the understanding of fundamental physical problems in heat conduction.

Among numerous organic materials, linear polymers are one of the promising heat dissipation materials. To pursue high thermal conductivity, we proposed a van der Waals (vdW) confinement effect, and designed a crosswise paved laminate (CPL) structure. Taking polyethylene, the simplest and most widely used linear polymer, as an example, through molecular dynamics (MD) simulations, polyethylene CPL is found to have a value of thermal conductivity reaching as high as $181 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, three-order larger than that of bulk amorphous polyethylene. This new mechanism breaks the common sense that vdW forces are adverse to thermal transport. Morphology analysis indicates that CPL structure endows polyethylene better lattice order. Combining vdW potential mapping with atomic vibrational analysis, CPL structure forms confined vdW potential barriers, restrains atomic vibrations, thus leads to reduced phonon scatterings. Furthermore, this idea also validates for graphene nanoribbon systems. Exploring how vdW forces impact on phonon transport would provide some insights into some fields including phononics, thermoelectrics.

Compared with linear polymers, thermal conductivity of cross-linked polymers is usually relatively lower. The most common one is epoxy resin, which is widely used in electronic packaging, hence its heat conduction property has attracted much attention. Different from linear polymers, cross-linked epoxy resin has the complex components and amorphous network structure. Thereby, top-down methods, which are tried-and-true for

linear polymers, bring limited avail in enhancing the thermal conductivity of epoxy resin. Here, we proposed a bottom-up parallel-linking strategy. Through MD simulations, we reported that the along-chain thermal conductivity of parallel-linked epoxy resin reaches $0.8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, which is more than twice as larger as that of amorphous cross-linked one. Moreover, thermal conductivity can be further improved by about one order via applying tensile train. The underlying mechanism is interpreted via morphology analysis. Besides, epoxy resin single chain is found to have higher thermal conductivity because of reduced interchain scattering. This bottom-up parallel-linking strategy could be realized by molecular layer deposition method, provides new thoughts about the enhancement of thermal conductivity of epoxy resin.

Except for organic insulating materials above, organic semiconductors also have aroused broad research interests in emerging wearable electronics and organic photovoltaic devices. In these applications, thermal transport property is also a crucial factor. Usually, doping is indispensable to optimize the performance, thus makes system multi-component. Thermal transport in doped polymers remains to be understood. Here, we investigated the doping effect on thermal conductivity of linear polymer, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT). Through MD simulations, it is found that thermal conductivity of pristine PEDOT is anisotropic. Simulations about PEDOT doped by Tosylate molecules with different concentration reveal the hybrid thermal transport characteristics. Moreover, the room-temperature thermal conductivity along three directions decreases with doping concentration. Especially, the abnormal temperature dependence of cross-plane thermal conductivity originates from the considerable contribution of dopants which reaches 45% at 400 K. In addition, phonon property analysis shows doping mainly influences phonons in low-frequency range. Probing doping effect on thermal transport offers guides for modulation of thermal transport in organic conjugated polymers.

Another significant application for organic semiconductors is thermoelectric field. Thermoelectric effect can realize the conversion between heat and electricity, which is used in power generation and refrigeration. The strategies proposed to enhance thermoelectric performance are making use of inorganic materials with complicated low-dimensional structures or phonon engineering. Here, we proposed to employ low-dimensional electric transport in bulk phonon-glass crystals to improve thermoelectric performance. Among

many organic semiconductors, the linear semiconductor polymers usually have relatively high thermal conductivity. Herein, bis-dithienothiophene (BDTT) small molecular crystal is selected as an example. Through MD simulations, the thermal conductivity in π - π stacking direction is $0.34 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Combing with the electrical transport coefficient calculated by cooperators, we evaluate the thermoelectric performance of BDTT, whose p-type thermoelectric figure of merit reaches 1.48 at room temperature. The results validate that π - π stacking molecular crystal is a promising thermoelectric material. This study provides a new idea for thermoelectric research which is also applicable to inorganic materials.

Not merely for thermoelectric application, organic semiconductor nanomaterials are also the building blocks of next-generation electronic and optoelectronic devices owing to their intriguing properties. Accordingly, a large density of nanoscale vdW interface is produced, which impede the heat dissipation inside devices. Thermal transport across nanoscale vdW interface remains to be investigated. Distinct from one-dimensional vertical heat flow in conventional interface, there exists two-dimensional horizontal and vertical heat flow in cross interface. Here, to determine interfacial thermal conductance (ITC), we derived an analytical model considering two-dimensional heat flow, cross interface thermal model. Among many small molecular crystals, taking the well-known copper phthalocyanine nanoribbon as object, MD simulation results show the ITC is more than two order higher than experimental value measured by our cooperators. By combining contact mechanics theory and MD simulations, the quantitative analysis of surface contact show that the ultra-low ITC is mainly triggered by the surface roughness and overlapping configuration. This work offers an accurate analytical model for heat conduction in cross interface, indicates that the nanoscale vdW interfaces are the bottleneck of heat dissipation, provides guidance for thermal management in nanostructured devices.

This dissertation undertakes in-depth study on thermal transport and regulation mechanism in organic polymers and small molecular crystals, establishes theoretical basis for heat conduction in organic materials from underlying principles to application strategies, promotes the development of electronic devices and thermoelectric applications.

Keywords: Polymers, small molecular crystal, phonon, thermal conductivity, interfacial thermal conductance, molecular dynamics simulations

主要物理量名称及符号表

英文字母			
A	截面积	m	质量
c	比热容	N	粒子数目
\mathbf{D}	动力学矩阵	n	概率分布函数
D	扩散系数	P	参与比
d	厚度	p	动量
E	能量	q	正则坐标
E_{ad}	吸附能	\mathbf{R}	晶格矢量
\mathbf{e}	本征矢量	R	热阻, m^2KW^{-1}
F	受力	r	原子间距
G	界面热导, $\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$	S	Seebeck 系数
g	径向分布函数	s	平面间距
H	哈密顿量	T	温度, K
h	普朗克常数, $6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$	t	时间
\hbar	约化普朗克常量	U	势能
J	热流	U_0	平衡态势能
\mathbf{k}	波矢	u	原子偏离平衡位置距离
k	波数	v	速度
k_{B}	玻尔兹曼常数, $1.381 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$	\mathbf{x}	原子位置矢量
L	长度	x	原子位置
l	平均自由程	ZT	热电优值
希腊字母			
γ	洛伦兹函数半高半宽	τ	声子弛豫时间
ε	势函数势阱深度	v	声子群速度
η	交叉界面导热效率	Φ	频谱能量密度
θ	键角	φ	二阶原子间力常数
κ	热导率, $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	φ^{d}	二面角
σ	势能为零时的原子间距	ψ	三阶原子间力常数
σ_{e}	电导率	ω	角频率

目 录

摘 要	I
Abstract.....	III
主要物理量名称及符号表	VII
目 录	VIII
1 绪 论	1
1.1 引言.....	1
1.2 有机材料简介.....	3
1.3 有机材料热输运研究现状.....	4
1.4 本文的研究内容及章节安排.....	14
1.5 本章小结.....	16
2 声子热传导理论和分子动力学方法	17
2.1 声子热传导理论.....	17
2.2 分子动力学简介.....	22
2.3 基于分子动力学的分析方法.....	32
2.4 本章小结.....	37
3 范德华限域效应促进聚乙烯晶体热输运	38
3.1 背景现状与意义.....	38
3.2 分子动力学模拟设置.....	39
3.3 范德华限域效应提高聚乙烯热导率.....	42
3.4 范德华限域效应机理分析.....	44
3.5 本章小结.....	48
4 平行联接提高环氧树脂聚合物热导率	49
4.1 背景现状与意义.....	49
4.2 分子动力学模拟设置.....	51

4.3 交联环氧树脂热导率随交联度的变化.....	54
4.4 自下而上平行联接提高环氧树脂热导率.....	55
4.5 形态机理分析.....	57
4.6 环氧树脂单链热导率.....	58
4.7 本章小结.....	59
5 掺杂调控聚乙烯二氧噻吩晶体热导率	61
5.1 背景现状与意义.....	61
5.2 分子动力学模拟设置.....	62
5.3 聚乙烯二氧噻吩晶体热导率.....	66
5.4 掺杂对聚乙烯二氧噻吩晶体热导率的影响.....	68
5.5 掺杂影响机理分析.....	71
5.6 本章小结.....	77
6 二聚并三噻吩分子晶体热运输	79
6.1 背景现状与意义.....	79
6.2 分子动力学模拟设置.....	80
6.3 二聚并三噻吩分子晶体热导率.....	82
6.4 二聚并三噻吩分子晶体的热电性能.....	84
6.5 本章小结.....	85
7 酞菁铜分子晶体纳米带界面导热	86
7.1 背景现状与意义.....	86
7.2 交叉界面导热模型.....	88
7.3 分子动力学模拟设置.....	92
7.4 铜酞菁分子晶体纳米带界面热导.....	94
7.5 基于表面粗糙度的接触力学分析.....	95
7.6 搭接方式与表面重构的影响.....	99
7.7 本章小结.....	101

××××××博士学位论文

8 全文总结与工作展望	102
8.1 本文工作总结.....	102
8.2 本文特色与创新之处.....	103
8.3 下一步工作展望.....	104
致 谢	105
参考文献	106
附录 1 攻读博士学位期间发表的学术论文	129
附录 2 攻读博士学位期间参加的学术会议	131
附录 3 攻读博士学位期间参与的科研项目	133

1 绪 论

1.1 引言

人类对能源无止境的追求极大促进了能量转换和管理相关的材料、器件的发展^[1]。在过去几十年里，人类极尽努力去寻找高效的热电材料，从而可以将低品位热能转换为可用的电能，提高能源利用效率^[2]。另一方面，目前一直迫切需要高热导率材料来改善电子器件工作过程中的散热问题^[3]。有机材料及其复合材料功能多样、质量轻、成本低、化学稳定性优异，广泛应用于诸多工业领域（从结构材料到电子器件），在日常生活中也无所不在。有机材料在能量转换和管理领域也有着极其广泛的应用。

集成电路里的“热点”（Hot spot）已经成为限制微电子行业进一步发展的主要瓶颈^[4, 5]。而散热问题将微处理器的运算频率限制在几千兆赫兹，否则其功率密度将超过 100 Wcm^{-2} ^[6]。为了将热量从“热点”处散出，需要将器件附着在散热器上。但是，由于表面存在一定的粗糙度，当两种材料放在一起时，只有一小部分表面能够接触在一起。如图 1-1a 所示，两表面之间存在着大量的间隙和孔洞，里面填满着空气，这使得接触表面间存在极大的界面热阻，降低了散热效率。为了降低界面热阻，一般采用热界面材料（Thermal interface material, TIM）填充两表面之间的间隙。热界面材料常用的均为有机材料，因为有机材料具有良好的热机械性能、电绝缘性等。

总界面热阻（ R_{TIM} ）由两部分组成： $R_{\text{TIM}} = R_{\text{C}} + 2R_{\text{int}}$ ， R_{int} 为热界面材料和基底之间的界面热阻， R_{C} 为热界面材料的热阻^[7]。以一般商用的热界面材料为例，根据其厚度和热导率 κ ， R_{C} 估计在 10^{-6} 到 $10^{-5} \text{ m}^2\text{KW}^{-1}$ 之间，远大于有机材料和金属界面的 R_{int} （ 10^{-7} 到 $10^{-6} \text{ m}^2\text{KW}^{-1}$ ）。这表明，对于当前材料而言， R_{C} 在 R_{TIM} 中占主导。因此热界面材料的导热性能至关重要。

除了用于热界面材料的有机绝缘材料，有机半导体材料也被用于柔性电子器件（如图 1-1c 所示）和生物电子器件^[8]，太阳能电池^[9]等，其导热性能也直接影响到器件的散热问题和使用寿命。

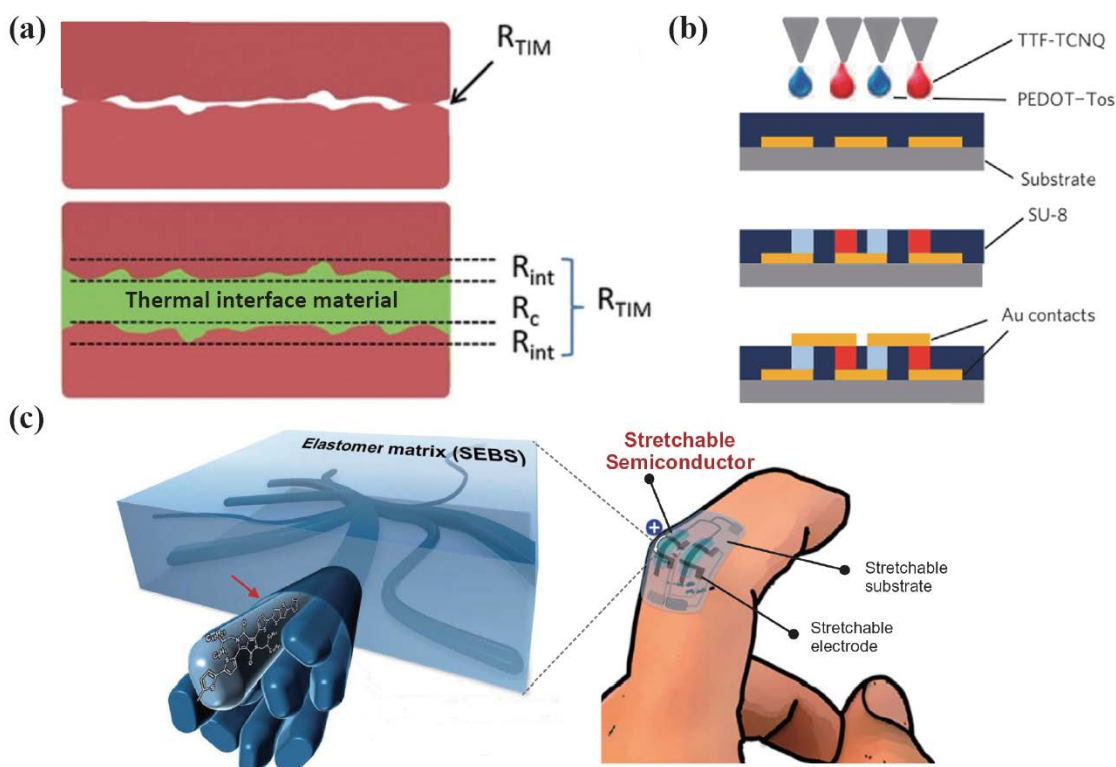


图 1-1 有机材料的广泛应用。(a) 有机材料作为热界面材料 (Thermal interface material)，用于填满两表面之间的间隙和孔洞，降低界面热阻 R_{TIM} ，摘自文献^[7]。(b) 采用光刻图案和喷墨印刷技术大规模量产的全有机热电器件，摘自文献^[10]，其中 EDOT 和 TTF-TCNQ 分别为 p 型和 n 型组分，SU-8 为光刻胶。(c) 纳米结构聚合物半导体 (Semiconductor) 组成的高度可拉伸 (Stretchable) 可穿戴薄膜晶体管，摘自文献^[8]。

另一方面，有机半导体热电材料逐步成为热电研究的焦点，因为其易于大批量生产，且无毒。图 1-1b 为已实现量产的有机热电器件示意图^[10]。衡量材料热电性能的优劣，一般采用热电优值 ZT 来表征， $ZT = \sigma_e S^2 T / (\kappa_e + \kappa_{ph})$ ，其中 S 是 Seebeck 系数， σ_e 是电导率， κ_e 是电子热导率， κ_{ph} 是声子热导率， T 是绝对温度。可以看出，低热导率有利于实现高的热电转换效率。在这一点上，相比于无机材料，有机材料往往热导率较低，具有天然的优势。

总而言之，研究有机材料的热输运与调控机理，对发展高性能电子器件、新兴柔性电子设备、和提高能源利用效率至关重要，对理解热传导基础物理问题具有一定的科学意义。

1.2 有机材料简介

有机材料的种类繁多，本节对本文中涉及到了一些有机材料进行简单的分类，如图 1-2 所示。根据导电性，有机材料可以分为有机绝缘材料和有机半导体材料。前者主要用于结构材料、日用品、电子器件封装。后者则广泛用于可穿戴电子器件，柔性太阳能电池、发光二极管和柔性热电器件等。根据分子结构，有机材料可以分为聚合物和小分子晶体等，其中聚合物又可以分为链状聚合物和交联网状聚合物等。

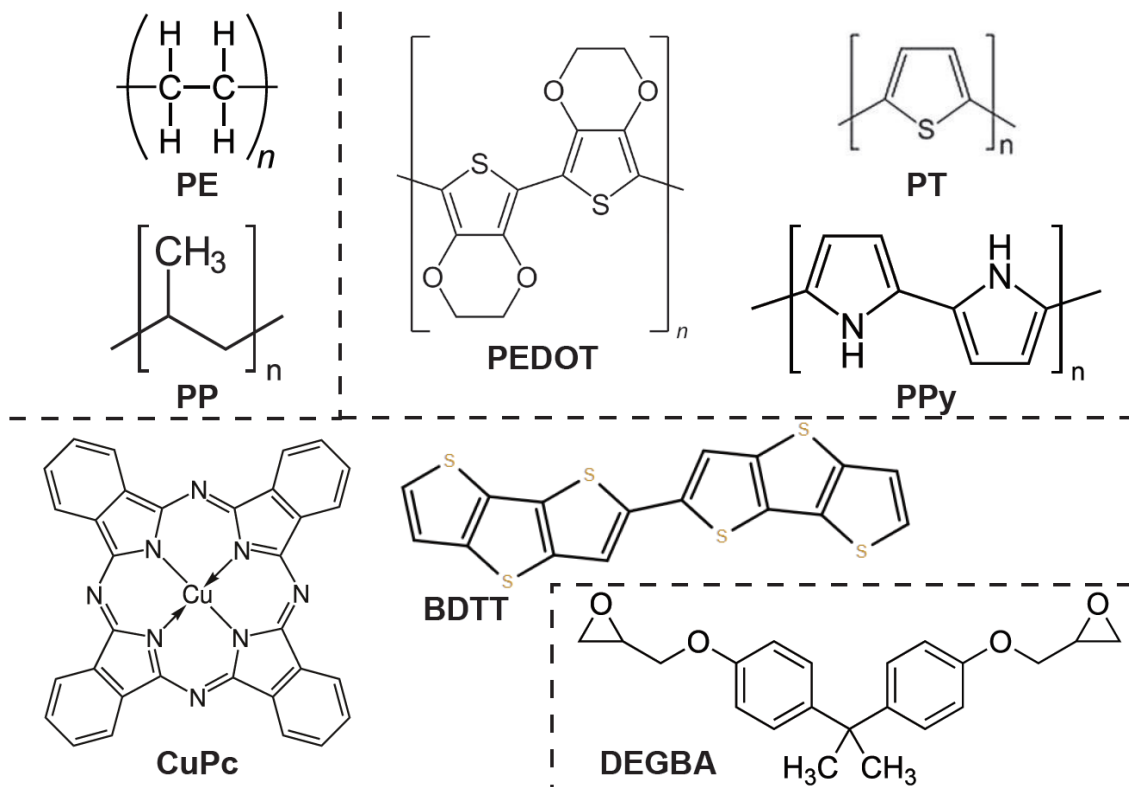


图 1-2 有机材料的简单分类。左上为绝缘链状聚合物（聚乙烯 PE，聚丙烯 PP），右上为半导体共轭链状聚合物（聚乙烯二氧噻吩 PEDOT，聚噻吩 PT，聚吡咯 PPy），左下为共轭小分子（酞菁铜 CuPc，二聚并三噻吩 BDTT），右下为交联聚合物单体（双酚 A 二缩水甘油醚 DEGBA）。

聚合物是最常用的一类有机材料。绝缘材料中，聚乙烯（Polyethylene，PE）是由乙烯单体聚合而成，是保鲜膜的主要成分。聚丙烯（Polypropylene，PP）是由丙烯单体聚合而成，聚氯乙烯则是由氯乙烯单体聚合而成，都是塑料袋的主要成分。半导体材料中，聚乙炔（Polyacetylene，PA）是最早发现的可导电的有机物，聚吡咯

(Polypyrrole, PPy)、聚噻吩 (Polythiophene, PT) 也是常见的导电聚合物。分子结构较复杂的有, 例如聚乙烯二氧噻吩 (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT), 广泛用于柔性有机导线, 太阳能电池中的空穴传输层等等。而交联聚合物中最典型的是交联环氧树脂, 即环氧树脂与固化剂发生交联反应得到的网状聚合物。环氧树脂是指分子中含有两个以上环氧基团的一类聚合物, 常用的有双酚 A 二缩水甘油醚 (Bisphenol A diglycidyl ether, DGEBA)。交联环氧树脂广泛应用于胶粘剂、玻璃钢、电子封装等领域。

小分子半导体材料中, 最常见是由含有共轭芳香环 (例如噻吩、吡咯) 的小分子自组装堆叠形成。例如, 二聚并三噻吩 (Bisdithienothiophene, BDTT) 是并三噻吩分子的二聚体, 是一种具有良好场效应性能的有机半导体。酞菁铜 (Copper phthalocyanine, CuPc) 是一种具有 18 个 π 电子的大共轭体系化合物, 是一种染料, 其中心的空位还可以与其他多种金属结合, 在催化、有机太阳能电池、和光动力学治疗极具应用价值。

1.3 有机材料热输运研究现状

1.3.1 有机材料热导率研究概述

迄今为止, 已有许多关于有机材料热输运性质的详细综述^[7, 11-13], 这里只是简要概述一些最新进展以及之前的几项代表性工作。体块有机材料的热导率通常很低, 一般在 $0.1 \sim 0.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 这个量级。对有机小分子材料而言, 由于小分子之间都是范德华相互作用, 因此传热较差, 且调控的范围和提升潜力不大。

2008年, 麻省理工学院陈刚教授课题组通过分子动力学模拟发现, 悬空的聚乙烯单链的热导率高达数百 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 甚至发散^[14], 这掀起了聚合物热输运研究的热潮。聚乙烯单链之所以具有如此高的热导率, 是因为聚乙烯沿链方向有很强的共价键作用, 从而起到很好的传热效果。但是, 我们通常的体块聚合物热导率非常之低, 这是因为聚合物的热导率与其形态结构有着极为密切的关系。对链状聚合物来说, 这是因为其中分子链的形态极为复杂。如图1-3a所示, 尽管沿分子链是共价键作用, 但是分子链

之间相互缠绕，且存在大量的缺陷和孔洞，最终使得热导率较低^[15]。而对于交联聚合物，如图1-3b所示，单体之间通过交联剂连接，尽管形成了连续的共价键网络，但是其结构杂乱无章，导致内部存在很强的声子散射，热输运性能也较差。

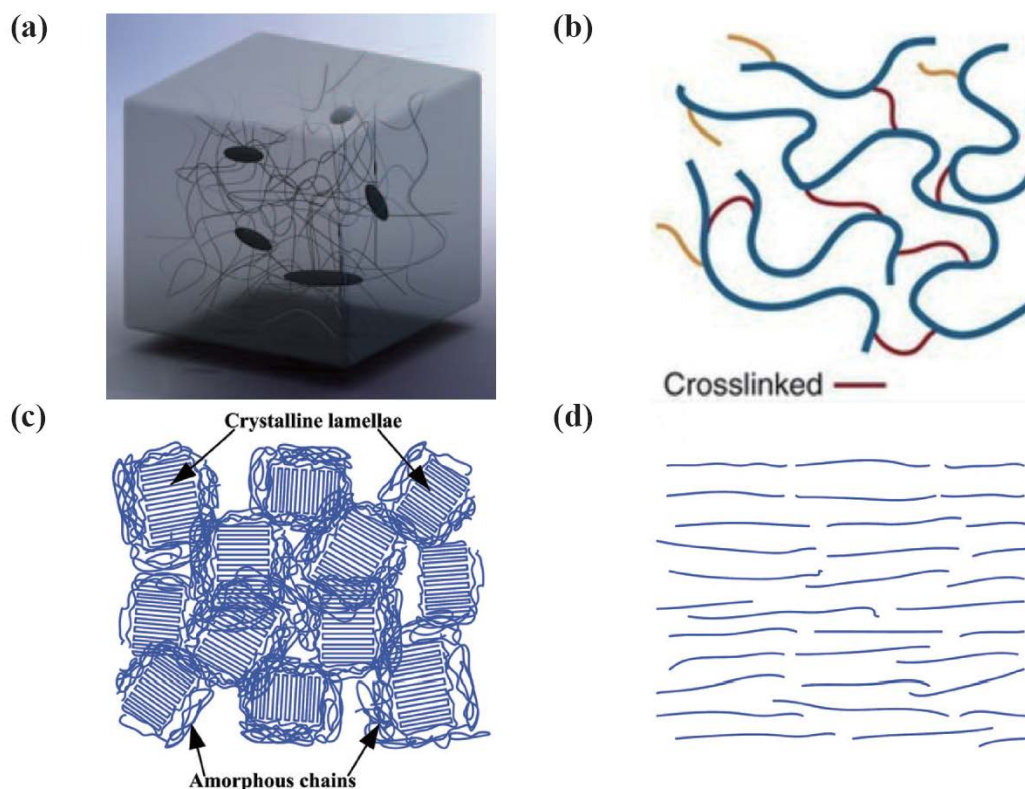


图1-3 (a)体块链状聚合物内分子链之间的缠绕、缺陷和孔洞，摘自文献^[15]。(b)交联(Crosslinked)聚合物中复杂的网状结构。链状聚合物中分子链的(c)乱序排布结构，包括晶状层(Crystalline lamellae)和无序链(Amorphous chains)，通过机械拉伸、静电纺丝等方法可以形成(d)指向性有序排布结构，从而热导率提高，摘自文献^[16]。

1.3.2 链状聚合物研究

对于链状聚合物而言，自然而然地可以想到，提高分子链排布的有序性可以增大热导率，如图1-3(c-d)所示^[16]。基于这一思路，已经发表大量的工作，也实现了热导率的大幅度提高^[7, 11]。纤维结构通常可以使得链状聚合物分子链排列较为有序。如图1-4a所示，Shen等人^[15]通过机械拉伸的方法制备出长数十毫米、直径50到500 nm的聚乙烯纳米纤维，测得热导率随拉伸比的增大而增大，400倍拉伸比纤维的热导率室

温下最高达到 $104 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。Shrestha等人^[17]提出机械拉伸和局部加热两步法，制备得到直径约 100 nm 的纳米纤维，其热导率高达 $90 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，同时具有 11 GPa 的超高强度。Zhu等人^[18]采用加热拉伸方法制备出高度晶体化的聚乙烯微米纤维，测得的热导率高达 $51 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。如图1-4b所示，Cao等人^[19]提出一种改进的纳米孔模板法，制得直径为 100 nm 的聚乙烯纳米线，测得其室温下热导率约为 $15 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。

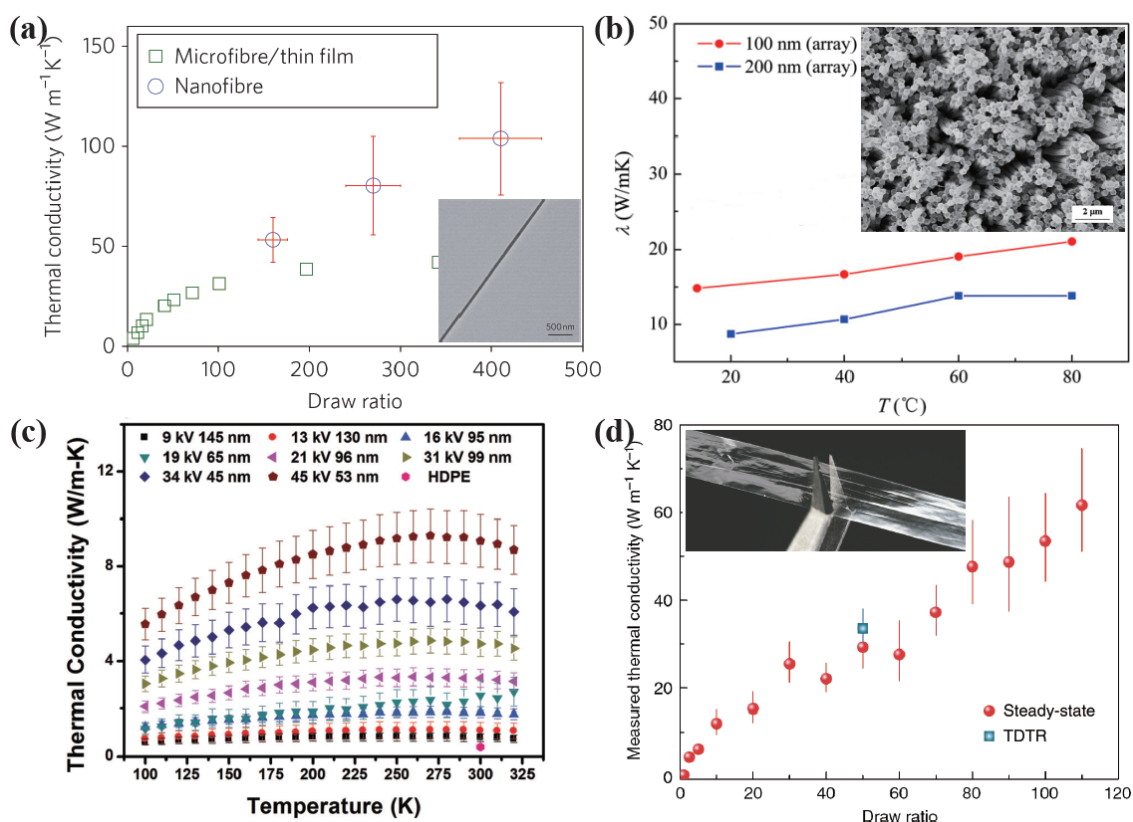


图1-4 链状聚合物实验研究。(a) 机械拉伸法制备的聚乙烯纳米纤维 (Nanofibre)，摘自文献^[15]，和微米纤维/薄膜 (Microfibre/thin film)，摘自文献^[20]，热导率随拉伸比 (Draw ratio) 增大而增大。(b) 不同孔直径的纳米孔模板制备的聚乙烯纳米线阵列 (Array) 的热导率，摘自文献^[19]。(c) 不同纺丝电压下静电纺丝聚乙烯纳米纤维热导率随温度的变化，摘自文献^[16]。(d) 卷对卷方法制备的聚乙烯薄膜的热导率，插图为样品实物图，摘自文献^[21]。

如图1-4c所示，Ma等人^[16]采用静电纺丝方法制得直径为 53 nm 的聚乙烯纳米纤维，其热导率为 $9.1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，并指出随纺丝电压升高，纤维有序性更好，热导率也随之增大。Ma等人^[22]提出了一种快速简单的一步提拉法直接从聚乙烯溶液中制得纳米纤维，

热导率最高可达 $8.8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，对应纤维直径为 40 nm 。此外，Loomis等人^[23]设计了一种制备高度有序聚合物薄膜的连续制造平台，其制得的聚乙烯薄膜的热导率最高可达约 $20 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。紧接着，麻省大学许艳菲教授在此基础上制备出热导率高达 $60 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 的聚乙烯薄膜，如图1-4d所示。此外，Singh等人^[24]采用模板电聚合（Electropolymerization）方法制备聚噻吩纳米纤维，纤维直径最小为 71 nm ，对应的热导率（ $4.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ）为体块的数值（ $0.19 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ）的23倍。

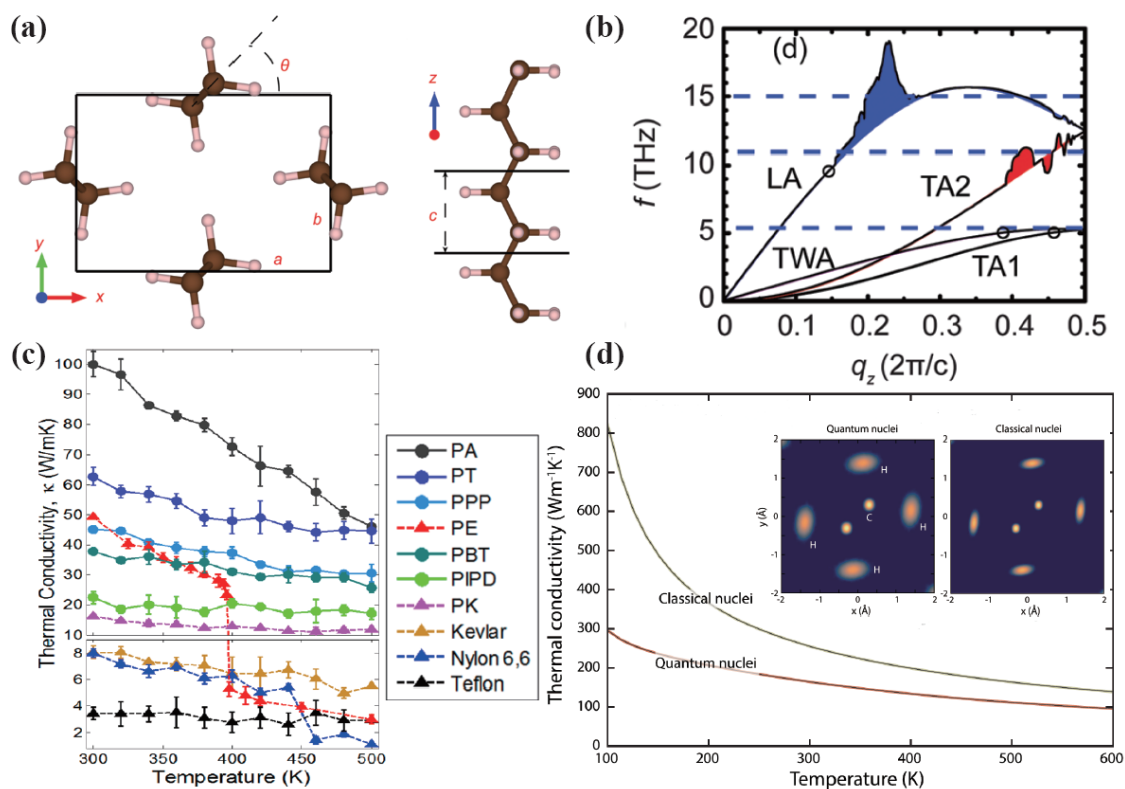


图1-5 有序链状聚物理理论模拟研究。(a) 聚乙烯晶体和单链结构图，晶格常数 $a = 6.98 \text{ \AA}$ ， $b = 4.85 \text{ \AA}$ ， $c = 2.55 \text{ \AA}$ ， $\theta = 43.4^\circ$ ，摘自文献^[25]。(b) 聚乙烯单链的部分色散关系（20 THz以下）及各声学支（纵向声学支LA，横向声学支TA1、TA2，扭转声学支TWA）对热导率的贡献，声子色散曲线上点的垂直展宽越宽，表明该模式贡献越大。三个空心点表示满足三声子Umklapp散射的三种模式，摘自文献^[25]。(c) 不同分子链聚合物晶体的结果及其对应的热导率随温度的变化，实线框内为 π 共轭链状聚合物，摘自文献^[26]。(d) 经典力学（Classical nuclei）和考虑原子核量子效应（Quantum nuclei）情况下，聚乙烯晶体沿链方向热导率随温度的变化，插图为原子的概率分布云图，摘自文献^[27]。

除了诸多实验研究之外，近些年来同时也有很多关于链状聚合物晶体的理论模拟工作，以更高层次探究其中的导热机理。Wang等人^[25]通过第一性原理和晶格动力学计算研究了聚乙烯单链和晶体，其原子结构如图1-5a所示。计算结果表明，如图1-5b所示，聚乙烯单链的纵向声学（Longitudinal acoustic, LA）声子支的群速度高达17 km/s（与金刚石接近），对热导率起主要贡献。

如图1-5c所示，Zhang等人^[26]采用分子动力学模拟，通过对比10种聚合物分子链，发现具有坚硬主干的聚合物分子具有高的热导率和热稳定性。此外，如图1-5d所示，Shulumba等人^[27]采用从头计算方法，考虑了原子核量子振动，发现氢原子的振动极大改变了三声子散射的相空间，得到的热导率结果远低于经典分子动力学结果。Zhang等人^[28]采用分子动力学模拟系统地研究了形态对聚乙烯单链和晶体热导率的影响，通过分析原子间径向分布函数发现，分子链的晶格有序性随温度升高而降低，随拉应力增大而提高。He等人^[29]也通过分子动力学模拟和晶格动力学计算研究了聚乙烯晶体的声子输运性质。Lu等人^[30]采用分子动力学模拟研究了聚乙烯半晶体热导率随结晶度的变化，并对现有的模型进行了修正。

此外，Zhang等人^[31]采用分子动力学模拟方法，研究了链间氢键作用对链状聚合物晶体热导率的影响，通过调节氢键数目使得尼龙（Nylon）晶体的热导率提高了1~2个量级。Ma等人^[32]通过分子动力学模拟发现，引入支链会降低聚降冰片烯晶体热导率，且随着支链长度增加，热导率逐渐减小然后收敛。Shi等人^[33]采用分子动力学模拟，通过改变结晶度来调控PEDOT的热导率以优化其热电性能。

1.3.3 无序链状聚合物研究

关于无序链状聚合物热导率的实验测量工作不胜枚举，这里仅简要介绍几项工作。如图1-6a所示，Xie等人^[34]测量了多种链状聚合物及聚合物盐类的热导率，发现其数值在 $0.06 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ （[6,6]-苯-C71-丁酸甲酯）到 $0.67 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ （聚乙烯膦酸钙）之间，并指出热导率与声速呈正相关。如图1-6b所示，Xu等人^[35]采用氧化化学气相沉积方法精准控制聚三己基噻吩（Poly(3-hexylthiophene), P3HT）分子共轭主干之间的 π - π 堆叠（ π - π stacking），从而增强链间传热，制得的薄膜室温下热导率高达 $2.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。

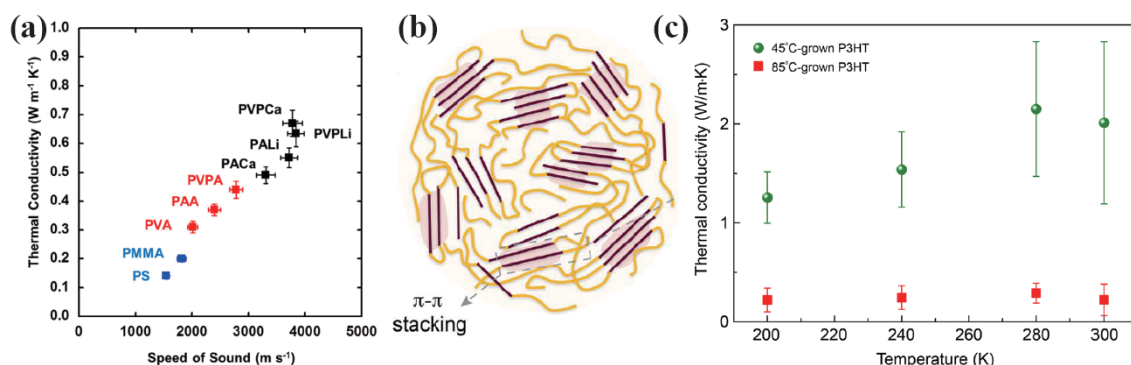


图1-6 无序链状聚合物实验研究。(a) 聚合物热导率与声速正相关，相同颜色代表同样的主干结构，摘自文献^[34]。(b) 共轭聚合物主干形成 π - π 堆叠结构，摘自文献^[35]。(c) 不同温度下生长制得的聚三己基噻吩（P3HT）的热导率随温度的变化，摘自文献^[35]。

Liu等人^[36]通过分子动力学模拟发现，随着系统施加的拉应力增大，无序排布的分子链逐渐变得有序，热导率得到大幅提高。Zhang等人^[37]通过分子动力学模拟发现，增大分子链硬度可以提高无序聚合物的热导率。Ma等人^[38]通过分子动力学模拟发现，无序聚苯乙烯纳米薄膜热导率随厚度与回转半径（Radius of gyration）之比增大。

1.3.4 交联聚合物研究

交联聚合物热导率的研究对象主要是环氧树脂。Akatsuka等人^[39]制备出具有微观高度有序结构的交联液晶环氧树脂，室温下其热导率最高达 $0.96 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。Varshney等人^[40]进行了交联环氧树脂的分子动力学模拟，结果表明范德华力对传热起主要贡献。Zeng和Xiong等人^[41]实验测得直径为211 nm的环氧树脂静电纺丝纤维室温下的热导率为 $0.27 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。Zeng等人^[42]制备出直径为180 nm的环氧树脂静电纺丝纤维热导率室温下可达 $0.8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。

除了交联环氧树脂之外，Kikugawa等人^[43]通过分子动力学模拟研究了交联度对交联聚乙烯传热的影响，如图1-7a所示，结果表明热导率随交联度增加而增大，其原因在于交联促进了沿链的传热，交联度为80%时共价键的贡献超过80%。Kim等人^[44]通过工程设计分子链间的相互作用，制得的聚丙烯胺哌啶/聚丙烯酸（PAP:PAA）旋涂薄膜的热导率室温下最高可达 $1.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。如图1-7b所示，Dong等人^[45]采用微桥法测得

直径56 nm的均苯四甲酸二酐/4,4-二氨基二苯基醚 (PDMA/ODA) 共混的静电纺丝纤维的热导率室温下可达 $4.6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。

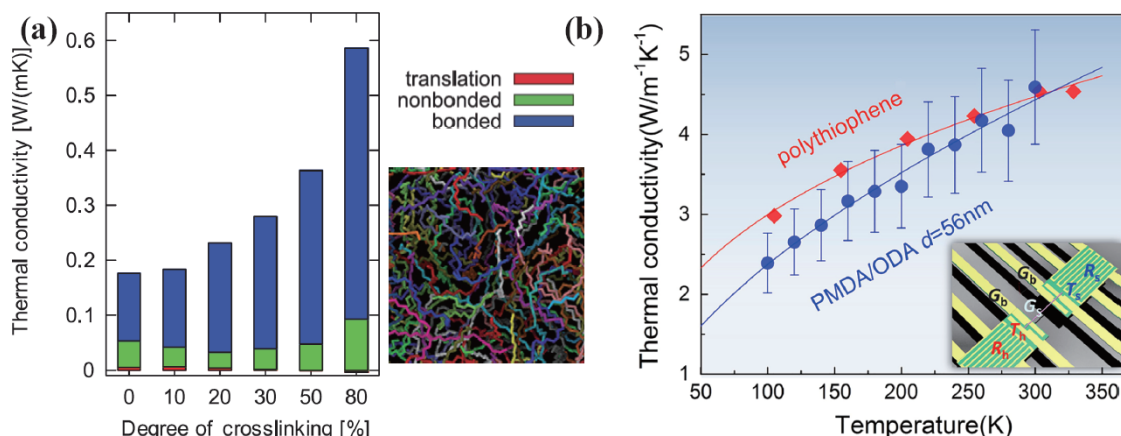


图1-7 交联聚合物研究。(a) 交联聚乙烯结构图，和不同能量传输模式（平动Translation，非成键Nonbonded，成键Bonded）对其热导率的贡献随交联度（Degree of crosslinking）的变化，摘自文献^[43]。(b) PMDA/ODA纳米纤维热导率随温度的变化，红线为文献^[24]中聚噻吩（polythiophene）纳米线的测量结果，插图为悬空微桥法测量单根纳米纤维热导率的示意图，摘自文献^[45]。

1.3.5 聚合物复合材料研究

提高聚合物热导率的另一主要途径是掺杂其他高热导率材料。关于环氧树脂，Chen等人^[46]采用溶胶凝胶法制备了SiO₂包覆的银纳米线，掺入环氧树脂中测得其室温下热导率达到 $1.03 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，远大于纯环氧树脂 ($0.19 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)，也大于掺杂无SiO₂包覆银纳米线的数值 ($0.57 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)，其原因在于SiO₂层起到了过渡作用，减小了银与环氧树脂之间的声子不匹配度，从而降低界面热阻。紧接着，Chen等人^[47]又提出掺入SiO₂纳米颗粒以改善银纳米线的分散（如图1-8a所示）。

除了环氧树脂之外，Zeng等人^[48]制备了纤维素纳米纤维和氮化硼纳米管的复合材料，实验测得掺杂的氮化硼质量分数为25%时其热导率最高，室温下为 $21 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。如图1-8b所示，其原因在于氮化硼纳米管的高热导率和氮化硼/纤维素之间的低界面热阻。Chen等人^[49]制备出纤维素纳米纤维三维连通的氮化硼纳米片气凝胶，测得室温下热导率最高达 $3.13 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ （氮化硼纳米片体积分数为9.6%）。

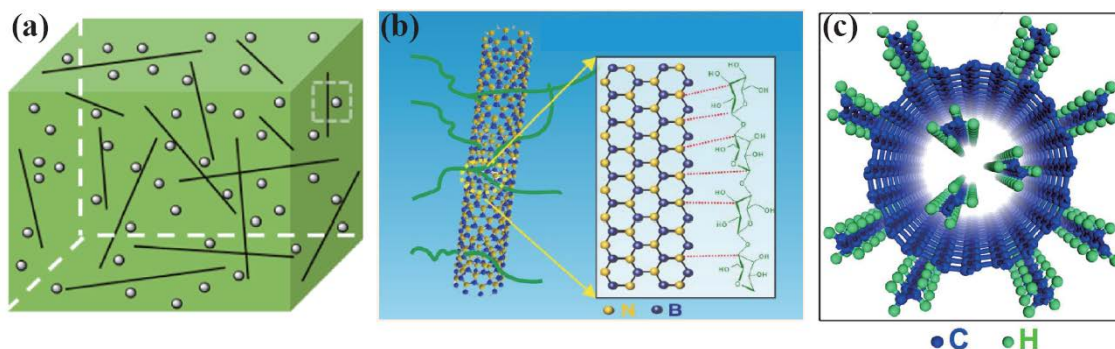


图1-8 聚合物复合材料研究。(a) 掺有SiO₂纳米颗粒和银纳米线的环氧树脂复合材料结构示意图，摘自文献^[47]。(b) 纤维素纳米纤维/氮化硼纳米管复合材料结构示意图，氮化硼/纤维素之间存在强相互作用，摘自文献^[48]。(c) 聚乙烯/碳纳米管复合材料示意图，摘自文献^[50]。

Liao等人^[50]设计出一种聚乙烯链和碳纳米管的同轴复合材料（如图1-8c所示），通过分子动力学模拟得到其室温下热导率高达 $99.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。其原因有两点，一是高热导率的碳纳米管加强了传热，二是碳纳米管使得聚乙烯链更加晶体化。Chen等人^[51]制备出聚偏氟乙烯（Polyvinylidene Fluoride, PVDF）和氮化硼纳米片的静电纺丝热压复合薄膜，其中的氮化硼纳米片有序排布，测得其面内热导率室温下高达 $16.3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，且具有良好的电绝缘性能和柔韧性。

1.3.6 有机小分子晶体研究

目前关于有机小分子导热的研究还不多。Wang等人^[52]采用分子动力学模拟方法发现，并五苯（Pentacene）晶体的热导率存在各向异性，沿 a 、 b 、 c 三个方向热导率分布为 0.72 、 1.1 、 $0.61 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。如图1-9a所示，Tang等人^[53]采用悬空微桥法测得单晶酞菁铜（CuPc）纳米带的热阻具有线性的长度依赖关系，和正相关的温度依赖，并在茈四羧酸二酰亚胺纳米带的测量中也观察到类似的结果。

如图1-9b所示，Wang等人^[54]通过分子动力学模拟研究了小分子有机半导体双萘并[2,3-b:2',3'-f]噻吩并[3,2-b]噻吩（Dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophene, DNTT）的热输运，得到其热导率具有各向异性，并研究了缺陷对热导率的影响，发现热导率随缺陷浓度增大而减小。

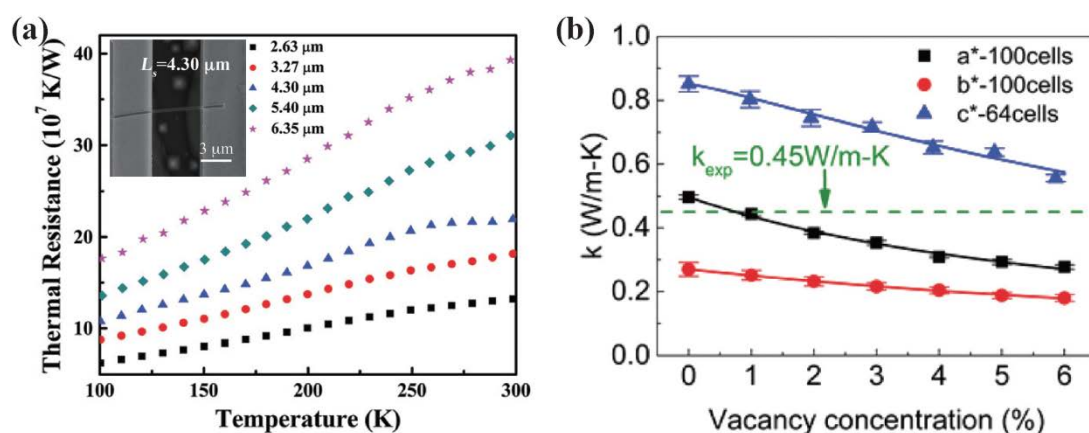


图1-9 有机小分子晶体材料研究。(a) 不同长度酞菁铜纳米带的热阻随温度的变化，插图为悬空微桥法测量酞菁铜纳米带热导率的扫描电镜图，摘自文献^[53]。(b) DNTT三个方向热导率随空位密度的变化，摘自文献^[54]。

1.3.7 有机材料热界面研究现状

在电子器件热管理中，除了提高有机材料自身的导热之外，有机界面处的热运输对热量的有效载出至关重要。相比于无机界面，有机界面热运输的研究相对较少。有机界面一般分为有机/无机界面（又可称作软/硬界面）和有机/有机界面两类。而界面有课分为不同材料形成的界面、同种材料不同晶面形成的界面、和材料之间的范德华接触界面等。

关于有机/无机界面（软/硬界面）热运输的研究，圣母大学罗腾飞教授课题组发表的综述中已有较完整的回顾与介绍^[55]，文中指出界面成键强度和振动频谱耦合是影响软/硬界面热运输的两个主要因素。如图1-10a所示，强度越大、耦合越好，则界面热导越大。

此外，Jin等人^[56]采用时域热反射法研究了酞菁铜薄膜和金属之间的界面传热，测得室温下酞菁铜/金和酞菁铜/铝的界面热阻分别为 7.8×10^{-8} 和 $2.0 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{KW}^{-1}$ ，其差异归因于不同金属界面处吸附强度不同。Ma等人^[57]通过分子动力学模拟发现，对角线电荷修饰增大了石墨烯和水之间的界面热导，其原因在于电荷使水分子的排布变得更加有序，这也为提高有机/无机界面热运输提供了指导。

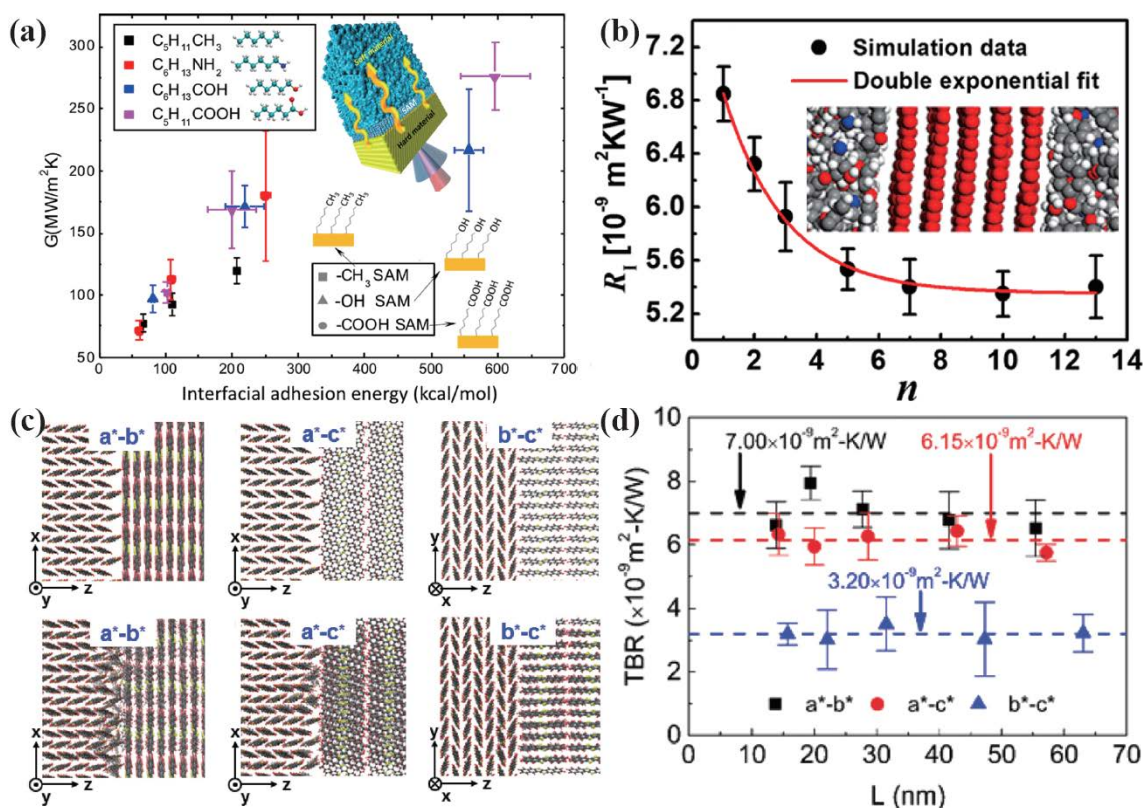


图1-10 有机界面热输运研究。(a) 不同自组装单分子层 (Self-assembled monolayer, SAM) 结构对应的界面热导随界面吸附能 (Interfacial adhesion energy) 增大而增大, 插图为软硬界面间的SAM结构示意图, 摘自文献^[55]。(b) 石墨烯/环氧树脂界面热阻随石墨烯层数的变化, 插图为石墨烯/环氧树脂界面模拟结构, 摘自文献^[58]。(c) DNTT分子晶体不同晶面形成的界面弛豫前后的模拟结构及 (d) 各自对应的界面热阻, 摘自文献^[54]。

有机/无机界面中还有一类十分重要的界面, 就是复合体系中填充料和基体之间的界面。Shen等人^[58]通过分子动力学模拟发现, 如图1-10b所示, 石墨烯/环氧树脂界面热阻随石墨烯层数增加而逐渐减小至收敛。Shen等人^[59]通过分子动力学模拟发现, 表面功能化可以减小石墨烯/环氧树脂界面热阻。Hida等人^[60]通过分子动力学模拟发现, 碳纳米管与无序聚乙烯基体之间的界面热阻高达 $10^{-7} m^2KW^{-1}$, 这一界面热阻极大地阻碍了热量的输运。

关于有机/有机界面的研究很少。Wang等人^[54]通过分子动力学模拟, 研究了双萘并噻吩并噻吩分子晶体不同晶面形成的界面之间的传热, 如图1-10 (c-d) 所示, 得到其界面热阻在 $10^{-9} m^2KW^{-1}$ 的量级。

1.3.8 有机材料热输运研究总结

通过以上回顾，关于有机材料热输运研究的几点总结如下：

1) 有机材料热输运的研究最先起源于聚乙烯链状聚合物晶体或者单链的研究，一些理论研究表明，其高热导率主要由具有超高群速度的纵向声学支贡献。相应地，也出现了一些提高链状聚合物热导率的思路，例如增强主干强度、施加拉伸应力、提升分子链有序性等。但是，相比无机晶体材料热输运研究中极其丰富的新奇结构和新颖机理，链状聚合物研究的都是简单的阵列，热输运机理的理解也主要只局限在形态层面，缺乏全新的结构设计和物理机制。

2) 提高交联聚合物（例如环氧树脂）热导率的思路主要有两点，其一是掺杂高热导率填料，其二仍是沿袭提高有序性这一思路，主要采取以机械拉伸为主的实验制备方法，但目前收效甚微。在交联聚合物热导率研究上，亟需一些交联聚合物与链状聚合物的对比研究，以及提出针对交联聚合物的提高热导率的新策略。

3) 关于链状聚合物材料热输运研究，目前主要都只是研究纯的单一组分。而对有机半导体而言，往往需要掺杂剂来实现其电学性能的优化。这种双组分甚至多组分体系中，掺杂剂对主体聚合物热输运的影响尚有待研究。

4) 作为有机半导体的重要成员之一，小分子晶体的热输运性质仍缺乏足够的研究，这对其在热电转换、光电器件领域的应用十分重要。

5) 有机材料界面热输运的研究主要关注有机-无机材料之间的界面。由于许多全有机功能器件不断涌现，而有机-有机界面传热的研究还较少，尤其是有机小分子晶体纳米材料间的界面。这也是目前有机热界面研究的空白。

1.4 本文的研究内容及章节安排

综上所述，由于有机材料具有优异的性能、低廉的成本和广泛的应用，及其在热能转换和管理领域的重要地位，研究其热输运和调控机理对日常生活和工业生产具有重大意义。基于上述研究总结，本文接下来各章的内容安排如下：

第二章简要介绍了声子热传导理论和声子散射机理，分子动力学基本原理、势函

数和热输运性质计算方法，以及基于分子动力学的分析方法（包括态密度、参与比、正则分析、模式分解、界面热导频谱分解）。

第三章提出了范德华限域效应这一新物理机制，基于此设计了交叉平铺层积结构来提高聚乙烯热输运，计算得到其热导率是目前体块聚乙烯热导率的最高值。通过对比分析不同结构中聚乙烯链的原子径向分布函数和主干二面角概率分布，发现交叉平铺层积结构中原子的振动更加晶体化。原子链所受势能的空间分布计算结果指出，交叉平铺层积结构形成的周期性范德华势垒对原子振动产生了限域效应。此外，我们还在石墨烯纳米带体系中验证了这一思路。

第四章提出基于自下而上方法的平行联接策略结构来提高环氧树脂热导率，采用动态交联方法构建了交联环氧树脂结构，研究了交联环氧树脂热导率随交联度的变化关系。我们还构建了平行联接环氧树脂结构，研究了其热导率随应变的变化，对比分析了不同结构的X射线衍射图像和径向分布函数，指出了应变使得分子结构有序性更好。此外，我们还计算了环氧树脂单链热导率随应变的变化规律。

第五章研究了掺杂对聚乙烯二噻吩晶体热导率的影响，研究了体系尺寸、掺杂浓度和温度对热导率的影响。通过热流分解计算了热传导和热对流的贡献。分析了不同掺杂浓度下体系的动力学性质和声子频谱能量密度。通过计算声子弛豫时间，指出引入掺杂剂使得声子振动峰展宽，而且还发现，掺杂剂与分子链间的非成键相互作用主要影响的是低频段声子。我们还对比分析了不同温度下的声子态密度。

第六章提出了利用体块声子晶体中的低维电子输运实现优良热电性能的思路，计算了二聚并三噻吩分子晶体的热导率，发现了其具有各向异性，通过热流自相关函数图像分析指出其分子内存在热流的反射。我们还研究了热导率随温度的变化规律。

第七章研究了酞菁铜分子晶体纳米带搭接界面的热输运，推导了交叉界面热输运理论模型，据此计算了酞菁铜纳米带间的界面热导，计算了不同搭接结构的界面热导，对比分析了其吸附能的变化。基于接触力学理论，我们分析计算了实验制备的酞菁铜纳米带间的实际吸附能和实际接触面积，指出了理论计算结果远大于实验测量值的原因。此外，我们还讨论了表面重构对酞菁铜纳米带间吸附能的影响。

第八章对本文关于有机材料热输运和调控的工作进行了总结，梳理了发现的现象

与机理，概括了提出的思路和模型，介绍了设计的结构及得到的数据，并指出了工作中存在的不足，对未来可能展开的下一步研究进行了展望。

1.5 本章小结

本章首先总结了有机材料在诸多工业应用和日常生活中的巨大应用前景，指出热运输性质对其相关器件性能的关键性。简要介绍了有机材料的分类及其分子结构，分别从链状聚合物、交联聚合物、复合材料、小分子晶体及有机材料界面等几个方面回顾了有机材料热运输的国内外研究现状，总结了目前研究仍存在的一些不足和遗漏，提出了本文需要研究的内容和论文的框架结构。

2 声子热传导理论和分子动力学方法

本章将介绍声子热运输研究的基本理论和分子动力学方法，总结了基于分子动力学模拟的分析方法，这些都是研究的有机材料热运输的手段和工具。

2.1 声子热传导理论

2.1.1 声子热运输

声子（Phonon）是一种准粒子。它是集体激发的晶格振动（Lattice vibration）的量子化格波（Lattice wave），是固体（尤其是半导体和绝缘体）中主要的热载流子。长波长的声子产生了固体中的声音，“声子”的名字正是由此而来。

在经典力学中，晶格的振动可以被分解为非局域化正则振动模式的叠加。当采用量子力学来分析这些模式时，声子就具有了一些粒子的性质。所以声子具有波粒二象性。把声子看作粒子时，它是没有自旋的玻色子（Boson），服从玻色-爱因斯坦（Bose-Einstein）分布，

$$n_{ph}^{\circ} = \frac{1}{\exp(E_{ph}/k_B T) - 1}, \quad (2-1)$$

其中， k_B 为玻尔兹曼常数， $E_{ph} = \hbar\omega_{ph}$ 为声子能量，约化普朗克常量 $\hbar = h/2\pi$ ，其中 h 为普朗克常数。

如图 2-1a 所示，热平衡粒子概率分布函数 n_p° 表明，在热平衡（上角标 \circ 是指平衡态）下，声子的分布是基于其能量 $E_{ph}/k_B T$ 。这里，因为晶体由无限多个周期性晶格组成，所以晶格的振动可以通过傅里叶变换映射到倒易空间（Reciprocal space），来抽取对应不同偏振 α 、波矢 \mathbf{k} 和频率 ω 的正则振动模式，也即声子。如图 2-1b 所示，声子分为两类：声学声子（Acoustic）和光学声子（Optical）^[61]。根据声子偏振的不同又可分为纵向（Longitudinal）和横向（Transverse）声子。声学声子一般频率较低，波长较长，对应着晶格中的声波，相邻原子的振动相位相同。光学声子产生于原胞中

原子数目大于 1 的晶格。其之所以被称为是光学的，是因为在离子晶体（如 NaCl）中它们很容易被光（如红外辐射）激发。相邻格点处正负离子的振动，会产生随时间变化的电偶极矩。光学声子对应相邻原子的振动相位相反。

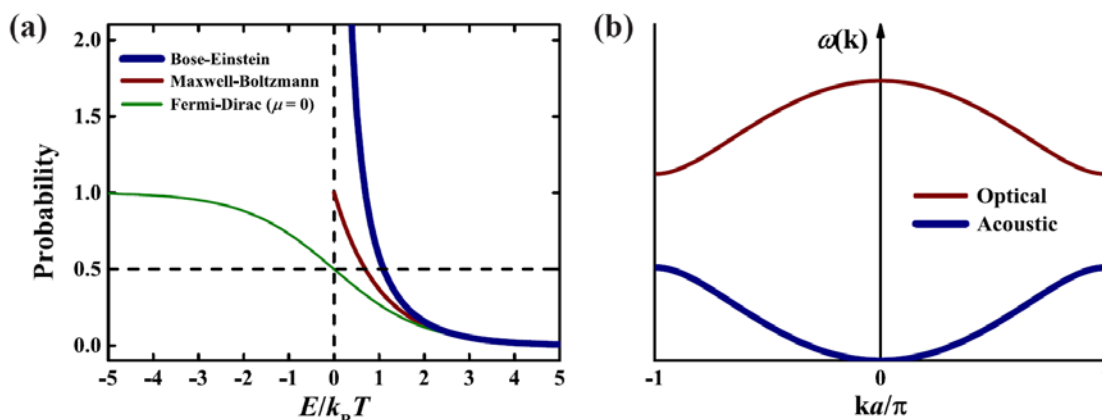


图 2-1 (a) 三种概率分布函数曲线，玻色-爱因斯坦 (Bose-Einstein) 分布，麦克斯韦-玻尔兹曼 (Maxwell-Boltzmann) 分布，和费米-狄拉克 (Fermi-Dirac) 分布 (图中为费米能级 μ 为 0 的情况)。声子服从玻色-爱因斯坦分布，流体服从麦克斯韦-玻尔兹曼分布，电子服从费米-狄拉克分布。(b) 声子的色散曲线 (此为一维双原子链的解析解)，细实线为光学 (Optical) 支，粗实线为声学 (Acoustic) 支。

固体材料中的热输运可以根据气体动力学理论来理解，那么热导率 κ 的表达式为

$$\kappa = \sum_{\lambda} c_{\lambda} v_{\lambda}^2 \tau_{\lambda}, \quad (2-2)$$

其中，下角标 λ 表示一种声子模式， c_{λ} 为声子的定容比热容， v_{λ} 为声子的群速度 (Group velocity)， τ_{λ} 为声子的弛豫时间 (Relaxation time)，即相邻两次散射之间的时间间隔。

2.1.2 晶格动力学

简谐晶格动力学 (Harmonic lattice dynamics) 通过二阶原子间力常数计算得到声子色散关系 $\omega(\mathbf{k})$ 。如果色散曲线已知，就可以计算出每个声子模式 λ 的比热。声子模式 λ 的群速度是频率关于倒易空间坐标的梯度， $\mathbf{v}_{\lambda} = \nabla_{\mathbf{k}} \omega_{\lambda}$ 。声子弛豫时间可以从非简谐晶格动力学 (Anharmonic lattice dynamics) 计算得到，这需要二阶 (简谐) 原子间力常数和高阶 (非简谐) 原子间力常数。

对于一个周期性晶体，其势能可以对原子偏离平衡位置的距离进行泰勒展开：

$$U = U_0 + \frac{1}{2!} \sum_{ij, \alpha\beta} \varphi_{ij}^{\alpha\beta} u_i^\alpha u_j^\beta + \frac{1}{3!} \sum_{ijk, \alpha\beta\gamma} \psi_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} u_i^\alpha u_j^\beta u_k^\gamma + O(u^4), \quad (2-3)$$

其中， U_0 为平衡态势能， u_i^α 、 u_j^β 、和 u_k^γ 分别为原子 i 沿 α 方向、原子 j 沿 β 方向、和原子 k 沿 γ 方向的移动距离，而 $\varphi_{ij}^{\alpha\beta}$ 和 $\psi_{ijk}^{\alpha\beta\gamma}$ 分别为二阶和三阶原子间力常数（Interatomic force constant, IFC）， $O(u^4)$ 则表示高阶项。每个原子的受力为 $\mathbf{F}_i = -\nabla_i U$ ，如果所有原子处于平衡位置， $\mathbf{F}_i = \mathbf{0}$ ，所以公式（2-3）中没有一阶项。在简谐近似下，即只保留二阶项，我们可以得到，

$$\mathbf{F}_i^\alpha = -\sum_{j, \beta} \varphi_{ij}^{\alpha\beta} \mathbf{u}_j^\beta. \quad (2-4)$$

如果第 i 个原子是第 l 个原胞中的第 b 个原子，类似地，原子序数 j 对应 (l', b') ，根据牛顿第二定律可以得到以下等式：

$$m_b \ddot{\mathbf{u}}_{lb}^\alpha(t) = -\sum_{l', b', \beta} \varphi_{lb, l'b'}^{\alpha\beta} \mathbf{u}_{l'b'}^\beta(t), \quad (2-5)$$

其中， m_b 为第 b 个原子的质量， $\ddot{\mathbf{u}}_{lb}^\alpha(t)$ 为 t 时刻原子 (l, b) 沿 α 方向的加速度。上式的平面波解为

$$\mathbf{u}_{lb}^\alpha(t) = \frac{1}{\sqrt{m_b}} \Lambda_\lambda \mathbf{e}_\lambda \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l - i\omega_\lambda t), \quad (2-6)$$

其中， \mathbf{e}_λ 为声子模式 λ 的本征矢量， Λ_λ 为波的振幅， \mathbf{R}_l 为第 l 个原胞的晶格矢量。需要注意的是，上式中的 i 是虚数单位，而不是原子序数。把公式（2-6）带入公式（2-5）可得

$$\omega_\lambda^2 \mathbf{e}_\lambda = \mathbf{D}_{bb'}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \mathbf{e}_\lambda, \quad (2-7)$$

其中 \mathbf{D} 为动力学矩阵，其表达式为

$$\mathbf{D}_{bb'}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{m_b m_{b'}}} \sum_{l'} \varphi_{0b, l'b'}^{\alpha\beta} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{l'} - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_0). \quad (2-8)$$

求解公式（2-7），即可得到声子色散关系 $\omega(\mathbf{k})$ 。

基于色散关系，我们可以得到声子的群速度，结合分布函数则可以进一步求得比热容。

2.1.3 声子散射机理

如晶格动力学方法所示，声子采用平面波模型分析。根据波粒二象性，波也可以用粒子描述。类似于电磁场中的光子，晶格振动的量子即为声子，其遵循量子力学理论。根据量子力学方法，晶格的哈密顿量形式为

$$H = \sum_{lb} \frac{p_{lb}^2}{2m_b} + \frac{1}{2!} \sum_{ij, \alpha\beta} \varphi_{ij}^{\alpha\beta} u_i^\alpha u_j^\beta + \frac{1}{3!} \sum_{ijk, \alpha\beta\gamma} \psi_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} u_i^\alpha u_j^\beta u_k^\gamma + O(u^4), \quad (2-9)$$

其中，原子序数 i 对应 (l, b) ， j 对应 (l', b') ， k 对应 (l'', b'') ， p_{lb} 为第 l 个原胞中第 b 个原子的动量。这里，我们只简单介绍一下三声子散射，因为它在声子散射中占主导^[62]。当然，也有研究给出了四声子散射过程的理论框架^[63-65]。

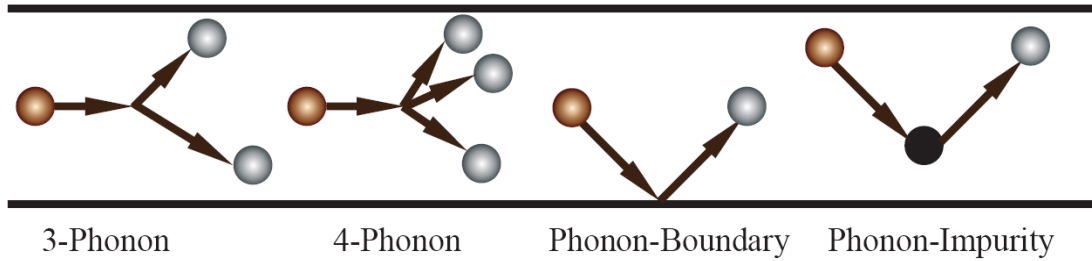


图 2-2 几种声子散射机理：三声子（3-Phonon）散射、四声子（4-Phonon）散射，声子-边界（Phonon-Boundary）散射，和声子-杂质（Phonon-Impurity）散射。

这里，我们可以引入本征的跃迁概率项 $Q_{\lambda\lambda'\lambda''}^{(\pm)}$ ，其表达式如下

$$Q_{\lambda\lambda'\lambda''}^{(\pm)} = \frac{\hbar\pi}{4N_0} \left| \sum_{lb, l'b', l''b''} \sum_{\alpha\beta\gamma} \Psi_{lb, l'b', l''b''}^{\alpha\beta\gamma} \frac{e_\lambda^\alpha e_{\lambda'}^\beta e_{\lambda''}^\gamma e^{\pm i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_l - i\mathbf{k}'' \cdot \mathbf{R}_l}}{\sqrt{m_b \omega_\lambda m_b \omega_{\lambda'} m_b \omega_{\lambda''}}} \right|^2 \Delta_{\mathbf{g}, \mathbf{k} \pm \mathbf{k}' - \mathbf{k}''} \delta(\omega_\lambda \pm \omega_{\lambda'} - \omega_{\lambda''}), \quad (2-10)$$

其中，符号 Δ 表示克罗内克函数（Kronecker delta function），符号 δ 表示狄拉克函数（Dirac delta function）。基于费米黄金定则（Fermi's golden rule）， $\omega_\lambda + \omega_{\lambda'} = \omega_{\lambda''}$ 过程的散射概率为

$$\left(\frac{\partial n_\lambda}{\partial t} \right)_{scat.}^{\omega_\lambda + \omega_{\lambda'} = \omega_{\lambda''}} = \sum_{\lambda'\lambda''} \left[-n_\lambda n_{\lambda'} (1 + n_{\lambda''}) + (1 + n_\lambda)(1 + n_{\lambda'}) n_{\lambda''} \right] Q_{\lambda\lambda'\lambda''}^{(+)} \quad (2-11)$$

类似地，我们可以给出 $\omega_\lambda = \omega_{\lambda'} + \omega_{\lambda''}$ 过程的散射概率，为

$$\left(\frac{\partial n_{\lambda}}{\partial t}\right)_{scat.}^{\omega_{\lambda}=\omega_{\lambda'}+\omega_{\lambda''}} = \sum_{\lambda'\lambda''} \frac{1}{2} \left[-n_{\lambda}(1+n_{\lambda'})(1+n_{\lambda''}) + (1+n_{\lambda})n_{\lambda'}n_{\lambda''} \right] Q_{\lambda\lambda'\lambda''}^{(-)}. \quad (2-12)$$

那么，三声子散射过程的总散射概率为

$$\left(\frac{\partial n_{\lambda}}{\partial t}\right)_{scat.}^{\omega_{\lambda}=\omega_{\lambda'}+\omega_{\lambda''}} = \sum_{\lambda'\lambda''} \left\{ \begin{aligned} & \left[n_{\lambda}n_{\lambda'}(1+n_{\lambda''}) + (1+n_{\lambda})(1+n_{\lambda'})n_{\lambda''} \right] Q_{\lambda\lambda'\lambda''}^{(+)} + \\ & \frac{1}{2} \left[n_{\lambda}(1+n_{\lambda'})(1+n_{\lambda''}) - (1+n_{\lambda})n_{\lambda'}n_{\lambda''} \right] Q_{\lambda\lambda'\lambda''}^{(-)} \end{aligned} \right\}. \quad (2-13)$$

这一公式用于计算基于声子-声子散射的弛豫时间。

如图 2-2 所示，除了声子-声子散射之外的其他散射机理包括声子-边界散射，声子-杂质散射，等等。

由于温度梯度会导致非平衡，那么声子分布函数会偏离平衡态分布，

$$n_{\lambda} = n_{\lambda}^0 + n_{\lambda}', \quad (2-14)$$

这适用于所有的声子模式。偏差 n_{λ}' 依赖于所有其他声子模式的分布函数。单一模式弛豫时间近似（Single mode relaxation time approximation）方法假设，当我们计算某一指定声子模式 λ 的分布函数时，其他声子模式处于各自的平衡态，

$$\begin{cases} n_{\lambda} = n_{\lambda}^0 + n_{\lambda}' \\ n_{\lambda'} = n_{\lambda'}^0 \\ n_{\lambda''} = n_{\lambda''}^0 \end{cases}. \quad (2-15)$$

对于 $\omega_{\lambda} + \omega_{\lambda'} = \omega_{\lambda''}$ 过程，我们可以证明以下关系式成立。

$$(1+n_{\lambda}^0)(1+n_{\lambda'}^0)n_{\lambda''}^0 = (1+n_{\lambda''}^0)n_{\lambda}^0n_{\lambda'}^0. \quad (2-16)$$

将公式 (2-15) 代入公式 (2-11)，并结合公式 (2-16)，我们可以得到

$$\left(\frac{\partial n_{\lambda}}{\partial t}\right)_{scat.}^{\omega_{\lambda}+\omega_{\lambda'}=\omega_{\lambda''}} = \sum_{\lambda'\lambda''} n_{\lambda}' (n_{\lambda''}^0 - n_{\lambda'}^0) Q_{\lambda\lambda'\lambda''}^{(+)}. \quad (2-17)$$

对于 $\omega_{\lambda} = \omega_{\lambda'} + \omega_{\lambda''}$ 过程，我们也可以得到以下关系式成立。

$$(1+n_{\lambda}^0)n_{\lambda'}^0n_{\lambda''}^0 = (1+n_{\lambda'}^0)(1+n_{\lambda''}^0)n_{\lambda}^0. \quad (2-18)$$

类似地，我们也可以得到

$$\left(\frac{\partial n_{\lambda}}{\partial t}\right)_{scat.}^{\omega_{\lambda}=\omega_{\lambda'}+\omega_{\lambda''}} = -\sum_{\lambda'\lambda''} \frac{1}{2} n_{\lambda}' (1+n_{\lambda'}^0 + n_{\lambda''}^0) Q_{\lambda\lambda'\lambda''}^{(-)}. \quad (2-19)$$

根据公式 (2-17) 和 (2-19), 基于三声子散射过程的弛豫时间 τ_{λ}^{pp} 为

$$\frac{1}{\tau_{\lambda}^{pp}} = \sum_{\lambda'\lambda''} \left[(n_{\lambda'}^0 - n_{\lambda''}^0) Q_{\lambda\lambda'\lambda''}^{(+)} + \frac{1}{2} (1 + n_{\lambda'}^0 + n_{\lambda''}^0) Q_{\lambda\lambda'\lambda''}^{(-)} \right]. \quad (2-20)$$

如果将其他一些散射过程考虑进来, 那么总弛豫时间可根据马西森定则 (Matthiessen rule) [61] 计算:

$$\frac{1}{\tau_{\lambda}} = \frac{1}{\tau_{\lambda}^{pp}} + \frac{1}{\tau_{\lambda}^B} + \frac{1}{\tau_{\lambda}^{im}}, \quad (2-21)$$

其中, τ_{λ}^B 为声子-边界散射项, τ_{λ}^{im} 为声子-杂质散射项。

2.2 分子动力学简介

2.2.1 模拟方法概述

根据热输运现象的时间和空间尺度, 可以将研究微纳尺度热传导的计算方法大致分为: 第一性原理 (First principles) 玻尔兹曼输运方程 (Boltzmann transport equation, BTE), 非平衡格林函数 (Non-equilibrium Green's function, NEGF), 分子动力学 (Molecular dynamics, MD) 模拟, 数值求解声子玻尔兹曼输运方程, 和宏观方法。不同的方法用于处理不同尺度范围的热输运问题, 而两种方法的重叠表明可以将一个尺度过渡到下一个尺度。但是, 现在仍缺乏一个通用的方法来处理任意尺度下的热输运问题。

简要说来, 第一性原理玻尔兹曼输运方程方法根据密度泛函理论 (Density functional theory, DFT) 得到的原子间力常数可以无参数求解声子玻尔兹曼输运方程。其计算成本非常昂贵, 所以体系尺寸仅限于数百个原子, 但是如今高性能计算的发展极大促进了这一方法的应用。第一性原理玻尔兹曼输运方程方法预测的结果十分准确, 可以为发现新材料提供指导。非平衡格林函数方法在研究界面和纳米结构的热传导方面十分强大, 它是受电子输运格林函数方法的启发而得到的。分子动力学模拟是指, 处于同一系综 (Ensemble) 下的一系列原子, 其相互作用采用经验势函数描述, 通过牛顿运动方程的时间演化得到其空间轨迹的方法。数值求解玻尔兹曼输运方程是

用于研究介观热运输，计算过程中需要以显式模式并入声子散射的基本信息。宏观方法则是以有限元方法（Finite element method, FEM）为代表的一类数值模拟方法。本文的研究对象为有机材料，具有天然的强非简谐性，也有诸多无序结构，鉴于此，从时间和空间尺度来看，分子动力学是最适合的方法，因此本文采用分子动力学方法研究有机材料中的热运输问题。

2.2.2 分子动力学模拟

分子动力学模拟方法根据经典力学理论描述原子体系的动力学演化过程。分子动力学模拟过程的每一步都会计算各个原子的信息，这些信息包括原子的位置、速度、和受力，然后用来预测下一步原子的信息。

在这一动力学过程中，每个粒子的运动都遵循牛顿第二定律。受力项是根据原子间作用势计算所得，所用的作用势必须准确地符合势能面。显然，原子间作用势会极大地影响分子动力学模拟的准确性。常用的经验势函数是二体相互作用，例如 Lennard-Jones (LJ) 势和 Morse 势。另外，其他的势函数也会包含三体相互作用以保证结构的稳定性，例如 Stillinger-Weber 势和 Tersoff 势。

需要注意的是，作为一个经典系统，所有的模式（自由度）在分子动力学模拟中都会被激发。但是，在低温情况下，量子系统中的高频模式会被冻结住，无法被激发，这使得经典理论会有所偏差。一般地，采用量子修正（Quantum correction）方法来量化考虑这一情况下的差异。

声子是半导体和绝缘体中的主要热载流子，而给定温度下的分子动力学模拟能够很好地捕捉晶格振动的动力学过程。此外，分子动力学模拟的优点在于潜在地包含了所有阶的非简谐声子-声子相互作用。相比之下，非平衡格林函数只能考虑简谐的情况，而多数第一性原理玻尔兹曼输运方程计算只能局限于处理三声子或者四声子散射过程。

并且，分子动力学模拟在研究多种因素对热运输的影响上也十分有效，例如折叠、应变、缺陷、位错、晶界、掺杂，等等。除了可以预测热导率之外，分子动力学模拟还广泛用于分析热运输内在机理。

2.2.3 经验势函数简介

如上所述，分子动力学模拟中经验势函数的选取会极大地影响到结果的准确性。这里，我们只介绍本研究中关注的有机材料所用到的势函数，包括传统的分子力学（Molecular mechanics）力场，和基于键级（Bond order）的势函数。

传统的分子力学力场是根据原子运动形式来描述其原子间相互作用势。如图 2-3 所示，原子间相互作用势包括：键伸缩势、键角弯曲势、二面角扭曲势、膺扭曲势、和其间的交叉或者耦合势，以及原子间非成键相互作用势（静电相互作用势和范德华相互作用势）^[66]。

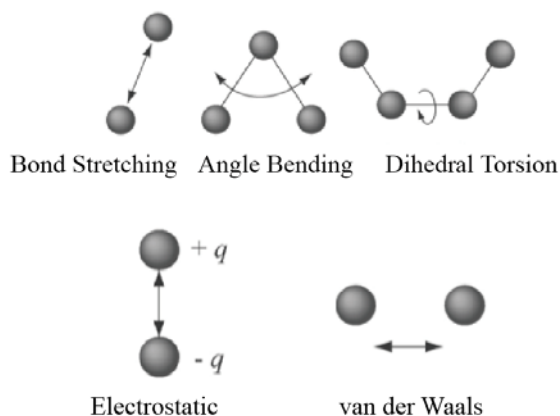


图 2-3 几种原子间相互作用势对应的振动模式：键伸缩（Bond stretching）运动，键角弯曲（Angle bending）运动，二面角扭曲（Dihedral torsion）运动，静电（Electrostatic）相互作用和范德华（van der Waals）相互作用。

分子力学力场通常分为第一类（Class I）力场和第二类（Class II）力场。第一类力场较为简单，如 CVFF（Consistent valence force field），AMBER（Assisted model building with energy refinement），OPLSAA（Optimized potentials for liquid simulations all-atom）等，仅考虑了键伸缩势、键角弯曲势、二面角扭曲势、和原子间非成键作用势，且势函数采用较简单的二阶形式。而第二类力场则更为全面，例如 COMPASS（Condensed-phase optimized molecular potentials for atomistic simulation studies），PCFF（Polymer consistent force field）等，不仅考虑了以上所述的所有项，而且键和角的势函数均采用高阶形式。分子力学力场较为简单，这里就不多加以介绍。

接下来，我们介绍一下用于描述聚乙烯原子间相互作用的 AIREBO (Adaptive intermolecular reactive empirical bond-order) 势函数^[67-70]。

大多数势函数形式的目的在于模拟物理过程，而不是化学反应。化学键的形成与断裂本质上属于量子力学过程，一般都是采用第一性原理方法来研究。然而，在如今诸多经典势函数中已经有一些能以经验方式模拟共价键的变化。其中一个成功的例子就是 Tersoff 形式的势函数^[71]：

$$U_{ij}^{Tersoff} = f_C(r_{ij}) [a_{ij} f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})], \quad (2-22)$$

$$f_R(r_{ij}) = A e^{-\lambda_1 r_{ij}}, \quad (2-23)$$

$$f_A(r_{ij}) = B e^{-\lambda_2 r_{ij}}, \quad (2-24)$$

$$f_C(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r_{ij} < R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin \left[\frac{\pi}{2} (r_{ij} - R) / D \right], & R - D < r_{ij} < R + D \\ 0, & r_{ij} > R + D \end{cases} \quad (2-25)$$

其中 r_{ij} 是第 i 个原子和第 j 个原子之间的距离，其中， f_R 代表指数形式的排斥势能二体项， f_A 表示指数形式的吸引势能二体项， f_C 是一个基于 R 和 D 的平滑截止函数，用于限制势能的计算范围，以保证原子只和其最近的邻居原子之间有相互作用，因为对许多应用来说，只考虑短程函数会极大减小计算量。

$$a_{ij} = (1 + \alpha^n \eta_{ij}^n)^{-1/2n}, \quad (2-26)$$

$$\eta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_C(r_{ik}) e^{\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3}, \quad (2-27)$$

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{-1/2n}, \quad (2-28)$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_{ik}^C g_{ijk} e^{\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3}, \quad (2-29)$$

$$g_{ijk} = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + [h - \cos(\theta_{ijk})]^2}, \quad (2-30)$$

其中 θ_{ijk} 是键 ij 和 jk 所成的键角。 a_{ij} 是一个用于限制排斥势能计算范围的函数，通常

α 设为 0 则 a_{ij} 为 1。 b_{ij} 是一个用于衡量键级的函数，假定为原子 i 和 j 配位数的单调递减函数，取决于原子 i 附近原子的局部配位数和原子 i 、 j 、 k 所成的角度。

不同于传统的分子力学力场，Tersoff 模型允许在一个模拟过程中出现共价化学键的形成和断裂。其中的多体项能够反映每个原子的局部配位环境，被用于修正常见二体项的强度。通过这种方法，每个单独的原子不会被限制与特定的邻居联接在一起，或者不会被限制于保持一个特定的杂化状态或配位数。这类模型，尽管是完全经典的，但是能真实地描述原子间共价键变化过程。而且这类势函数已经被开发用于包含硅、碳、锆、氧、氢等元素各类系统，以及由这些元素混合组成的复杂组分系统。

采用 Tersoff 形式的势函数中一个成功的例子是由 Brenner 开发的 REBO (Reactive empirical bond-order) 势函数，其各项形式和意义与上述 Tersoff 模型类似，这里不再赘述，详见文献^[67, 68]。这一模型采用 Tersoff 势函数形式来描述碳和碳氢化合物系统中的共价键相互作用：

$$U_{ij}^{REBO} = f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij}), \quad (2-31)$$

其中， f_R 和 f_A 分别为排斥和吸引的对势，其依据原子 i 和 j 的种类和两者之间的距离 r_{ij} 。多体键级项 b_{ij} 依赖于原子的位置和化学特性。

REBO 势函数，最初是被开发用于模拟金刚石的化学气相沉积过程，现在已被拓展用于准确描述固态碳和碳氢化合物的热力学、弹性、和振动性质。REBO 势函数也被用于模拟许多不同的材料和过程，包括富勒烯 (Fullerene)、碳纳米管、无定形碳、和金刚石界面的摩擦学和摩擦化学现象。

但是，REBO 并不是适合研究所有的碳氢化合物系统。尤其是，不包含非成键相互作用，使得其不适合那些分子间相互作用较为重要的系统，其中就包括很多重要的碳氢化合物系统，例如液体和薄膜，以及石墨和富勒烯这类固态材料。此外，界面系统中长程力也极其重要。除了缺少非成键相互作用，REBO 还缺少一项扭曲势能项来阻碍单键的旋转。尽管如此，以前 REBO 势函数仍被用于模拟小的碳氢化合物系统或者官能团。只是需要指出的是，准确描述扭转相互作用能够更准确地模拟这些系统。

AIREBO 势函数在原有 REBO 势函数的基础上，引入了非成键相互作用势和扭转作用势。非成键相互作用采用距离依赖的 Lennard-Jones 12-6 势，

$$V_{ij}^{LJ} = 4\varepsilon_{ij}^{LJ} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2-32)$$

其中, ε 和 σ 分别为势阱深度和势能为零时的原子间距。为了保证势函数的反应特性, 在确定包括还是排除 LJ 相互作用时, 要把系统的化学性质考虑进去。如何自适应地确定是否关掉和在什么距离关掉 LJ 相互作用, 是根据以下三条标准: (1) 原子对之间的距离; (2) 原子间成键相互作用的强度; (3) 联接原子间的共价键网络。

$$U_{ij}^{LJ} = S(t_r(r_{ij}))S(t_b(b_{ij}^*))C_{ij}V_{ij}^{LJ}(r_{ij}) + [1 - S(t_r(r_{ij}))]C_{ij}V_{ij}^{LJ}(r_{ij}), \quad (2-33)$$

其中, $S(t)$ 为开关函数, $t_r(r_{ij})$ 为标度函数, b_{ij}^* 为考虑键级的项, C_{ij} 为连通性开关项。

AIREBO 势函数中增加的另外一项是扭转相互作用势。为了考虑由局部配位环境影响的扭转势的对称性, 和常用的形式不同, 扭转势为

$$V^{tors}(\varphi) = \varepsilon^{tors} \left[\frac{256}{405} \cos^{10} \left(\frac{\varphi^d}{2} \right) - \frac{1}{10} \right]. \quad (2-34)$$

AIREBO 模型中采用的扭转势函数考虑了二面角 φ^d 中所有键的权重:

$$U^{tors} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i, j} \sum_{l \neq i, j, k} w_{ij}(r_{ij}) w_{jk}(r_{jk}) w_{kl}(r_{kl}) \times V^{tors}(\varphi_{ijkl}^d), \quad (2-35)$$

其中, $w_{ij}(r_{ij})$ 为键的权重项, 数值在 0 到 1 之间。使用键的权重确保了当给定二面角中的任意一个键断裂时对应的扭转势能将会被平滑地移除。

以上给出的形式自适应地考虑了非成键和扭转相互作用, 整个系统势能的表达式为:

$$U^{AIREBO} = U^{REBO} + U^{LJ} + U^{tors}. \quad (2-36)$$

对于本研究关注的聚乙烯, 相比于普通的分子力学力场, AIREBO 势函数能够更加准确地描述原子的振动^[14]。

2.2.4 平衡分子动力学方法

平衡分子动力学也被称作 Green-Kubo 方法, Green-Kubo 方法基于平衡分子动力学模拟中热流的涨落耗散理论来计算晶格热导率^[72, 73]。详细来说, 晶格热导率可以根

据如下 Green-Kubo 公式由热流自相关函数 (Heat current auto-correlation function, HCACF) 计算得到 (如图 2-4 所示):

$$\kappa_{\alpha\beta} = \frac{1}{k_B T^2 V} \int_0^{\infty} \langle J_{\alpha}(0) J_{\beta}(t) \rangle dt, \quad (2-37)$$

其中, J_{α} 是沿 α 方向的热流, k_B 是玻尔兹曼常数, T 是体系温度, V 是体系体积, 角括号代表系综平均。Green-Kubo 方法的优点之一是可以从相同组平衡分子动力学模拟结果得到不同方向的热导率张量。对于各向同性的体块材料, 热导率通常由三个对角线项平均得到, 因此公式 (2-37) 的分母需要乘以一个倍数 3。对于一维材料, 例如碳纳米管, 热流自相关函数是沿轴向计算得到。

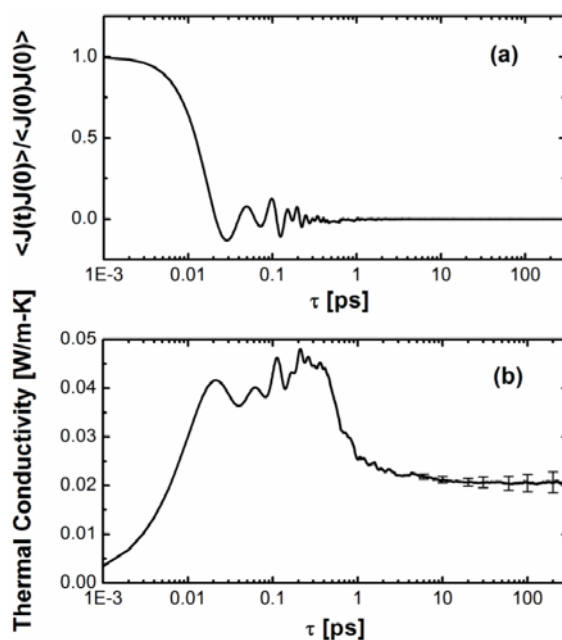


图 2-4 硅声子晶体的 (a) 归一化热流自相关函数随相关时间的变化, 和 (b) 热导率随积分上限的变化。可以看出, 热导率积分在 30 ps 后已经达到收敛, 摘自文献^[74]。

在平衡分子动力学模拟中, 热流的定义为:

$$\mathbf{J}(t) = \frac{d}{dt} \sum_i \mathbf{x}_i(t) E_i(t), \quad (2-38)$$

其中, $E_i(t)$ 和 $\mathbf{x}_i(t)$ 分别为第 i 个原子在 t 时刻的总能和坐标。热流的表达式的形式复杂, 取决于原子间作用势 (例如多体势)。以二体势为例, 公式 (2-38) 中的热流为:

$$\mathbf{J} = \sum_i^N E_i \mathbf{v}_i + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j>i}^N [\mathbf{F}_{ij} \cdot (\mathbf{v}_i + \mathbf{v}_j)] (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j), \quad (2-39)$$

其中， \mathbf{F}_{ij} 是由于原子 j 的二体相互作用施加给原子 i 的作用力。在公式 (2-39) 中，第一项描述的是对流的贡献，第二项是热传导项。如果分子动力学模拟中使用的为二体经验势，公式 (2-39) 中的二体力 \mathbf{F}_{ij} 可以很容易通过二体势的导数计算得到。此外，当考虑多体相互作用时，例如 Stillinger-Weber 势，热流的表达式中需要加入额外的三体力 \mathbf{F}_{ijk} 项。动力学理论仅仅适用于晶状固体，不同的是，Green-Kubo 方法已被广泛用于计算多种材料的热导率，包括声子气 (Phonon gas) 图像不成立的无序体系。

基于平衡分子动力学的热导率计算方法的主要挑战在于难以让时间积分上限达到无穷大和保证它的收敛性。此外，由于使用的周期性边界条件，平衡分子动力学模拟得到的热导率也存在有限尺寸依赖。因此，在大多数实际计算中，除了自相关时间之外，热导率随模拟体系尺寸的收敛性也需要进行测试和验证。

除了计算热导率以外，经典平衡分子动力学模拟还可以计算界面热导。在给定温度 T 下，模拟体系达到热平衡后，平衡分子动力学方法根据流经界面的热流的涨落来计算界面热导 G ，其理论基础是涨落耗散理论和 Green-Kubo 公式：

$$G = \frac{1}{Ak_B T^2} \int_0^\infty \langle J(0)J(t) \rangle dt, \quad (2-40)$$

其中，角括号代表系综平均， A 为界面的截面积， k_B 为玻尔兹曼常数， J 为流经界面的热流，可有以下式计算得到：

$$J(t) = \frac{dE_i(t)}{dt}, \quad (2-41)$$

其中， $E_i(t)$ 为 t 时刻界面一侧材料的内能。

2.2.5 非平衡分子动力学方法

基于傅里叶导热定律，系统的非平衡温度分布和热流直接由温度梯度控制。因此，非平衡分子动力学方法通过在模拟中施加一个温差来实现。在非金属固体中，声子是占主导的热载流子，其输运通常是扩散性的，可以用傅里叶导热定律来描述：

$$\kappa = -\frac{J}{A\nabla T}, \quad (2-42)$$

其中, J 和 ∇T 分别是非平衡稳态下沿输运方向的热流和温度梯度。分子动力学模拟中的局部温度依据以下公式计算:

$$T = \frac{1}{3Nk_B} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i \right\rangle, \quad (2-43)$$

其中, N 是局部区域内的原子数目, 角括号代表系综平均。非平衡分子动力学模拟中重要的一步是建立沿输运方向的温度梯度。建立温度梯度的方法主要有两种: 其一是, 通过恒温器来控制热浴处的局部温度 (热源、热汇); 其二是, 通过同时交换两侧热浴处的动能来控制热流。

恒温器, 也称作热浴, 用于在分子动力学模拟中保持恒定的温度, 也即正则系综。分子动力学模拟中广泛使用的有两种代表性的恒温器, 其中一种是 Nosé-Hoover 恒温器, 它在运动方程中引入一个确定性的阻尼项:

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{x}_i} - \zeta \mathbf{p}_i, \quad (2-44)$$

其中, H 是体系的哈密顿量, \mathbf{p}_i 是第 i 个原子的动量, ζ 是一个由热浴处原子的动力学决定的阻尼项:

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{1}{\tau^2} \left(\frac{\sum_i \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_i}{3Nm_i k_B T} - 1 \right), \quad (2-45)$$

其中, T 是目标温度, N 是热浴处原子的数目, τ 是热浴的响应时间。另一种是 Langevin 恒温器, 它在运动方程中同时引入了随机力 (ξ) 和耗散力 ($-\lambda \mathbf{p}_i$):

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{x}_i} + \xi - \lambda \mathbf{p}_i, \quad (2-46)$$

其中, 依据涨落耗散理论, ξ 和 λ 彼此在时间上满足 δ 关联:

$$\langle \xi(t) \xi(t') \rangle = 2m\lambda k_B T \delta(t-t'). \quad (2-47)$$

恒温器的选择可能会对纳米尺度热传导的分子动力学模拟产生重大的影响。Chen 等人^[75]指出, 相比于 Nosé-Hoover 热浴, Langevin 热浴能更加有效地形成一个线性的温度梯度且边界处温度跳跃小, 这是因为 Langevin 热浴本质上是随机性的。

另外一种建立温度梯度的方法是施加一个穿过体系的热流。这可以通过调节热浴中原子的速度来实现，或者人为地对冷端最热的原子和热端最冷的原子进行速度交换。这种施加热流的方式颠倒了热传导中传统的因（温差）和果（热流）图像，因此被称为颠倒（Reverse）非平衡分子动力学方法。相比于给定温度的热浴方法，控制热流会导致温度振荡。因此，在计算热导率之前，需要仔细验证能量交换的频率和份额，才能建立合理的温度分布。

通过在每个时间步长调节热浴区域原子的速度，向一侧热源中添加份额为 ΔE 的热能，同时在另一侧热汇中移除同等份额的能量。一般来说，当使用同样的参数来调节热源和热汇区域原子的速度时，净动能增加和减少的量相等。因此，计算热流的公式如下：

$$J = \frac{\Delta E}{A\Delta t}, \quad (2-48)$$

其中， A 是截面积， Δt 是实施速度调节的时间间隔。

在达到非平衡稳态之后，温度梯度可通过拟合温度分布的线性区域而得到。关于得到温度的模型设置，也有两种边界条件：非周期性和周期性。非周期性边界条件就是，在体系两端施加热浴，并将边界原子固定。另一方面，为了避免固定边界对热运输的影响，周期性边界设置也被广泛用于建立温度梯度。在这一设置中，公式（2-48）的分母需要乘以一个倍数 2，因为记录的热流数值考虑了双向的热运输。在有些必须使用周期性边界的情况下，模拟就必须采用这种设置，例如需要考虑长程静电相互作用时。但是，采用周期性边界条件会带来额外的计算成本，也就是不得不模拟两倍于固定边界体系尺寸的系统。

当计算体系尺寸小于声子平均自由程时，声子在体系与热源和热汇的界面处会发生边界散射。从而，热导率将会被模拟尺寸所限制，这被称为卡西米尔（Casimir）极限。对于体块材料而言，样品尺寸远大于声子平均自由程，所以不存在尺寸效应。在有限尺寸的模拟中，有效平均自由程 l_{eff} 可由下式计算得到：

$$\frac{1}{l_{eff}} = \frac{1}{l_{\infty}} + \frac{1}{L}, \quad (2-49)$$

其中， L 为模拟体系的长度， l_{∞} 为无限大体系下的声子平均自由程。公式（2-49）给

出了 $1/\kappa$ 和 $1/L$ 之间存在线性关系，因此体块材料的收敛热导率可以通过将体系尺寸外延到 $1/L = 0$ 得到。

非平衡分子动力学模拟也被广泛用于研究不同材料之间的界面热阻，也被称作 Kapitza 热阻。通过在界面处形成温度跳变 ΔT ，界面热阻则为

$$R = \frac{\Delta T}{J}, \quad (2-50)$$

其中， J 为通过界面的热流。这一方法被广泛用于研究各种界面体系，包括固/固，固/液，固/气，等等。

2.3 基于分子动力学的分析方法

2.3.1 态密度

观察振动态密度（Vibrational density of states, vDOS），是一个表征材料声子特性的强大而简单的工具。而且，态密度对许多扰动都敏感，例如温度依赖的声子散射，应变，掺杂和缺陷，等等。根据 Wiener-Khintchine 理论^[76, 77]，态密度频谱可以从分子动力学模拟中记录的速度自相关函数经傅里叶变换得到，

$$vDOS(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N m_j \int \langle v_j(t') v_j(t+t') \rangle_{t'} e^{-i\omega t} dt, \quad (2-51)$$

其中，角括号代表系综平均。或者根据 Parseval 理论，对速度进行傅里叶变换，

$$vDOS(\omega) = \lim_{t_m \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N m_j \frac{\left| \int v_j(t) e^{-i\omega t} dt \right|^2}{t_m}, \quad (2-52)$$

即可得到态密度频谱，其中， $v_j(t)$ 为原子 j 在 t 时刻的速度， t_m 为记录时间。

计算得到的 vDOS，从峰所在频率和峰高的角度，提供了声子特性的相关信息。举个例子，在多层石墨烯的界面热输运研究中，垂直平面的应变导致布里渊区（Brillouin zone）中心声子（小于 4 THz）的频移，从而增大界面热阻^[78]。另一方面，vDOS 强度（峰高）减小常被用于解释热导率的降低，等等。此外，不对称纳米结构两侧 vDOS 的不匹配，常被用于解释热整流（Thermal rectification）现象^[79]。

2.3.2 参与比

参与比 (Participation ratio) 是分析声子特性的另外一个有效方法^[62], 特别是对于声子局域化 (Localization) 现象^[80]。声子局域化是热输运中的一个常见现象, 导致这一现象的原因可以是原子缺陷, 界面, 边界或表面, 和结构形变。参与比能为研究声子局域化程度及其对热输运的影响提供一个标准。根据晶格动力学, 每个本征模式 λ 的声子参与比 P_λ 的定义为

$$P_\lambda = \frac{1}{N \sum_b \left(\sum_\alpha \mathbf{e}_{b\alpha}^{\lambda*} \mathbf{e}_{b\alpha}^\lambda \right)^2}, \quad (2-53)$$

其中, N 为总原子数目, $\mathbf{e}_{b\alpha,\lambda}$ 为第 b 个原子的本征模式 λ 对应的第 α 个本征矢分量 (偏振)。 P_λ 是 0 到 1 之间的一个无量纲参数, 1 对应运输的模式, 0 对应完全局域的模式。这里本征矢量 \mathbf{e} 可以由晶格动力学计算得到, 即求解研究体系的动力学矩阵。结构工程导致 P_λ 降低通常被认为是导致声子局域化的标志, 从而进一步降低热导率。

除了频域的角度, 参与比也能被换算用于描述声子能量的空间分布,

$$E_b = \sum_\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \text{DOS}_b(\omega), \quad (2-54)$$

其中, n 为玻色-爱因斯坦分布给出的声子占有数, 而

$$\text{DOS}_b(\omega) = \sum_\lambda \sum_\alpha \mathbf{e}_{b\alpha}^{\lambda*} \mathbf{e}_{b\alpha}^\lambda \delta(\omega - \omega_\lambda), \quad (2-55)$$

为原子 b 在频率 ω 下的声子态密度。基于每个声子模式的参与比, 我们可以选择性地传播声子或者局域声子包括进公式 (2-54) 的空间能量分布。

频谱参与比 $P(\omega)$ 也可根据任意温度下的分子动力学模拟直接计算得到, 而不需要晶格动力学计算。在没有偏振信息的情况下, 参与比可由下式计算得到:

$$P(\omega) = \frac{1}{N} \frac{\left(\sum_b \text{vDOS}_b(\omega) \right)^2}{\sum_b \text{vDOS}_b(\omega)^4}, \quad (2-56)$$

其中, $\text{vDOS}_b(\omega)$ 为第 b 个原子的局部态密度。不同于公式 (2-53), 公式 (2-56) 计算得到的参与比 $P(\omega)$ 能够考虑所有阶的非简谐声子散射, 这是分子动力学模拟的优势所在。

2.3.3 正则分析

迄今为止，非简谐晶格动力学计算局限于三声子散射或者四声子散射，这是由于其计算极其繁杂。从而其应用被限制在低温情况，因为此时高阶非简谐相互作用相对较弱。相比之下，声子频谱能量密度（Spectral energy density, SED）能直接由分子动力学模拟计算得到，这个过程同时包含了原子间相互作用的所有阶非简谐性和其他声子散射^[81-84]。

频谱能量密度通常被记为 $\Phi(\mathbf{k}, \omega)$ ，其中 \mathbf{k} 为波矢， ω 为频率。对于一个给定的声子模式 λ ，其波矢为 \mathbf{k} ，偏振方向为 α ，正则坐标（Normal mode coordinate）可由下式得到：

$$\dot{q}(\lambda, t) = \sum_{\alpha} \sum_b \sum_l \sqrt{\frac{m_b}{N}} \dot{\mathbf{x}}_{\alpha, b, l}(t) \cdot \mathbf{e}_{b\alpha}^{\lambda*} \times \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l), \quad (2-57)$$

其中， m_b 为元胞中第 b 个原子的质量， $\dot{\mathbf{x}}_{\alpha, b, l}(t)$ 为第 l 个元胞中第 b 个原子在 t 时刻的速度。那么频谱能量密度 $\Phi(\mathbf{k}, \omega)$ 可由下式计算得到：

$$\Phi(\mathbf{k}, \omega) = \sum_{\lambda}^{3N} \Phi_{\lambda}(\omega) = \sum_{\lambda}^{3N} \left| \int \dot{q}(\lambda, t) \exp(-i\omega t) dt \right|^2. \quad (2-58)$$

之前的研究^[84]发现，在通过正则分析以准确预测声子弛豫时间和平均自由程中，公式（2-57）中的本征矢量并非必需的，这是由于其正交性。没有本征矢，也能准确预测声子弛豫时间。

此外，声子弛豫时间（ τ ）可以通过用洛伦兹（Lorentzian）函数拟合得到：

$$\Phi_{\lambda}(\omega) = \frac{I}{1 + [(\omega - \omega_{\lambda})/\gamma]^2}, \quad (2-59)$$

其中， I 为峰的强度， ω_{λ} 为峰中心的频率， γ 为半高半宽（Half-width at half-maximum）。最后，每个波矢 \mathbf{k} 和频率 ω_0 的声子的弛豫时间 τ 定义为

$$\tau(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2\gamma}. \quad (2-60)$$

结合频谱能量密度分析得到的频谱弛豫时间 τ ，各个频率声子对热导率的贡献可以根据动力学理论计算，

$$\kappa(\omega_0) = \sum_{\mathbf{k}} c_V(\omega_0) v(\mathbf{k}, \omega_0)^2 \tau(\mathbf{k}, \omega_0), \quad (2-61)$$

其中， $c_V(\omega_0)$ 为频率为 ω_0 的声子的定容比热容， $v(\mathbf{k}, \omega_0)$ 为波矢 \mathbf{k} 和频率 ω_0 的声子的群速度。如公式（2-57）所示，频谱能量密度分析中只包含了分子动力学模拟中原子的位置和动量，因此，它是研究外界因素对声子散射、声子频率、和热输运性质的有效工具。

2.3.4 模式分解

平衡分子动力学模拟中的正则分析和频谱功率密度分析可以得到频谱声子性质，在非平衡分子动力学框架中也有相关的方法用于抽取频率或模式依赖的热输运信息。Zhou 等人提出时域（Time domain）和频域（Frequency domain）直接分解法（Direct decomposition method），即在非平衡分子动力学模拟中计算频谱和模式热流^[85]。频域直接分解法是基于原子受力和速度的相关函数：

$$\mathbf{K}_{ij}(t) = \frac{1}{2} \left\langle \mathbf{F}_{ij}(t') \cdot [\mathbf{v}_i(t+t') + \mathbf{v}_j(t+t')] \right\rangle_{t'}. \quad (2-62)$$

那么频谱原子热流和公式（2-62）的傅里叶变化有关，

$$\mathbf{J}_{ij}(\omega) = \text{Re} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{K}_{ij}(t) e^{-i\omega t} dt \right]. \quad (2-63)$$

根据分子动力学中热流的表达式，控制体内的频谱热流为

$$\mathbf{J}(\omega) = \frac{1}{n} \sum_n \sum_{S_1} \sum_{S_1 < S_2} \dots \sum_{S_{n-1} < S_n} \left[\sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \mathbf{J}_{ij}(\omega) \cdot (\mathbf{r}_{S_i}^0 - \mathbf{r}_{S_j}^0) \right]. \quad (2-64)$$

每个声子对总热导率的贡献定义为

$$\kappa(\omega) = -\frac{1}{V} \frac{\mathbf{J}(\omega)}{\nabla T}. \quad (2-65)$$

关于时域直接分解法，每个模式的热流为

$$\mathbf{J}_\lambda = \sum_{j,l} \frac{1}{\sqrt{Nm_j}} \left\langle E_{j,l,t} \mathbf{e}_{j,\lambda} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{j,l}) \dot{X}_{j,l,t,\lambda} - S_{j,l,t} \mathbf{e}_{j,\lambda} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{j,l}) \dot{X}_{j,l,t,\lambda} \right\rangle_t. \quad (2-66)$$

每个声子模式对总热导率的贡献为

$$\kappa_{\lambda} = -\frac{1}{V} \frac{\mathbf{J}_{\lambda}}{\nabla T}. \quad (2-67)$$

时域直接分解法可以将热导率分解到各个模式的贡献，而频域直接分解法只能进行频谱分析。两种方法都可以从声子贡献的角度用来研究热导率的尺寸效应，这一点是平衡分子动力学框架下频谱能量密度或正则分析做不到的。

2.3.5 界面热导频谱分解

界面热输运在纳米结构和复合材料中起到重要的作用。界面处的声子散射会导致 Kapitza 热阻，可以采用声学不匹配模型（Acoustic mismatch model, AMM）和漫散射不匹配模型（Diffuse mismatch model, DMM）简单地描述^[86]。此外，非平衡格林函数方法对界面处热传导给出了一个更加精确的描述。但是这些方法都无法直接考虑原子间非简谐作用力带来的非弹性效应。为了评估平面界面处非弹性散射的重要性，Sääskilähti 等人开发了一种方法，可以对界面热导中弹性和非弹性的贡献进行分解^[87]。通过将原子间作用力进行展开，在仅考虑二体相互作用的情况下，

$$F_{ij}^{\alpha} = \sum_{\beta \in \{x,y,z\}} k_{ij}^{\alpha\beta} (u_j^{\beta} - u_i^{\beta}) + \frac{1}{2} \sum_{\beta, \gamma \in \{x,y,z\}} \gamma_{ij}^{\alpha\beta\gamma} (u_j^{\beta} - u_i^{\beta})(u_j^{\gamma} - u_i^{\gamma}) + \dots, \quad (2-68)$$

其中， k_{ij} 和 γ_{ij} 分别为二体相互作用的简谐和第一阶非简谐原子间力常数，仅考虑上式中的前两项，那么界面的热流为

$$K_{ij}(\tau) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta \in \{x,y,z\}} k_{ij}^{\alpha\beta} A_{ij}^{\beta\alpha}(\tau) + \frac{1}{4} \sum_{\alpha, \beta, \gamma \in \{x,y,z\}} \gamma_{ij}^{\alpha\beta\gamma} B_{ij}^{\beta\gamma\alpha}(0, \tau), \quad (2-69)$$

其中的相关函数 A_{ij} 和 B_{ij} 为

$$A_{ij}^{\beta\alpha}(t_1 - t_2) = \left\langle [u_j^{\beta}(t_1) - u_i^{\beta}(t_1)] [v_i^{\alpha}(t_2) + v_j^{\alpha}(t_2)] \right\rangle, \quad (2-70)$$

$$B_{ij}^{\beta\gamma\alpha}(t_1 - t_2, t_1 - t_3) = \left\langle [u_j^{\beta}(t_1) - u_i^{\beta}(t_1)] [u_j^{\gamma}(t_2) - u_j^{\gamma}(t_3)] [v_i^{\alpha}(t_3) + v_j^{\alpha}(t_3)] \right\rangle. \quad (2-71)$$

对公式（2-69）进行傅里叶变换得到

$$\tilde{K}_{ij}(\omega) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta \in \{x,y,z\}} k_{ij}^{\alpha\beta} \tilde{A}_{ij}^{\beta\alpha}(\omega) + \frac{1}{4} \sum_{\alpha, \beta, \gamma \in \{x,y,z\}} \gamma_{ij}^{\alpha\beta\gamma} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} \tilde{B}_{ij}^{\beta\gamma\alpha}(\omega', \omega). \quad (2-72)$$

对界面两侧相互作用的所有原子 i 和 j 求和，并除以界面温差 ΔT 和面积 A ，那么热导

的频谱分析可以分解为弹性和非弹性的贡献:

$$G = \frac{2}{A\Delta T} \int_0^\infty \frac{d\omega}{2\pi} \sum_{i \in I, j \in J} \text{Re}[\tilde{K}(\omega)] \approx \int_0^\infty \frac{d\omega}{2\pi} [g^{el}(\omega) + g^{inel}(\omega)]. \quad (2-73)$$

非简谐贡献的准确性取决于对原子间作用力进行展开的阶数。因为这个方法可以得到界面处的频谱热导, 我们可以研究界面热输运中占主导的声子频率以及温度依赖的弹性和非弹性贡献。研究发现, 高温下, 非弹性效应极大地促进了界面处的能量输运, 而一些简谐方法(例如格林函数)就无法解释这类非简谐相互作用主导界面传热的效应。

2.4 本章小结

本章首先较为详细地介绍了声子热传导的基础知识, 然后概述了微纳尺度热传导的多尺度计算方法, 还详细说明了分子动力学基本原理以及本论文研究使用的势函数, 最后列举并详细介绍了基于分子动力学模拟的理论分析方法及其原理。这些理论和方法是本论文研究工作的基础和重要手段。

3 范德华限域效应促进聚乙烯晶体热输运

在诸多有机材料中，链状聚合物是极具前景的散热材料之一。聚乙烯是结构最简单且应用最广泛的链状聚合物。本章将采用分子动力学模拟对聚乙烯链状聚合物的声子输运进行研究，探索范德华力对其热导率的影响，并分析其内在机理。

3.1 背景现状与意义

范德华相互作用在现实中广泛存在，其源于量子振荡电荷之间的电磁力^[88]。范德华相互作用在诸多领域扮演着重要的角色，例如凝聚态物理^[89-92]，化学反应动力学^[93]，生物复杂大分子组装^[94]。在传热领域，范德华相互作用也显著影响着纳米结构材料中的声子输运，这是因为纳米结构具有很大的比表面积^[95, 96]。纳米尺度热输运对许多实际应用（包括能量转换和电子封装）极其重要^[74, 97-100]。一般地，纳米材料的使用形式是形成束或者放于基底上，这不可避免地会使其受到范德华相互作用。因此，非常需要理解范德华相互作用如何影响纳米结构材料中的热输运。

在过去数十年里，已有大量的努力投入于研究这一主题。通常来说，之前的理论和实验研究给出，范德华相互作用阻碍纳米结构中的声子输运，从而导致热导率降低^[101-107]。最近，Yang 等人^[108]和 Zhang 等人^[109]分别通过实验表明，范德华相互作用提高了类石墨烯六方氮化硼纳米带（Boron nitride nanoribbon, BNNR）和准一维范德华晶体 $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Se}_8$ 纳米线的热导率。在理解范德华相互作用对声子输运的影响上，目前仅有一些关于作用强度对 Frenkel-Kontorova 晶体^[110]和 Fermi-Pasta-Ulam 链^[111]传热的模拟研究。

本章理论研究了范德华相互作用如何调控（尤其是促进）纳米尺度热输运。首先，我们提出了一种人为设计纳米结构的策略。其次，基于这一策略构建了全新体系，相应的平衡分子动力学模拟结果表明，范德华相互作用促进了声子输运。最后，为了揭示其内在物理机制，我们进行了形态、局域范德华势能和动力学性质的量化分析。

我们提出了一个全新的范德华限域效应，即范德华相互作用能够对原子形成势

垒，从而限制振动幅度，减弱非简谐声子散射，促进热运输。范德华势垒可由人为设计的纳米结构实现。所以，一个恰当的设计策略是关键问题。在下文中，我们构建了一种人工结构，即交叉平铺层积（Crosswise paved laminate, CPL）结构，然后计算了其热导率，并与其他对应的子结构进行了对比，例如单根聚乙烯链（Single-chain polyethylene, SC-PE），和单层石墨烯纳米带（Single-layer graphene nanoribbon, SL-GNR）。

3.2 分子动力学模拟设置

3.2.1 分子动力学模拟结构

我们以聚乙烯链和石墨烯纳米带为基本单元，构建了交叉平铺层积结构。如图 3-1 所示，排列整齐的链或者带一层层地平铺，并且相邻两层的排列方向是交叉垂直的。聚乙烯链的夹角为 90° ，而石墨烯纳米带的夹角为 120° ，这是由于石墨烯具有正六边形结构。

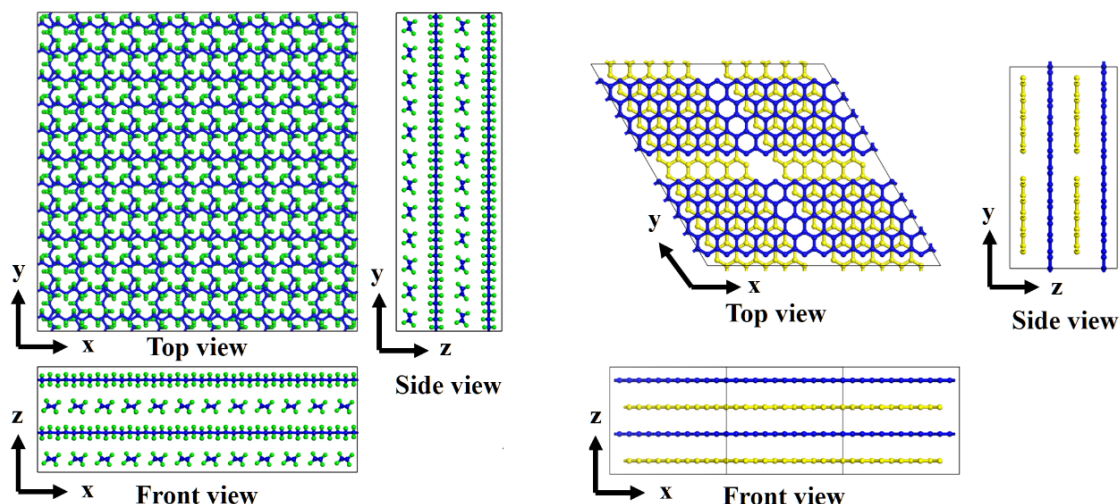


图 3-1 交叉平铺层积结构三视图。左为交叉平铺层积聚乙烯链，其中碳原子为蓝色，氢原子为绿色。右为交叉平铺层积石墨烯纳米带，蓝色和黄色表示位于不同层的碳原子。

为了得到弛豫后的交叉平铺层积聚乙烯结构，我们先采用 LAMMPS 中的标准共轭梯度能量最小化方法对初始结构进行了优化。然后，体系在恒温恒压系综下运行了

100 ps。图 3-2 给出了体系压强随时间的变化，可以看出，弛豫过后体系沿三个方向都没有应力。对于交叉平铺聚乙烯模拟体系，弛豫之后的体系尺寸为 5.16 nm × 3.42 nm × 5.16 nm。其中的链为 20 倍原胞长，其初始长度为 5.08 nm，这意味着存在一个 1.6 % 的轻微拉伸应变，而之前的研究表明这对聚乙烯链的热导率几乎没有影响^[28]。

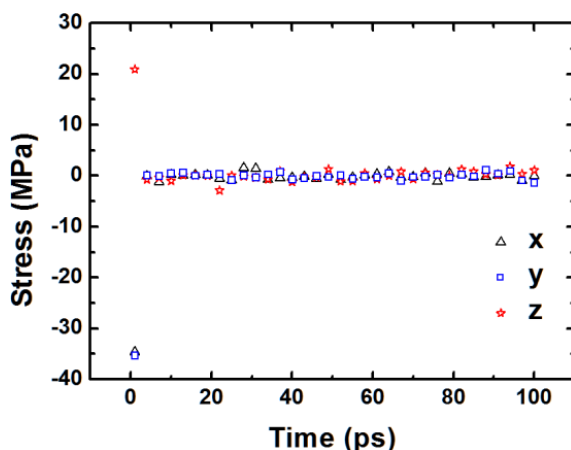


图 3-2 恒温恒压弛豫过程中交叉平铺层积聚乙烯体系的压强。

关于结构的热力学稳定性，我们认为模拟体系应当运行足够长的时间（远超出分子动力学模拟时间尺度），以达到一个稳态。在本研究中，我们进行了恒温恒压弛豫过程，得到了一个合理的质量密度 (0.975 gcm^{-3})。而且，我们在较宽的温度范围 (250 ~ 400 K) 内进行了分子动力学模拟，交叉平铺层积聚乙烯结构在高温 (400 K) 下仍能保持稳定。此外，值得注意的是，鉴于最近一个关于编织有机分子链的实验研究^[112, 113]，交叉平铺结构是有可能制备出来的。而且，之前的实验也制备出来了类似的结构，例如正交的自组装多层聚合物网格^[114]，这也表明了这类结构是热力学稳定的。

3.2.2 分子动力学模拟过程

交叉平铺结构的热导率根据 Green-Kubo 公式计算得到，具体设置细节如表 3-1 所示。聚乙烯和石墨烯纳米带内的原子间相互作用由 AIREBO 势函数描述^[68, 69, 115]，AIREBO 势函数能真实地描述体系的动力学和非简谐性^[116]。在所有的模拟中，我们采用的速度 Verlet 算法对运动方程进行时间演化。所有模拟的初始条件为共轭梯度优化后的平衡位置 and 对应给定温度下的随机速度。体系在 0 bar 的恒温恒压系综下运行

100 ps。我们采用的步长为 0.1 fs，在 5 ns 的微正则系综下每 1 fs 记录一次运动轨迹，其间系统处于平衡态且总能量的均方差小于 0.005%。

表 3-1 分子动力学模拟设置

方法	平衡分子动力学 (Green-Kubo 方法)				
势函数类型	AIREBO				
模拟过程					
系综	设置				目的
NPT	步长 (fs)	0.1	运行时间 (ns)	0.1	弛豫结构
	温度 (K)	300	压强 (bar)	0	
	边界条件		周期性		
NVT	步长 (fs)	0.1	运行时间 (ns)	0.1	弛豫结构
	温度 (K)	300	热浴	Nosé Hoover	
	边界条件		周期性		
NVE	采样时间间隔 (fs)	1	运行时间 (ns)	5	记录
	相关时间 (ps)	500	温度 (K)	300	
	边界条件		周期性		

Green-Kubo 公式将热流的平衡态振荡，以自相关函数的形式，通过振荡耗散理论与热导率联系起来。根据理想的聚乙烯晶体的晶格常数，单根聚乙烯链的截面积为 18 \AA^2 。我们结合了时间平均和系综平均以获得更好的统计平均。以下展示的结果都是 5 个不同初始条件的独立模拟结果的平均。

3.2.3 热导率的尺寸效应

实际上要用一个有限的分子动力学模拟单元准确地模拟一个无限大的体系，我们沿三个方向采用了周期性边界条件，从而让声子不被边界散射。对于交叉平铺层积结构，其沿两个面内方向 (x 和 y) 的热导率远大于由非成键相互作用贡献的垂直平面方向 (z) 的热导率 ($< 1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)。因此在第三章中，我们只关注交叉平铺层积结构沿面内两个方向的热导率。

为了得到合理的平衡分子动力学模拟体系长度，我们研究了 300 K 下聚乙烯单链 (SC-PE)，聚乙烯阵列 (Array-PE)，交叉平铺层积聚乙烯 (CPL-PE)，和交叉平铺层积石墨烯纳米带 (CPL-GNR) 的热导率的长度依赖关系。如图 3-3 所示， $\kappa_{\text{SC-PE}}$,

$\kappa_{\text{Array-PE}}$, $\kappa_{\text{CPL-PE}}$, 和 $\kappa_{\text{CPL-GNR}}$ 都在体系长度大于 5 nm 后收敛。因此, 我们选择 5 nm 的体系长度以克服尺寸效应。

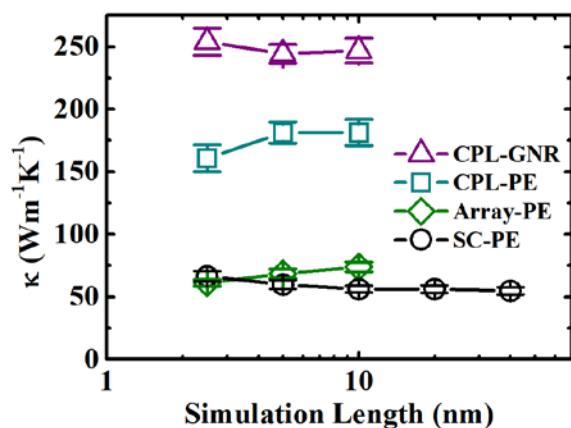


图 3-3 单链聚乙烯 (SC-PE), 阵列聚乙烯 (Array-PE), 交叉平铺层积聚乙烯 (CPL-PE), 和交叉平铺层积石墨烯纳米带 (CPL-GNR) 在 300 K 下热导率的模拟尺寸 (Simulation length) 依赖关系。

在广泛使用的两种分子动力学模拟方法中, 即非平衡分子动力学和平衡分子动力学, 本研究更适合采用后者。平衡分子动力学的优点是, 可以通过采用周期性边界条件来模拟一个无限长的一维结构 (纳米管或者单链), 无限大的二维结构 (石墨烯), 或者一个体块的三维结构。也就是说, 声子不会在边界处被散射。当模拟单元足够大时, 计算得到的热导率数值将收敛, 这是由于声子模式和声子散射同时增加带来的竞争效应。在我们这项工作中, 图 3-3 表明热导率在体系尺寸大于 5 nm 收敛。其中单链聚乙烯的热导率结果与 Liao 等人^[117]结果接近。

3.3 范德华限域效应提高聚乙烯热导率

如图 3-4a 所示, 单链聚乙烯和单层石墨烯纳米带的热导率在室温下分别为 $54 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 和 $64 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。 $\kappa_{\text{SC-PE}}$ 的数值与之前的模拟研究结果接近^[37, 50]。 $\kappa_{\text{SL-GNR}}$ 的数值略小于之前研究采用相同方法得到的模拟结果^[116, 118], 这是因为所模拟的纳米带的宽度较小。在范德华相互作用的影响下, 聚乙烯体系和石墨烯纳米带体系的热导率从阵列结构到交叉平铺层积结构依次增大。特别是, 交叉平铺层积结构的热导率比单根的大几倍, 这是由于范德华限域效应减弱了声子散射, 下文会详细讨论。

在室温下， $\kappa_{\text{CPL-PE}}$ 和 $\kappa_{\text{CPL-GNR}}$ 分别高达 $181 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 和 $254 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。单链聚乙烯和交叉平铺层积聚乙烯都表现出负的热导率温度依赖关系。此外， $\kappa_{\text{CPL-PE}}$ 的数值（例如 300 K 下的 $181 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ）是用整个体块结构的截面积计算得到的。当我们考虑每一层对导热的贡献时，其中聚乙烯链垂直于传热方向的那些层的热导率极低。因此，绝大部分的贡献来自于聚乙烯链平行于传热方向的那些层，那么粗略估计，这些层的热导率是 $\kappa_{\text{CPL-PE}}$ 的两倍（例如 300 K 下的 $362 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ）。同样地，石墨烯纳米带的交叉平铺层积结构也具有更高的热导率。进一步来说，交叉平铺层积结构具有沿两个方向的高热导率。与传统的阵列结构相比，增加了一个额外的有效散热的维度。在某种程度上，两个方向的高热导率也意味着热输运性质的提高。

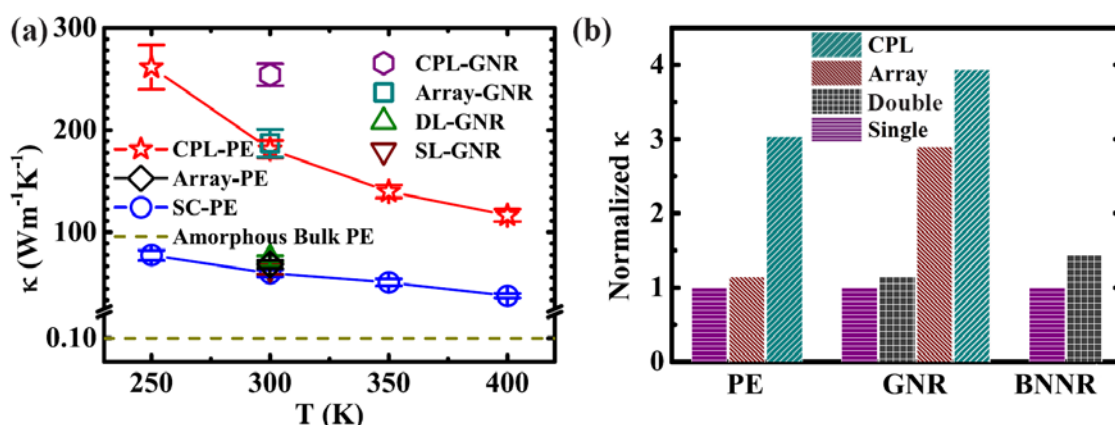


图 3-4 (a) 聚乙烯 PE 体系（交叉平铺层积 CPL，阵列 Array，单链 SC，无序体块 Amorphous bulk）和石墨烯纳米带 GNR 体系（交叉平铺层积 CPL，阵列 Array，双层 DL，单层 SL）体系热导率随温度的变化。(b) 聚乙烯、石墨烯纳米带、和氮化硼纳米带 BNNR^[108]（两根 Double，单根 Single）对应的有无范德华相互作用结构的热导率比值。

此外，图 3-4b 分别给出了聚乙烯链、石墨烯纳米带、和氮化硼纳米带热导率提高的比例。相比于单链或者单层结构，聚乙烯阵列热导率只有略微的提高，而石墨烯纳米带阵列热导率增大了近两倍。尤其是，交叉平铺层积结构将聚乙烯链和石墨烯纳米带的热导率分别提高了两倍和近三倍。而且，双层石墨烯纳米带的热导率高于单层的，这也与之前单根和两根类石墨烯氮化硼纳米带的实验结果一致^[108]。

3.4 范德华限域效应机理分析

3.4.1 形态机理分析

为了理解促进声子输运的原因，接下来我们研究了范德华限域效应的机理。这里先讨论聚乙烯的相关结果。我们通过径向分布函数（Radial distribution function, RDF）和 C-C-C-C 主干二面角的概率分布来定量分析聚乙烯链的原子振动形态。径向分布函数的计算方法如下。参考原子的坐标 (x_0, y_0, z_0) 为所有原子坐标的平均。我们选取了交叉平铺层积聚乙烯中沿 x 方向的一根链。垂直链平面的径向分布函数 $g(r) = N(r)/A(r)$ 。其中，距离 r 定义为 $r = [(y-y_0)^2 + (z-z_0)^2]^{1/2}$ ， $N(r)$ 为第 n 个圆环内 $(R \leq r < R + d)$ 的原子数目， $A(r)$ 为圆环面积， $A(r) = \pi(nd)^2 - \pi[(n-1)d]^2 = (2n-1)\pi d^2$ 。将 πd^2 归一化为 1，则 $g(r) = N(r)/(2n-1)$ 。这里，每个环的宽度 d 设为 0.2 \AA 。

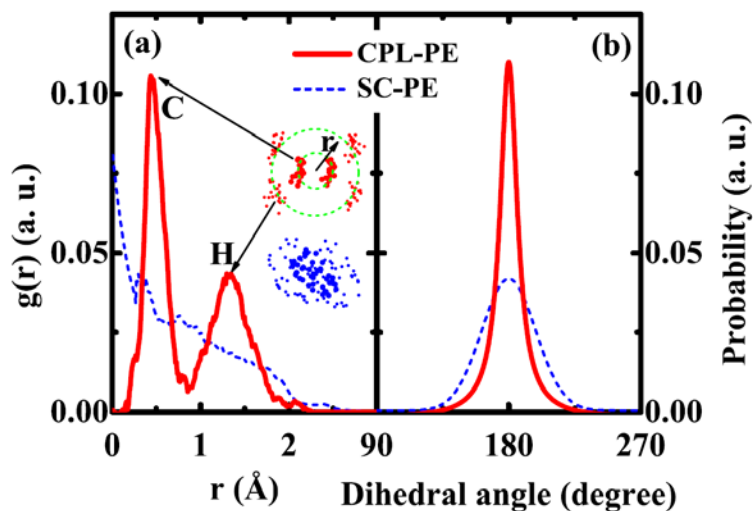


图 3-5 交叉平铺层积（CPL，粗实线）和单链（SC，细虚线）聚乙烯中（a）碳原子和氢原子在垂直于链平面内的径向分布函数 $g(r)$ 和（b）C-C-C-C 主干二面角的概率分布函数（Probability）。大、小散点分别代表轴向视图中碳、氢原子的位置。内、外绿色虚线圈分别代表晶体化的交叉平铺层积结构中碳、氢原子的平衡位置。

图 3-5a 表明交叉平铺层积聚乙烯的有序性比单链聚乙烯好。对单链聚乙烯而言，径向分布函数（细虚线）中没有明显的尖峰。相应地，其垂直链平面内的原子分布图

(图 3-5a 中下方蓝色散点)表明单链聚乙烯的原子振动存在大幅度的弯折运动。相比之下,交叉平铺层积聚乙烯中链的径向分布函数(粗实线)中存在两个尖峰。根据其垂直链平面内的原子分布图(图 3-5a 中上方红色散点)可以看出,这两个尖峰所在的位置对应着碳原子和氢原子所在的平衡位置(图 3-5a 中绿色虚线圈)。这些意味着,相比于单链聚乙烯,交叉平铺层积聚乙烯中氢原子的振动更加晶体化,而且主干的弯折运动幅度更小,这些都有利于热导率的提高。此外,从图 3-5b 所示的主干二面角概率分布可以看出,交叉平铺层积聚乙烯的尖峰比单链的更高更陡。这意味着,交叉平铺层积聚乙烯中链的扭转运动远远弱于单链聚乙烯。简而言之,范德华限域效应使得交叉平铺层积聚乙烯结构更加晶体化,从而声子散射减弱,热导率提高。

关于如何应用我们提出的设计策略以实现范德华限域效应,这里给出两点建议。其一,实现范德华限域效应提高热运输的材料最好具有两个特征:1)极大的比表面积,例如一维或者准一维纳米结构;2)沿轴向坚硬而沿径向柔软,也即,沿链方向有潜在的良好热运输而又有沿径向非简谐原子振动导致的强声子散射。前一特征决定了范德华相互作用影响显著。后一特征确保了范德华相互作用提高热导率的可能性。其二,有利于形成强受限范德华势垒的结构是,沿径向平行,沿轴向交叉的周期性有序排布(例如交叉平铺层积)。平行结构使得范德华势垒有序,从而相互限制彼此的非简谐原子振动。同时,交叉结构能够更好地减弱扭转运动。而且,周期性有序可以进一步加强范德华限域效应。此外,制造这类结构的可行方法之一是自下而上的制造技术^[112, 114]。

3.4.2 范德华势能分析

为了详细阐述交叉平铺层积结构中的范德华限域效应,我们分析了交叉平铺层积结构和阵列结构的势能垒。我们画出局部势能垒来评估范德华相互作用对原子振动的限域效应。关于平移势垒的计算,通过在 yz 平面 $2 \text{ \AA} \times 2 \text{ \AA}$ 范围内以每步 0.01 \AA 的距离移动交叉平铺层积结构(或者阵列结构)中的一根沿 x 方向的链(或者带),同时保持其他链静止,计算得到其势能随位置的变化。关于扭转势垒的计算,通过以轴向为中心旋转这根链,计算得到势能随角度的变化。

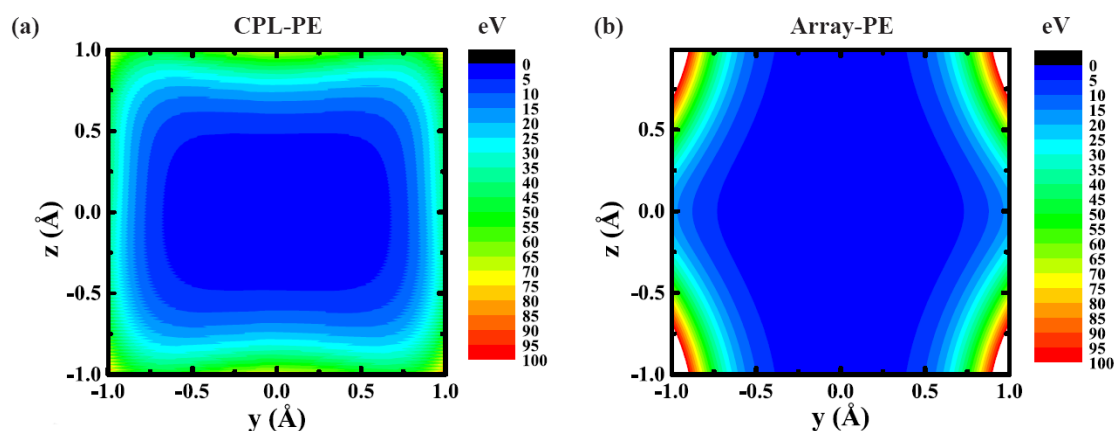


图 3-6 (a) 交叉平铺层积 (CPL) 和 (b) 阵列 (Array) 中聚乙烯链的范德华势垒。

对于链的平移运动，交叉平铺层积结构中有一个明显的受限的范德华势垒（如图 3-6a 所示），然而阵列聚乙烯中链的势能沿 z 方向变化很小（如图 3-6b 所示）。相比于交叉平铺层积结构，阵列结构中的原子能够更容易沿 z 方向运动，因此阵列结构的范德华限域效应更弱。这一差异的原因在于，阵列结构为单向排列，而交叉平铺层积结构为交叉排列，这表明，相比于阵列结构，交叉平铺层积结构能更有效地限制原子的振动。

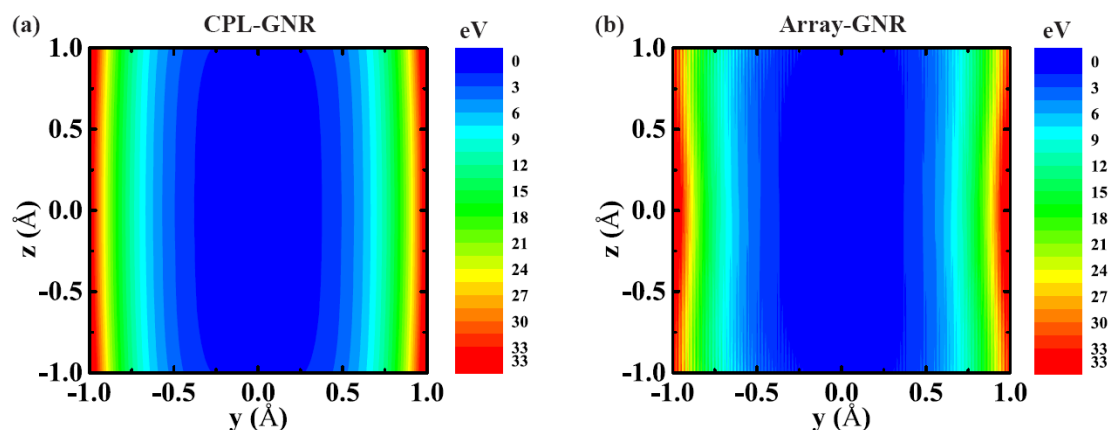


图 3-7 (a) 交叉平铺层积 (CPL) 和 (b) 阵列 (Array) 结构中石墨烯纳米带的范德华势垒。

交叉平铺层积石墨烯纳米带的势能计算结果也表明其中存在一个受限的势能垒。如图 3-7 所示，交叉平铺层积结构中石墨烯纳米带的势能分布在 z 方向上从中心到边缘有些许地收缩，而阵列结构中则没有。这表明，相比于阵列结构，交叉平铺层积结构在 z 方向上表现出较强的限域效应，因此热导率相对较高。

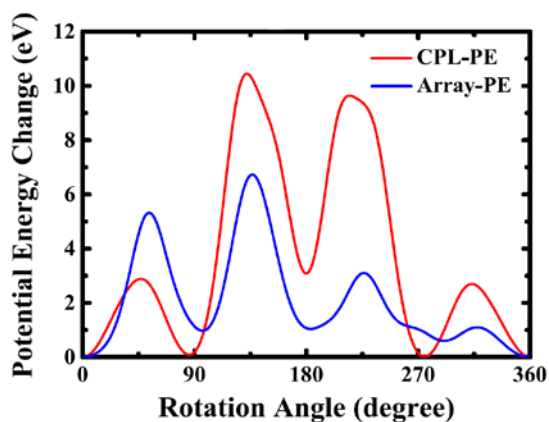


图 3-8 交叉平铺层积 (CPL) 和阵列 (Array) 结构中聚乙烯链势能随旋转角度的变化。

此外，图 3-8 对比了交叉平铺层积结构和阵列结构中聚乙烯链势能随旋转角度的变化，以衡量其对链扭转运动的限域效应的强弱。可以看出，相比于阵列结构，交叉平铺层积结构两侧都具有更高的势垒。所以交叉平铺层积结构能够更好地限制链段的转动，从而减弱非简谐声子散射，促进热运输。

3.4.3 动力学性质分析

为了进一步阐明其声子非简谐性质，我们计算了均方位移 (Mean square displacement, MSD)。因为原子由于热涨落只能在平衡位置附近振动，所以原子偏离平衡位置越近，体系中的声子-声子散射越少，体系的非简谐性越弱^[27, 119]。

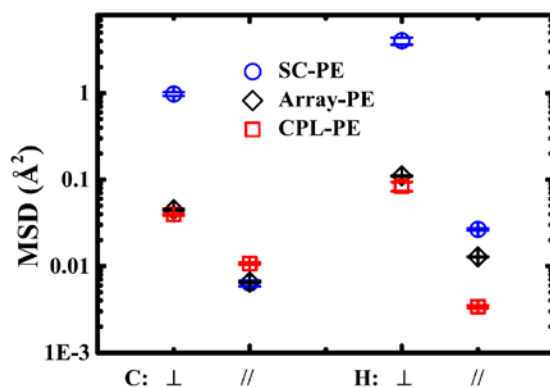


图 3-9 单链 (SC)、阵列 (Array)、和交叉平铺层积 (CPL) 聚乙烯中碳原子和氢原子沿径向 (\perp) 和轴向 (\parallel) 的均方位移 (MSD)。

如图 3-9 所示，交叉平铺层积结构中聚乙烯链内碳原子和氢原子沿三个方向的均方位移。可以看出，阵列和交叉平铺层积结构中原子的均方位移均远小于单链。需要注意的是，交叉平铺结构中氢原子沿链方向的均方位移小于阵列结构，而主干碳原子的数值差别不大。最近有研究指出，聚乙烯晶体中氢原子大幅度的热振动严重影响了碳原子的振动，从而改变了散射相空间，减小热导率^[27]。在我们的工作中，交叉平铺层积结构能够形成范德华限域效应，相比于阵列结构，能更好地限制氢原子的振动，从而提高了聚乙烯的热导率。

3.5 本章小结

本章提出了一个提高声子输运的新机制，范德华限域效应。范德华限域效应源于有序的范德华相互作用形成的势垒，从而限制原子的热振动位移。因此，范德华限域效应可以调控声子输运以及其他能量载流子的传输。基于范德华限域效应，我们构建了一种交叉平铺层积结构。通过平衡分子动力学模拟，结果表明聚乙烯和石墨烯纳米带体系的交叉平铺层积结构室温下的热导率分别为 $181 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 和 $254 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，其数值分别为单链聚乙烯和单层石墨烯纳米带热导率的 3 倍和近 4 倍。形态分析表明，原子热振动被势垒限制，意味着体系的非简谐性减弱。势能分布结果指出，交叉平铺层积结构形成了受限的范德华势垒，即范德华限域效应，使得原子振动更加晶体化。此外，交叉平铺层积结构具有两个方向的良好热输运性质，拓宽了应用范围。高热导率聚合物具有一些技术优势，例如低成本、轻重量、电绝缘、和化学稳定性。散热问题是电子器件失效的重要原因之一，我们的工作提供了一个极具前景的散热材料。

本章研究了范德华相互作用如何调控热载流子/声子的输运。诸多领域（例如声子学^[120]、热电^[121, 122]、和多载流子非平衡动力学^[123, 124]）的实验和理论研究者对这一问题会十分感兴趣。此外，范德华限域效应使得原子振动晶体化，可能减弱电子-声子散射，从而促进电输运^[125, 126]，这对柔性电子器件中的聚合物软材料来说十分重要。而且，有机太阳能电池和有机发光二极管中软材料的光电性质，也可能被形态影响^[127, 128]，那么也有可能通过范德华限域效应调控。

4 平行联接提高环氧树脂聚合物热导率

相比于链状聚合物，交联聚合物的热导率普遍较低。本章选取较为常见的环氧树脂为对象，将采用分子动力学模拟对比分析交联聚合物和链状聚合物的不同，探索提高环氧树脂热导率的策略，并分析其热运输的内在机理。

4.1 背景现状与意义

环氧树脂（Epoxy resin）聚合物材料具有优异的电绝缘和热机械性质，被广泛应用于涂料，粘合剂和电子封装等领域^[129]。然而，大部分环氧树脂的热导率低至 $0.1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 量级^[130]，原因在于其中分子的无序排布并且存在大量的孔洞^[15]。在航空航天和电子器件等应用领域，散热是一个关键的问题，因此亟需具有更高热导率的环氧树脂材料^[131]。目前提高其热导率的方法一般是掺杂高热导率材料，例如陶瓷^[46]，金属^[132]，碳纳米管^[133]和石墨烯^[134]等。掺杂填充物一方面提高了成本，更重要的是，填充物会降低聚合物优异的电绝缘和机械性质，从而影响相应产品的性能。因此，提高环氧树脂的本征热导率显得尤为重要。

交联环氧树脂（Cross-linked epoxy resin）的热运输性质已有广泛的理论和实验研究。Varshney 等人^[40]采用分子动力学模拟计算得到 300 K 下交联环氧树脂的热导率为 $0.31 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。Kumar 等人^[130]通过平衡分子动力学方法发现，交联环氧树脂热导率随温度升高而增大。Kline^[135]测量了环氧树脂的热导率，发现当温度从 275 K 上升到 375 K 时，热导率数值从 $0.23 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 增大到 $0.27 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。由此可见，环氧树脂的散热能力和其他聚合物相当接近，远远达不到相关领域的标准。

在过去近十年来，研究人员发现，高度有序的聚合物具有相当可观的热导率。麻省理工学院 Chen 和 Henry 等人^[14, 136]发现，聚乙烯单链的热导率比无序的体块聚乙烯高几个数量级。这一惊人的发现揭示了聚合物的本征热导率还没有被完全发掘。Zhang 等人^[26]发现，具有较强原子间共价键、较坚硬主干（难以扭转）的聚合物纳米纤维往往具有较高的热导率。实验也验证了有序聚合物具有高热导率。Shen 等人^[15]测得超

高拉伸比的聚乙烯纳米纤维的热导率在室温下高达 $104 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。清华大学曹炳阳团队^[19]研究了聚乙烯纳米线阵列的热导率,发现 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下直径为 100 nm 的纳米线阵列的热导率能达到 $21.1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。Singh 等人^[24]测得室温下分子链指向性良好的聚噻吩的热导率为 $4.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。

为了在环氧树脂中实现有序结构,涌现出的一些基于自上而下 (Top-down) 方法的技术被用于提高热导率。Akatsuka 等人^[39]研究了具有宏观各向同性结构的液晶环氧树脂,测得 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 下其热导率在 $0.3 \sim 0.96 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 之间,具体数值取决于所采用的单体和固化剂种类。Koda 等人^[137]采用分子动力学方法计算得到 300 K 下液晶环氧树脂的热导率在 $0.37 \sim 0.96 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 之间,和前面的实验结果吻合。Zeng 等人^[41]测量了静电纺丝制得的环氧树脂纤维的热导率,发现当纤维直径从 572 nm 减小到 211 nm 时其数值从 $0.14 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 增大到 $0.30 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。

然而需要注意的是,和那些有许多分子链组成的无序链状聚合物不同,传统的环氧树脂是由单体和固化剂通过聚合反应制得的无序交联网状结构。前面提到的自上而下方法,例如静电纺丝,能够将许多相互不联接的分子链拉直,从而实现长程的有序排列结构。

但是,对环氧树脂而言,自上而下方法只能构建短程有序的结构,无法避免交联和长程无序^[41]。这样导致形成的仍是一种网状结构,从而存在很强的分子内声子散射,降低了共价键贡献的热输运。这就是为什么基于自上而下方法交联无法提高环氧树脂热输运的主要原因。因此,如何设计长程有序排列的联接结构,以及如何理解环氧树脂中的热输运机理,都仍有待探索。

在本章中,为了提高环氧树脂的本征热导率,我们提出了自下而上 (Bottom-up) 的联接策略来构建一种平行联接 (Parallel-linked) 环氧树脂。其步骤类似于分子层沉积 (Molecular layer deposition),一种用于制备高品质聚合物薄膜的自下而上制造技术^[138]。同时还研究了形态对环氧树脂热导率的影响,无序交联环氧树脂热导率和交联度的关系,计算了体块平行联接环氧树脂的热导率,讨论了应变的影响,此外还给出了平行联接环氧树脂单链的热导率。

4.2 分子动力学模拟设置

4.2.1 分子动力学模拟结构

环氧树脂中常用的单体和固化剂分别是 EPON-862 (Bisphenol F diglycidyl ether, 双酚 F 二缩水甘油醚) 和 DETDA (3,5-diethyl-toluene-2,6-diamine, 3,5-二乙基-2,6 二氨基甲苯)。其相应的化学结构分别如图 4-1 (a-b) 所示。这两种材料已被广泛研究, 便于将本文结果与他人对比^[40, 139]。如图 4-1c 所示, EPON-862 的环氧基团中的可反应碳原子与 DETDA 的氨基基团中的氮原子反应生成交联环氧树脂中的 C-N 键。交联度的定义是, 单体环氧基团中参与反应的碳原子数目与碳原子总数目之比^[140, 141]。目前已有一些方法来构建环氧树脂网状结构的交联原子模型, 所得到结构的性质与实验吻合较好^[139, 142, 143]。本研究采用的建模方法与文献^[143]一致。

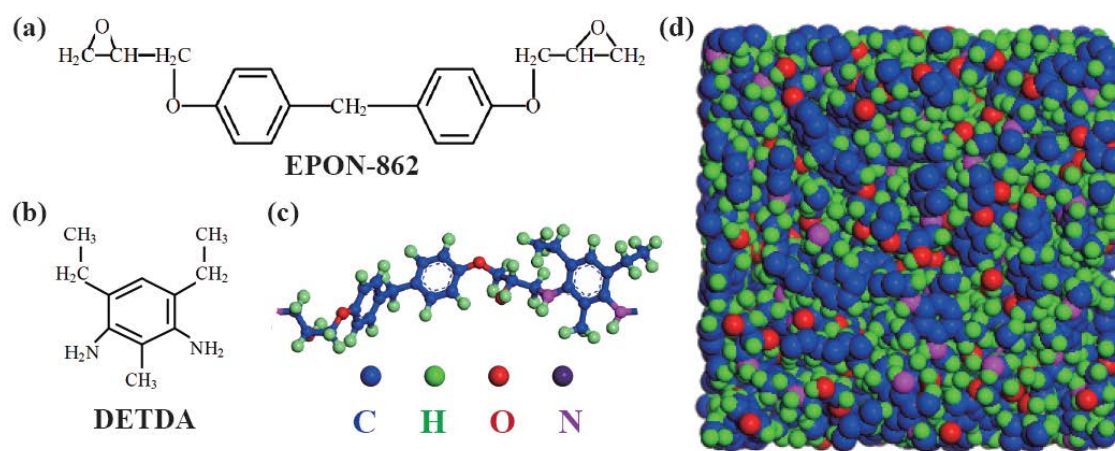


图 4-1 (a-b) 为 EPON-862 单体和 DETDA 固化剂的化学结构。(c) 一个环氧树脂联接单元, 由碳 (蓝色), 氢 (绿色), 氧 (红色), 和氮 (紫色) 构成。(d) 弛豫后的交联环氧树脂结构图。

首先, 我们建立一个无序的原胞, 它由单体和固化剂按 1.2 gcm^{-3} 的密度随机形成, 并记录下 EPON-862 中的可反应碳原子和 DETDA 中的氮原子。然后, 将化学反应的初始截断半径设为 3.5 \AA 。下面的步骤在每个循环中都需要执行一遍: (1) 计算反应原子间的距离, 如果距离在截断半径以内则认为成键; (2) 紧接着, 经过能量最小化, 在 600 K 下的 NVT 系综和 600 K 、 1 bar 下的 NPT 系综里进行结构弛豫。这两个步骤

为一个循环。每个循环结束后，截断半径在原来的基础上增加 0.5 Å 后，进入下一个循环。最大反应截断半径为 10 Å。当模拟中反应截断半径达到最大值，或者体系交联度达到目标值，循环终止。在交联结构建模过程中，固化剂中的两个伯胺基团与两个单体中的环氧基团各发生一次反应，形成两个仲胺；然后两个仲胺基团与另两个单体中的环氧基团各再发生一次反应，形成两个叔胺；最终形成交联网状结构。对于本研究中的交联环氧树脂，总原子数目为 4736，包括 64 个单体分子和 64 个固化剂。弛豫后的交联网状结构如图 4-1d 所示。

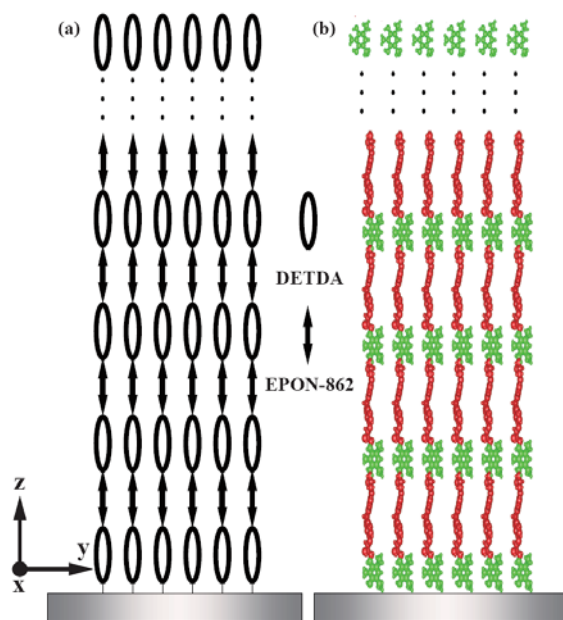


图 4-2 (a) 使用 EPON-862 单体和 DETDA 固化剂的分子层沉积方法示意图。(b) 构建的平行联接环氧树脂分子动力学模拟结构图。 z 方向为沿链方向。

为了构建一个有序的环氧树脂结构，我们提出了一个新的平行联接方法，其原理与分子层沉积类似，就是一种广泛应用于制备高品质聚合物薄膜的方法，即把分子在基底上层层堆叠起来，分子间用共价键联接^[138]。图 4-2a 为分子层沉积方法示意图。对于平行联接模型，单体和固化剂分别为不同的分子层。然后，一个单体分子和一个固化剂分子成键联接，也即环氧基团中的碳原子和伯胺基团中的氮原子形成 C-N 键，最后就得到了平行联接的一个基本单元，如图 4-1c 所示。平行联接环氧树脂结构图如图 4-2b 所示。

4.2.2 分子动力学模拟参数

分子动力学模拟是用 LAMMPS 软件实现^[144]。之前的研究^[40, 130]表明, CVFF 力场^[145]在研究环氧树脂热输运性质上足够精确, 因此本研究采用 CVFF 力场来描述原子间作用力。详细参数见表 4-1。

表 4-1 环氧树脂和固化剂的 CVFF 力场势函数参数

		种类	K_b (eV·Å ⁻²)	r_0 (Å)	种类	K_b (eV·Å ⁻²)	r_0 (Å)
键		h-c	14.77020	1.105	h-o	23.44349	0.960
		c-n	16.37279	1.460	o-cp	16.65139	1.370
		c-c	13.99393	1.526	cp-cp	20.81424	1.340
		h-n	20.96389	1.026	c-cp	12.27574	1.510
		n-cp	12.14164	1.42	h-cp	15.75883	1.08
		c-o	11.84677	1.425			
		种类	K_θ (eV·rad ⁻²)	θ_0 (degree)	种类	K_θ (eV·rad ⁻²)	θ_0 (degree)
角		h-c-h	1.712839	106.4	h-o-c	2.536736	106
		h-c-n	2.233195	109.5	c-o-cp	2.16815	109.5
		h-c-c	1.925317	110	cp-cp-cp	3.90267	120
		c-c-n	2.16815	109.5	n-cp-cp	4.423026	120
		h-n-c	1.517705	122	c-cp-cp	1.916645	120
		c-n-cp	2.16815	123.2	h-cp-cp	1.604431	120
		h-n-cp	1.626113	115	h-c-cp	1.925317	110
		h-c-o	2.471691	109.5	c-c-cp	2.020716	110.5
		c-c-o	3.03541	109.5	o-cp-cp	2.60178	120
		c-c-c	2.020716	110.5	cp-c-cp	2.020716	110.5
		原子种类	ϵ (eV)	σ (Å)	原子种类	ϵ (eV)	σ (Å)
范德华		脂肪碳 (c)	0.006418	3.61705	氮 (n)	0.007242	3.50123
		芳香碳 (cp)	0.006938	3.47451	氢 (h)	0.001648	2.44997
		氧 (o)	0.009887	2.85978			

4.2.3 分子动力学模拟过程

本研究采用平衡分子动力学方法来计算环氧树脂的热导率。模拟过程的时间步长设置为 0.25 fs。首先, 通过标准共轭梯度能量最小化方法优化初始结构; 然后, 系统在给定温度和压强的 NPT 系综中运行 250 ps; 之后, 系统在给定温度的 NVT 系综下

再运行 250 ps；接下来，系统在 NVE 系综下运行 250 ps 以消除热浴控温对记录热流的影响；最后，系统继续在 NVE 系综下运行 2.5 ns，其间每隔 2.5 fs 记录一次热流。为了更好的系综平均，每个结果都是至少 4 次不同初始条件的模拟结果的平均。上述提及的所有模拟参数都已经过仔细测试，以确保结果的收敛性。需要注意的是，对交联环氧树脂而言，其热导率是由三个方向平均所得，这是因为它本身结构的各向同性。而对平行联接环氧树脂的体块和单链结构，沿 z 方向的热导率和其他两个方向的热导率不相等。对这种各向异性的系统，我们分别计算了三个方向的热导率。

4.3 交联环氧树脂热导率随交联度的变化

我们首先计算了 50% 交联度的交联环氧树脂的热导率。图 4-3a 给出的是平衡分子动力学方法计算的热导率结果。热流自相关函数在 1 ps 内剧烈振荡，这意味着体系中存在热流的反射。然后，由于交联环氧树脂中强烈的声子散射，热流自相关函数在 3 ps 内快速衰减至零，从而使得其积分曲线快速收敛至 $0.3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 左右。

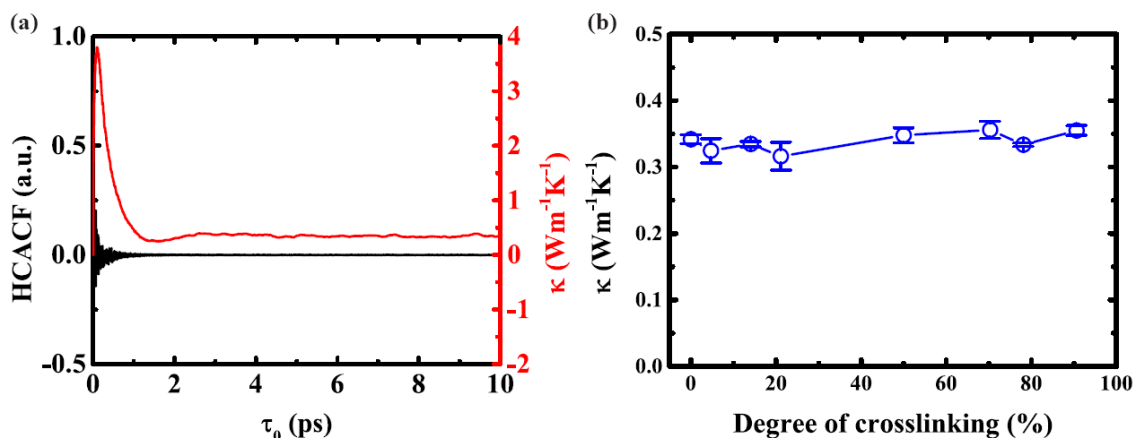


图 4-3 (a) 归一化的热流自相关函数 (HCACF) 和热导率 (κ) 随相关时间 (τ_0) 的变化曲线。(b) 交联环氧树脂热导率随交联度 (Degree of crosslinking) 的变化规律。

在交联环氧树脂的实际应用中，交联度随着固化反应时间的加长而增大，因此实际中交联环氧树脂的交联度不尽相同，且难以精确控制^[140]。所以我们进一步研究了无序交联环氧树脂热导率随交联度的变化。如图 4-3b 所示，其数值在 $0.32 \sim 0.35 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 范围内，这和之前的模拟^[140]和实验^[146]结果接近。

可以看出，交联度对热导率影响不大。这和以前的交联聚乙烯的模拟结果不同，交联聚乙烯热导率随交联度的增大而增大^[43]。其原因在于，在这两种交联聚合物中，对热输运作出主要贡献的来源不同。交联将分开的分子联接起来，从而形成了共价键作用的导热通路，而不影响由非共价键作用贡献的传热。对线性聚合物分子链而言，热输运主要由共价键作用贡献，所以交联进一步提高了热输运^[43]。但是，对环氧树脂而言，研究已证实，在不同作用力对热导率的贡献上，非共价键作用占据主要部分^[40]。值得注意的是，共价键作用对传热的贡献是由聚合物的分子结构决定的。一般来说，对于平滑、笔直、成键作用强的聚合物，例如聚乙烯，热量能够很好地经由共价键输运^[28, 43]。然而对于有支链、曲折、成键作用弱的聚合物，例如聚降冰片烯^[147]、刷子状聚合物^[32]、和环氧树脂^[40]，声子沿着主干会发生很强的散射，导致热导率较低，从而非共价键作用对传热的贡献也就显得较为可观。

4.4 自下而上平行联接提高环氧树脂热导率

为了验证自下而上平行联接对热导率的提高，我们模拟研究了体块平行联接环氧树脂。众所周知，平衡分子动力学方法计算热导率也存在模拟尺寸效应，于是我们先进行了不同模拟尺寸的收敛性测试。图 4-4 给出的是体系沿链方向大小为 1、2、4、8 个单元的热导率数值。可以看出体块平行联接环氧树脂热导率的尺寸效应不明显，于是在后面的模拟中，我们选择 8 个单元作为模拟体系长度。

室温下平行联接环氧树脂沿链方向的热导率为 $0.8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，是交联环氧树脂的两倍多。我们的结果和 Akatsuka 等人^[39]研究的高度有序液晶环氧树脂的热导率相当。不像普通的液晶环氧树脂，弛豫后的平行联接环氧树脂具有长程有序的结构，如图 4-4 中的插图所示。此外，链间没有共价键作用，能够进一步减小声子散射。值得注意的是，如果使用具有更大强度主干的单体和固化剂分子，例如液晶环氧树脂，那么热导率能得到进一步提高。

链间方向热导率 (κ_x 和 κ_y) 均为 $0.25 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，和交联环氧树脂接近。这也是意料之中的，因为链间相互作用为非共价键力。但是，平行联接环氧树脂的热导率远小于有序的体块聚乙烯^[27, 28]。之前的研究表明，纳米线和纳米带的热导率会随着扭结和

折叠数目增大而减小^[104, 148]。在弛豫后的体块平行联接环氧树脂中，分子链存在褶皱，从而导致链内的声子散射，这也在其他有序的体块褶皱聚合物中被观察到^[147]。

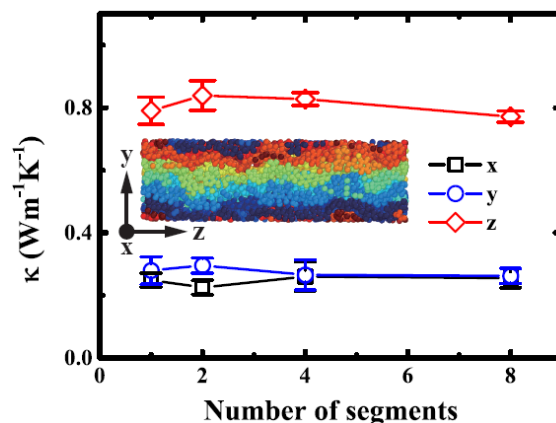


图 4-4 平行联接环氧树脂热导率随模拟尺寸的变化，横坐标为沿链方向平行联接单元的数目。插图为弛豫后的平行联接环氧树脂结构图。不同分子链采用不同的颜色标出。

为了进一步提高热导率，我们研究了体块平行联接环氧树脂热导率随沿链方向拉伸应变的变化^[149]。如图 4-5 所示，沿链方向热导率 κ_z 随应变增大而增大。当应变小于 0.15 时， κ_z 增大较为缓慢；之后则显著增大。当应变为 0.5 时， κ_z 高达 6.45 Wm⁻¹K⁻¹，是体块平行联接环氧树脂的近 20 倍，也远大于静电纺丝纤维的热导率^[41]。然而， κ_x 和 κ_y 从 0.25 减小到 0.12 Wm⁻¹K⁻¹。类似地，Zeng 等人^[42]发现纤维状环氧树脂基底沿面外方向的热导率随着应变增大而减小。

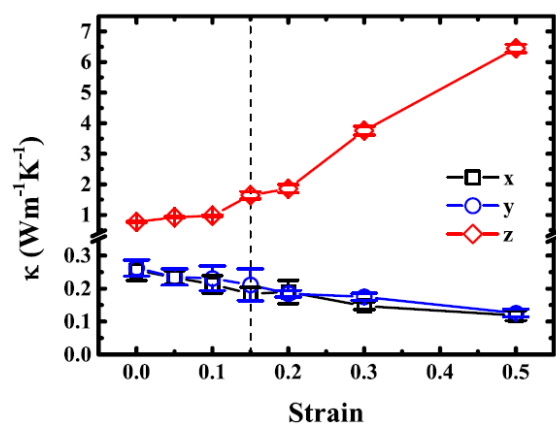


图 4-5 平行联接环氧树脂三个方向的热导率随拉伸应变 (Strain) 大小的变化，虚线对应着拉伸应变变为 0.15 的情况。

4.5 形态机理分析

为了定量描述交联环氧树脂，平行联接环氧树脂和拉伸后的平行联接环氧树脂的形态，我们对比了这几种结构的 X 射线衍射（X-ray diffraction, XRD）图像，以反映其结构的结晶度。基于由整个模拟体系定义的倒易晶格点网格，我们通过模拟一个给定波长的射线计算得到 X 射线衍射的强度^[32, 144]。

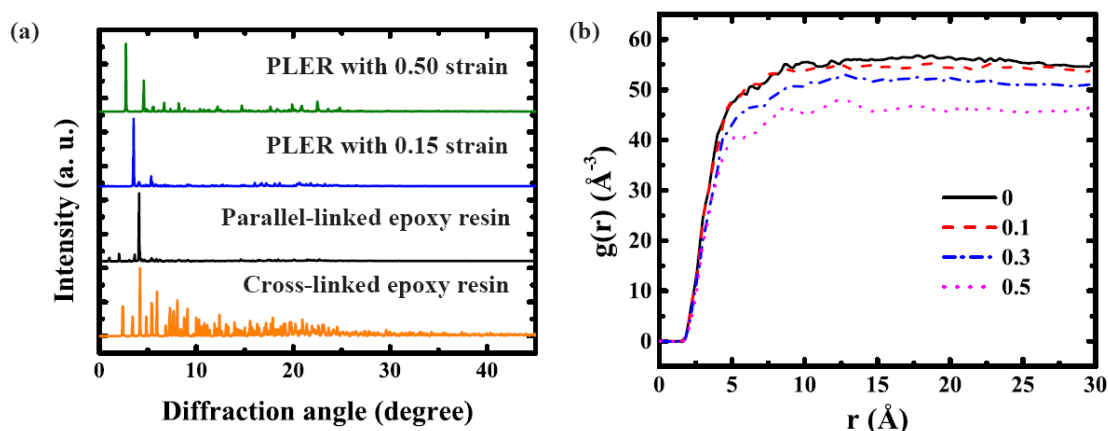


图 4-6 (a) 不同环氧树脂结构的 X 射线衍射图像，横坐标为衍射角 (Diffraction angle)，纵坐标为归一化的衍射强度 (Intensity)，从上到下分别为拉伸应变为 0.5、0.15、未拉伸的平行联接环氧树脂 (Parallel-linked epoxy resin, PLER)，和交联环氧树脂 (Cross-linked epoxy resin)。(b) 平行联接环氧树脂在不同拉伸应变下的径向分布函数 $g(r)$ 。

如图 4-6a 所示，这几种结构的 X 射线衍射图像体现出很大的差别。拉伸后的平行联接环氧树脂存在一些离散的峰，未拉伸结构的峰相比较少。交联环氧树脂的 X 射线衍射图像有许多宽而连续的峰。这些现象表明，拉伸后的平行联接环氧树脂与未拉伸的相比具有更好的结晶度，而后者又比无序的交联网状结构更加有序。相同组分，结晶度更高，有序性更好，则声子散射更少，故而拉伸后、且拉伸程度最大的平行联接环氧树脂热导率最高。

此外，应变为 0.15 时的平行联接环氧树脂的 X 射线衍射图像与应变为 0.5 时的相似，这也说明应变达到 0.15 后，环氧树脂分子链已经被拉直，之后热导率的增大则归因于应变显著增强主干硬度，从而急剧提高热导率，与之前的工作^[28]以及图 4-5 中应变为 0.15 后的陡增趋势吻合。

我们进一步分析了平行联接环氧树脂的链间原子径向分布函数 $g(r)$ ，以理解其链间热导率随拉伸应变的负依赖性。链间的传热是由非共价键作用贡献，和原子的分布有关。我们将一根链上所有的原子作为径向分布函数的参考原子。从图 4-6b 可以看出， $g(r)$ 随应变增大而减小，意味着参考原子周围的原子数密度减小，从而链间非共价键作用随之减小，导致链间热导率下降。最近，He 等人^[29]也发现聚乙烯晶体的链间热导率随着应变的增大而减小，这也验证了我们的结果。

4.6 环氧树脂单链热导率

为了探究链间非共价键作用对平行联接环氧树脂热导率影响的大小，我们研究了平行联接环氧树脂单链结构（图 4-7a），它能避免链间相互作用导致的声子散射，从而偏于得到更接近环氧树脂上限的热导率数值。

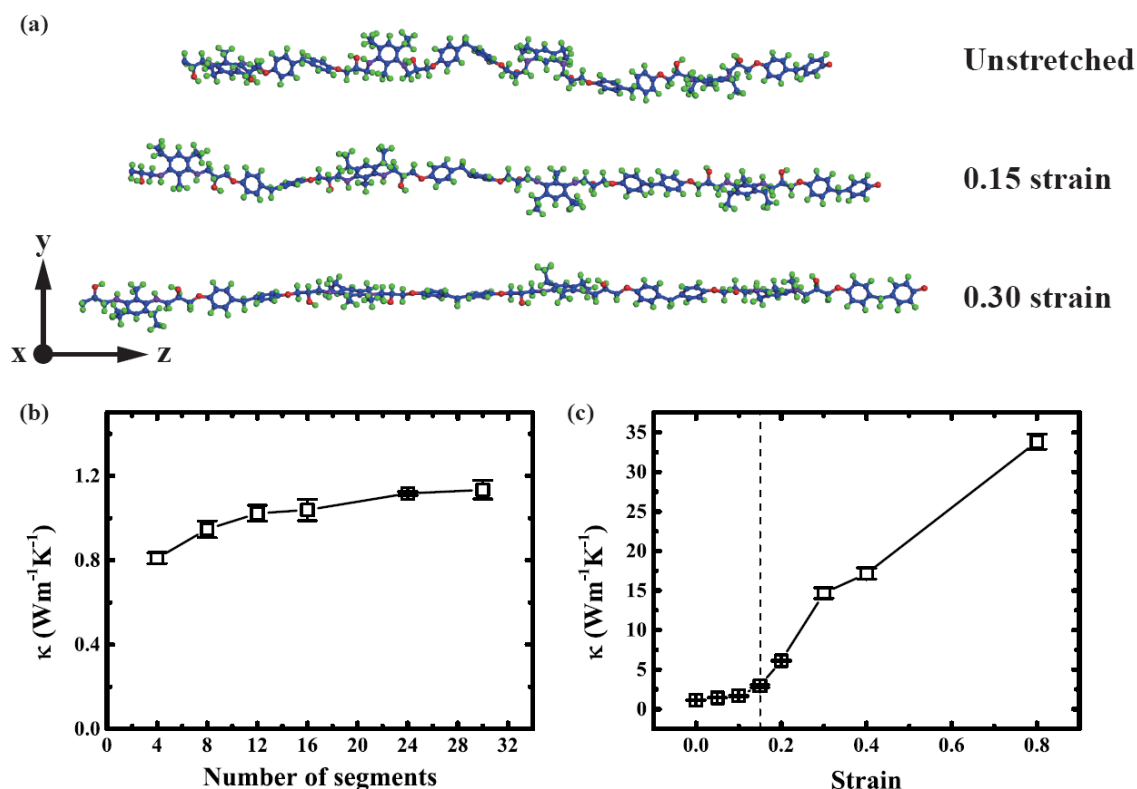


图 4-7 (a) 未拉伸、拉伸应变为 0.15 和 0.30 的环氧树脂单链结构图。(b) 环氧树脂单链热导率的尺寸效应，横坐标为沿链方向平行联接单元的数目。(c) 环氧树脂单链热导率随拉伸应变大小的变化，虚线对应着拉伸应变为 0.15 的情况。

为了确保单链是孤立的，即与其他链之间没有相互作用力，我们设置了足够大的真空区域。环氧树脂单链结构的链长，采用的是相同温度下弛豫后的平行联接环氧树脂的链长。

未拉伸环氧树脂单链热导率的尺寸效应如图 4-7b 所示。收敛值为 $1.13 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，比无序交联环氧树脂大近 3 倍多，也高于体块平行联接环氧树脂。单链热导率收敛尺寸的增大也表明，没有链间相互作用能够减少声子散射。我们也计算了拉伸环氧树脂单链的热导率。拉伸应变从 0 增大到 0.8，对链的形态和主干强度有很大的影响，使热导率增大到为拉伸结构的约 30 倍，如图 4-7c 所示，从 1.13 到 $33.82 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。单链随应变的变化趋势和体块平行联接环氧树脂类似，即热导率在应变较小时缓慢增长，一旦应变大于 0.15，热导率开始急剧增大。而且，环氧树脂单链热导率随应变增大仍然保持上升的趋势。这意味着体块平行联接环氧树脂的热导率可以通过同时减少链内和链间声子散射得到进一步提高。

4.7 本章小结

由于常规环氧树脂的交联网状结构，传统的自上而下方法在提高环氧树脂热导率上收效甚微，本章通过分析其内在传热机理，提出自下而上的平行联接策略，通过平衡分子动力学模拟，研究了交联环氧树脂、平行联接环氧树脂和环氧树脂单链的热导率。结果表明，交联环氧树脂的热导率在 $0.32 \sim 0.35 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 范围以内，而且热导率随交联度波动，因为其传热主要由非共价键作用贡献。

我们提出了一种自下而上的平行联接方向，有效提高了环氧树脂的热导率。体块平行联接环氧树脂沿链方向的热导率是无序交联环氧树脂的 2 倍多。而且在 0.5 的拉伸应变下，沿链方向热导率可达 $6.45 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。热导率随着应变增大而先缓后急地增大。X 射线衍射结果表明拉伸后的平行联接环氧树脂拥有很好的晶体状结构。由于应变增大导致链间相互作用减弱，链间热导率随拉伸应变表现出减小的趋势。对环氧树脂单链而言，其热导率比交联网状结构高 3 倍多，而且还可被提高至约 30 倍，在拉伸应变为 0.8 时热导率高达 $33.82 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。我们的方法可以用于提高类似的其他环氧树脂和聚合物体系的热导率。

最后，本章针对这一发现在未来的实验和工业的应用进行一些讨论。之前的研究表明，传统的自上而下方法不适用于增大环氧树脂材料的热导率。本章提出的平行联接环氧树脂的热导率相比自上而下方法的静电纺丝纤维而言，具有绝对的优势。此外，单体和固化剂自发的聚合反应使得相关的分子层沉积制备更加现实可行。而且，采用自下而上方法（例如分子层沉积）制备的环氧树脂材料，具有垂直于基底方向的高热导率，这让它在实际应用中具有很大的优势。

5 掺杂调控聚乙烯二氧噻吩晶体热导率

除了以上绝缘有机材料，有机半导体在可穿戴电子设备、有机光电器件等领域已经引起了广泛的研究兴趣。本章将以聚乙烯二氧噻吩为对象，采用分子动力学模拟研究掺杂对其热导率的影响，并分析其热运输的内在调控机理。

5.1 背景现状与意义

最近，由于具有高电荷迁移率、易加工、机械柔性、轻便、和低成本等优点，有机半导体在可穿戴电子设备、能源存储和转换器件等领域已经引起广泛的研究兴趣^[8, 150-152]。聚乙烯二氧噻吩（Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT）是研究最为普遍的一种导电共轭聚合物，在有机发光二极管^[153]、有机光伏^[154]、生物医学^[155]、有机电子器件^[156, 157]、和有机热电^[158]等方面有着广泛的应用。基于 PEDOT 的材料也被用于钙钛矿太阳能电池中重要的空穴传输层^[159]和电极^[160]。最近又报导出一种基于 PEDOT 的高弹性、透明导电材料^[161]。此外，有机半导体也是一类极具潜力的热电材料^[162-166]。由于 PEDOT 的热电材料具有优异的电导率和功率因子，最近也逐步受到关注^[158, 167]。而有机半导体的热导率也是决定其器件各方面性能的一个重要影响因素。

通常，为了改进有机半导体的性能，掺杂是必不可少的。掺杂过程往往会显著影响有机聚合物中的电子输运，使其从电绝缘态演变成高导电态^[168]。迄今为止，在表征掺杂剂-聚合物相互作用及其对物理化学和电学性质的影响方面，已有大量的研究工作^[169-173]。常用于 PEDOT 中的掺杂剂有聚苯乙烯磺酸盐（Poly(styrenesulfonate), PSS）、甲苯磺酸盐（Tosylate, Tos）、和卤化物等。原位（*in situ*）合成的 PEDOT:Tos 已有广泛研究，因为其制备上易于操作且电学性能良好^[174]。当添加一种恰当的第二溶剂到水分散体中时，例如乙二醇（Ethylene glycol, EG）或者二甲基亚砜（Dimethyl sulfoxide, DMSO），PEDOT:PSS 会表现出高电导率^[175-177]。通过理论计算，Shi 等人^[178]研究了掺杂对 PEDOT:Tos 中电荷输运的影响。Lee 等人^[179]的研究表明，调节 PEDOT:PSS 和硅异质结（Heterostructure）中界面的掺杂可以提高其 Seebeck 系数和功率因子。

有机半导体的热性质对其应用来说也至关重要。低热导率有利于实现热电元件中的高能量转换效率，而良好的热输运关系到有机电子器件和高功率密度复杂集成电路的散热问题。因此我们需要研究掺杂共轭聚合物（例如 PEDOT），以理解和调控其热输运。Bubnova 等人^[175]通过 3ω 方法测得旋涂（Spin-cast）法制得的 PEDOT:Tos 薄膜具有几乎各向同性的热导率。通过差分 3ω 方法，Kim 等人^[177]调控掺杂对其热导率各向异性有影响。Liu 等人^[180]对滴涂（Drop-cast）法和旋涂法制备的高电导率 PEDOT:PSS 薄膜进行了时域热反射测量，发现面内和面外方向具有各向异性的热导率。Wei 等人^[181]通过闪光法也测得 PEDOT:PSS 薄膜具有各向异性的热导率，并将结果归因于其内部的指向性层状结构。最近，通过分子动力学模拟，Shi 等人^[33]得到 PEDOT 沿链方向热导率在 $10 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 量级。Maeno 等人^[182]采用分子动力学方法研究了链数目对 PEDOT 纤维热导率的影响。

然而，掺杂剂对热输运的影响还未获得足够的关注。掺杂 PEDOT 的热输运特性以及掺杂剂如何影响 PEDOT 的声子特性这些重要问题还未给出答案。理解这些内在机制之所以重要，是因为它不仅有助于实现 PEDOT 的热输运调控，还可以为改进有机热电材料的掺杂策略提供指导。本章研究了掺杂对 PEDOT 晶体热输运的影响，并分析了其振动性质。鉴于掺杂 PEDOT 的电学性质已有充分的研究，而电子热导率可以根据广泛使用的 Wiedemann-Franz 定律得到^[180]，因此本章不考虑电子的热导率。

5.2 分子动力学模拟设置

5.2.1 分子动力学模拟结构

相比于聚阴离子（Polyanion），小尺寸的阴离子（如 Tos）更易于控制掺杂浓度也更便于模拟。另外，由于主体（Host）聚合物的柔软性，掺杂剂（特别是 PSS 这类聚阴离子）可能会改变其结构，从而影响其热输运性质^[158, 178]。在实际情况下，导电聚合物的分子链通常只是排列得较为整齐^[158]。此外，一些 PEDOT 材料的实验测量工作给出了不同程度的热导率各向异性^[175, 177, 180, 181]，这意味着不同制备过程得到的材料结构不尽相同。

因此，作为初步研究，我们选择 PEDOT:Tos 作为研究对象，原因有两点：其分子结构已被验证；便于与之前的模拟研究进行对比^[33, 182]。而且，值得注意的是，目前已成功制备出电导率高达 8797 S/cm 的单晶 PEDOT:Tos 纳米线^[183]。

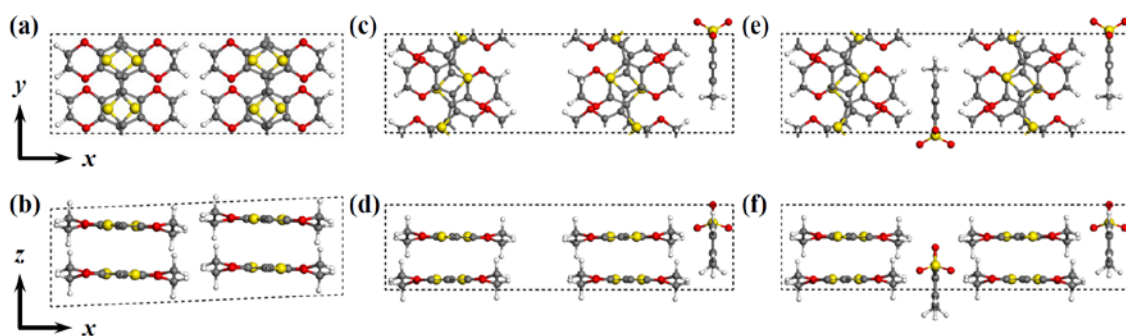


图 5-1 (a, b) 未掺杂、(c, d) 轻度和 (e, f) 重度掺杂的 PEDOT 晶体模拟结构图。x 方向为链间方向，y 方向为沿链方向，z 方向为垂直平面方向。


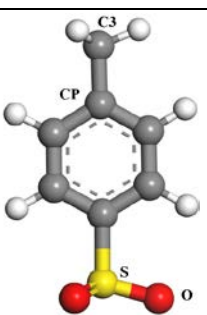
实验测量指出 PEDOT:Tos 的掺杂程度为每 4 个 EDOT 单体掺杂 1 个 Tos 分子^[184]。基于此，之前的第一性原理计算研究给出了 PEDOT:Tos 的分子结构^[178, 185]，即为本章中研究的重度掺杂 PEDOT。轻度掺杂 PEDOT 的掺杂程度则减半至每 8 个 EDOT 单体掺杂 1 个 Tos 分子，其分子结构则是通过移除重度掺杂 PEDOT 中的 Tos 分子得到^[178]。本章研究采用的是文献^[178]中的未掺杂、轻度和重度掺杂三种 PEDOT 晶体结构。如图 5-1 所示，Tos 分子位于 PEDOT 分子之间沿 x 方向的区域。

5.2.2 分子动力学模拟参数

分子动力学模拟方法是计算非简谐性材料热输运性质的有效方法之一。为了更加准确地描述有机材料的非简谐振动，普遍采用的是第二类力场，因为其势函数形式包含高阶展开式和交叉耦合项。PEDOT 分子内的原子间相互作用力参数均选自 PCFF 力场^[186]。

为了更加准确地描述苯磺酸（Sulfonate）内的原子间相互作用力，Tos 分子中磺酸基的是函数参数选自文献中改进后的力场参数^[187]，其他原子间作用势的参数均选自 PCFF 力场^[186]，具体参数见表 5-1。

表 5-1 PEDOT 和 Tos 的 PCFF 力场势函数参数

势函数类型			原子类型			
键势: class2			<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>PEDOT</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Tos</p> </div> </div> <p style="margin-top: 10px;">碳 5 种 硫 2 种 氧 2 种 氢 1 种</p>			
角势: class2						
二面角势: class2						
赝二面角势: class2						
非成键作用势: lj/class2/coul/long 10.0						
混合法则: sixthpower						
特殊键: lj 0.0 0.0 0.5 coul 0.0 0.0 0.5						
k 空间: ppm 1.0e-6						
键	分子	种类	r_0 (Å)	K_{b2} (kcal·mol ⁻¹ ·Å ⁻²)	K_{b3} (kcal·mol ⁻¹ ·Å ⁻³)	K_{b4} (kcal·mol ⁻¹ ·Å ⁻⁴)
	PEDOT	cs-c5	1.4170	470.8361	-627.6179	1327.6345
		cs-cs	1.4170	470.8361	-627.6179	1327.6345
		cs-sp	1.7053	364.2568	-457.7758	291.1498
		c5-oc	1.3768	428.8798	-738.2351	1114.9655
		c5-c5	1.4170	470.8361	-627.6179	1327.6345
		c2-hc	1.1010	345.0000	-691.8900	844.6000
		c2-oc	1.4200	400.3954	-835.1951	1313.0142
		c2-c2	1.5300	299.6700	-501.7700	679.8100
	Tos	c3-hc	1.1010	345.0000	-691.8900	844.6000
		c3-cp	1.5010	321.9021	-521.8208	572.1628
		cp-cp	1.4170	470.8361	-627.6179	1327.6345
		cp-hc	1.0982	372.8251	-803.4526	894.3173
		cp-s	1.7053	364.2568	-457.7758	291.1498
		s-o	1.4400	525.0000	0.0000	0.0000
角	分子	种类	θ_0 (degree)	K_{a2} (kcal·mol ⁻¹ ·rad ⁻²)	K_{a3} (kcal·mol ⁻¹ ·rad ⁻³)	K_{a4} (kcal·mol ⁻¹ ·rad ⁻⁴)
	PEDOT	cs-cs-c5	118.9000	61.0226	-34.9931	0.0000
		c5-cs-sp	105.5300	96.2006	-44.9267	0.0000
		cs-cs-sp	105.5300	96.2006	-44.9267	0.0000
		cs-c5-oc	123.4200	73.6781	-21.6787	0.0000
		cs-c5-c5	118.9000	61.0226	-34.9931	0.0000
		c5-c5-oc	123.4200	73.6781	-21.6787	0.0000
		hc-c2-hc	107.6600	39.6410	-12.9210	-2.4318
		oc-c2-hc	108.7280	58.5446	-10.8088	-12.4006
		c2-c2-hc	110.7700	41.4530	-10.6040	5.1290
		c2-c2-oc	111.2700	54.5381	-8.3642	-13.0838
		cs-sp-cs	88.2540	130.6992	-18.4789	0.0000
c5-oc-c2		102.9695	38.9739	-6.2595	-8.1710	

(续表 5-1)

角	Tos	hc-c3-cp	111.0000	44.3234	-9.4454	0.0000
		hc-c3-hc	107.6600	39.6410	-12.9210	-2.4318
		c3-cp-cp	120.0500	44.7148	-22.7352	0.0000
		cp-cp-cp	118.9000	61.0226	-34.9931	0.0000
		hc-cp-cp	117.9400	35.1558	-12.4682	0.0000
		cp-cp-s	118.9000	61.0226	-34.9931	0.0000
		o-s-cp	102.6000	45.0000	0.0000	0.0000
		o-s-o	108.2300	100.0000	0.0000	0.0000
范德华势与电荷	分子	种类	ϵ (kcal·mol ⁻¹)	σ (Å)	电荷	
	PEDOT	cs	0.064	4.01	-0.013	
		c5	0.064	4.01	0.0265	
		c2	0.054	4.01	0.027	
		c3	0.054	4.01	-0.159	
		sp	0.071	4.027	0.026	
		oc	0.24	3.535	-0.1595	
	Tos	cp	0.064	4.01	-0.1268	
		s	0.071	4.027	0.3549	
		o	0.24	3.535	-0.1143	
hc		0.02	2.995	0.053		

5.2.3 分子动力学模拟过程

本研究采用 LAMMPS 软件进行平衡分子动力学模拟^[144]。为了得到弛豫的 PEDOT 结构，初始结构经过共轭梯度能量最小化后，在温度为 300 K、压强为 1 bar 的恒温恒压系综下弛豫 100 ps（如图 5-2 所示），直至温度与压强趋于稳定。

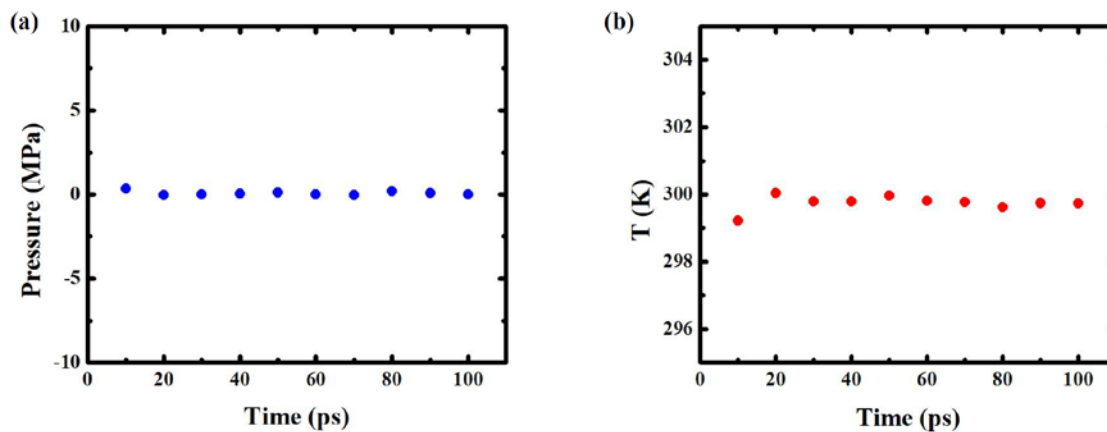


图 5-2 恒压恒温系综下体系弛豫过程中 (a) 压强和 (b) 温度随模拟时间的变化。

未掺杂、轻度和重度掺杂 PEDOT 晶体弛豫后的结构参数在表 5-2 给出。

表 5-2 不同掺杂下 PEDOT 弛豫后的结构参数

结构参数		未掺杂	轻度掺杂	重度掺杂
x, y, z (Å)		22.70, 7.00, 7.03	27.50, 7.01, 7.00	32.15, 7.00, 6.97
α, β, γ (degree)		90, 87.6, 90	90, 90, 90	90, 90, 90
截面积 (Å ²)	yz 平面	49.16	49.04	48.82
	xz 平面	159.38	192.47	224.12
	xy 平面	159.04	192.66	225.11
每 4 根 PEDOT 链 所占截面积比	yz 平面	1	0.997	0.993
	xz 平面	1	1.208	1.406
	xy 平面	1	1.211	1.415

所有模拟的初始条件使用能量最小化后的结构和对应给定温度下高斯分布的随机速度。我们采用的 0.5 fs 的时间步长，在时长 3 ns 的平衡态微正则系综下以 1 fs 的时间间隔记录原子的运动轨迹信息。我们结合时间平均和系综平均，以获得更好的统计平均，满足遍历性 (Ergodicity)。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。

5.3 聚乙烯二氧噻吩晶体热导率

本章采用分子动力学方法研究了未掺杂、轻度和重度掺杂的 PEDOT 晶体的热输运。如图 5-3a 所示，300 K 下，未掺杂 PEDOT 晶体沿 x 、 y 、 z 三个方向热流自相关函数 (HCACF) 在 10 ps 内快速衰减，之后随相关时间而在零附近振荡。图 5-3d 为热流自相关函数对应的积分曲线，表明 PEDOT 晶体具有各向异性的热输运性质。相应地，沿 x 、 y 、 z 三个方向热流自相关函数的积分曲线随积分上限增大而快速变平，分别收敛至 0.35、15.1、和 0.41 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。轻度和重度掺杂 PEDOT 的热流自相关函数及其积分曲线分别如图 5-3 (b-c) 和图 5-3 (e-f) 所示。对未掺杂 PEDOT 而言，沿链方向 (y) 热导率远高于链间方向 (x) 和垂直平面方向 (z) 的数值。其热导率的各向异性是因为沿链方向是强共价键作用而其他两个方向是弱非成键作用。而且， z 方向热导率略大于 x 方向，原因在于噻吩 (Thiophene) 环状结构在垂直平面方向存在 π - π 堆叠，其作用力强于没有 π - π 堆叠的 x 方向^[178]。

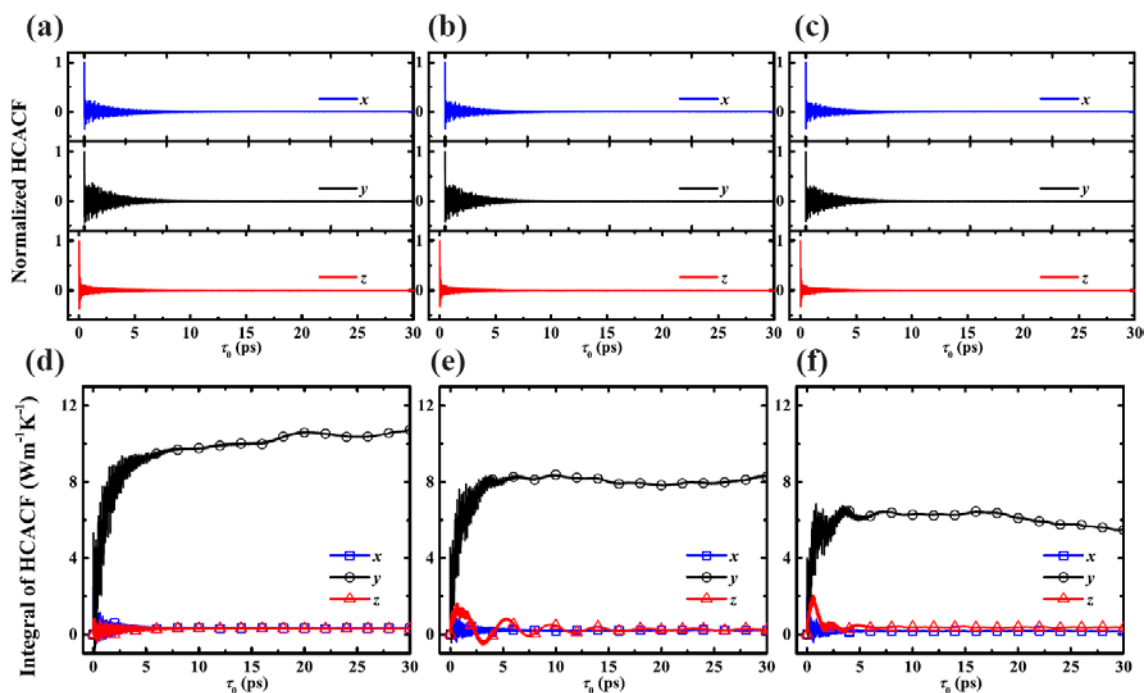


图 5-3 未掺杂、轻度 and 重度掺杂 PEDOT 晶体三个方向的 (a、b、c) 归一化热流自相关函数 (Normalized HCACF)，及 (d、e、f) 热流自相关函数的积分曲线 (Integral of HCACF)。

所得到的沿链方向 (y) 热导率低于之前的分子动力学模拟结果^[33, 182]。导致这一差别的原因是所采用的模拟方法和力场不同。平衡分子动力学方法广泛用于模拟体块材料的热输运^[74, 99]。为了用一个有限的模拟单元来准确模拟一个无限大的系统，三个方向都采用了周期性边界条件。因为系统不能考虑波长大于模拟单元长度的振动模式，所以我们验证了热导率随体系尺寸的收敛性，如图 5-4 所示。

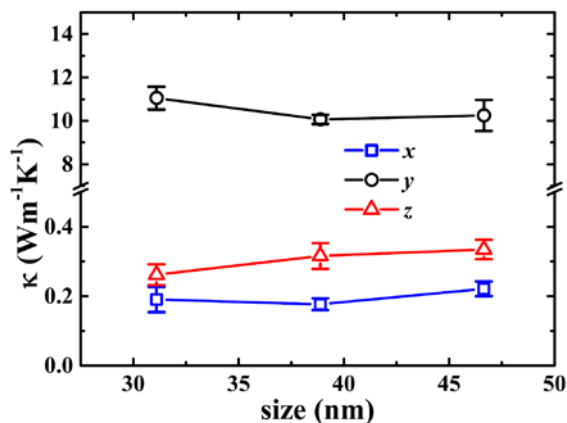


图 5-4 轻度掺杂 PEDOT 晶体三个方向热导率 (κ) 的尺寸效应，横坐标为模拟体系沿链方向长度。

平衡分子动力学允许我们采用周期性边界条件来模拟无限大体系的热导率，这和非平衡分子动力学不同。非平衡分子动力学适合于研究体系热导率的尺寸效应（例如纳米材料）^[188, 189]。要注意的是，通过对不同尺寸计算得到的热导率数值采用外延法，非平衡分子动力学也已可被用于研究体块材料热导率。之前的研究表明，采用非平衡分子动力学计算出的纳米线和聚合物分子链的热导率往往高于采用平衡分子动力学方法计算得到的数值^[29, 190, 191]。

此外，之前 Shi 等人^[33]和 Maeno 等人^[182]的非平衡分子动力学使用的是第一类力场，仅包含二阶项；而本研究采用的是包含高阶项的第二类力场。相比于第一类力场，第二类力场中的高阶项使得原子振动更加非简谐，所以采用第二类立场得到的热导率也就会如预期的一样相对较低^[26]。总而言之，我们的数值在同样采用第二类力场的类似共轭结构聚合物的热导率范围之内^[26]。

5.4 掺杂对聚乙烯二氧噻吩晶体热导率的影响

图 5-5 所示为不同掺杂浓度下 PEDOT 三个方向热导率的温度依赖关系。对未掺杂 PEDOT 而言，沿三个方向的热导率均呈现出典型的负温度依赖性。此外，掺杂 PEDOT 沿链方向的热导率也表现出随温度升高而下降的趋势。另一方面，掺杂 Tos 分子的 PEDOT 也存在一些异常的热输运特性。

在链间(x)方向，轻度和重度掺杂 PEDOT 的 κ_x (300 K 下为 0.18 和 0.15 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) 低于未掺杂的 (300 K 下为 0.35 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)。直观可以看出，链间热输运变差是由位于 PEDOT 链之间的 Tos 分子导致的。PEDOT 和 Tos 都是平面状共轭分子，但是形成了相互垂直的排布结构。Wang 等人^[54]通过分子动力学模拟发现，沿不同晶面指向的两个平面状 DNTT 共轭分子晶体界面处出现温度不连续，指出界面区域存在强烈的声子散射和大的 Kapitza 热阻。

与之类似，平面指向不同的 PEDOT 和 Tos 分子形成了热界面，从而使得沿 x 方向的热导率减小。相比于轻度掺杂 PEDOT，重度掺杂的 κ_x 略低，这是因为更高的掺杂浓度导致了更大的界面区域体积密度。相应地， κ_x 未表现出明显的温度依赖性，这也与之前关于热界面的研究结果类似^[87, 192, 193]。

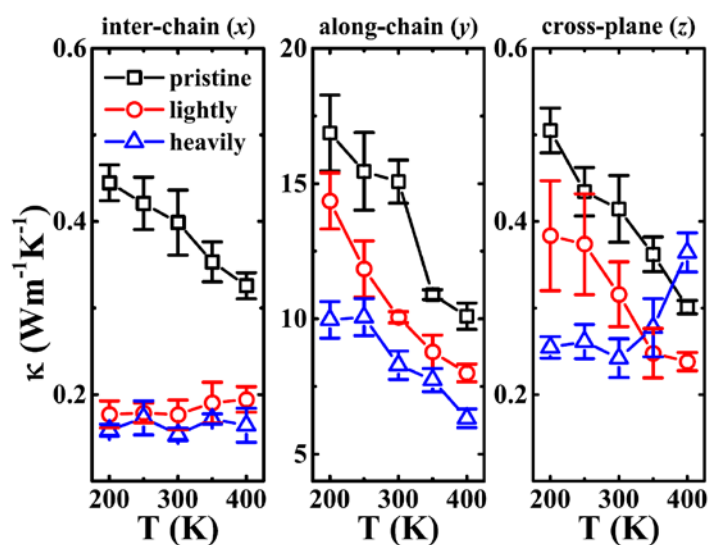


图 5-5 未掺杂 (Pristine)、轻度 (Lightly) 和重度 (Heavily) 掺杂 PEDOT 热导率随温度的变化。

对于面间 (z) 方向, 室温下未掺杂、轻度、和重度掺杂的 PEDOT 热导率分别为 0.41 、 0.32 、和 $0.24 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。关于其温度依赖性, 未掺杂和轻度掺杂 PEDOT 的 κ_z 呈现出负依赖性, 与之相反, 重度掺杂 PEDOT 的 κ_z 则呈现正依赖关系。从传热贡献的角度来看, 未掺杂 PEDOT 中沿 z 方向只有一个通道, 即 PEDOT 层间传热; 而对掺杂 PEDOT 而言, 则存在一个并联的额外通道, 即 Tos 分子间传热。重度掺杂 PEDOT 的 κ_z 的反常温度依赖性归因于 PEDOT 和 Tos 分子对传热贡献的竞争关系, 而两者的热输运特性截然不同, 将在第 5.5 节详细讨论。

关于沿链 (y) 方向, 室温下热导率随掺杂浓度增大而逐渐减小, 未掺杂、轻度、和重度掺杂的 PEDOT 热导率分别为 15.1 、 10.1 、和 $8.3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。由于掺杂 Tos 分子改变了模拟体系的体积, 我们计算了室温下平面的截面积, 如表 5-2 所示。显然, PEDOT 在沿链方向传热中占主导。假设 Tos 分子对 y 方向传热没有贡献, 那么通过去除 Tos 所占的截面积来使得 κ_y 的对比更加合理。轻度和重度掺杂 PEDOT 修正后的室温下 κ_y 值分别为 12.2 和 $11.6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。可以看出, 掺杂使得 PEDOT 沿链方向热导率降低了大约 $1/5$, 这归因于掺杂剂和 PEDOT 之间的相互作用导致的声子散射, 将在第 5.5 节详细讨论。

沿链方向热导率 κ_y 的负温度依赖性和其他聚合物晶体一致, 这是由于温度升高导致声子散射增强。如图 5-6 所示, 以轻度掺杂结构为例, 我们分析了 PEDOT 分子的

振动态密度 (vDOS)。我们记录了长达 1 ns 的原子轨迹信息用于计算功率谱。为了便于对比,我们将图 5-6 中不同温度下的 vDOS 根据其温度进行了归一化。可以看出,不同温度下 vDOS 的差异较为明显。随着温度升高,全频范围内 vDOS 振动能量峰展宽,这表明高温带来了强烈的非简谐声子散射从而阻碍了全频范围内声子的热运输。

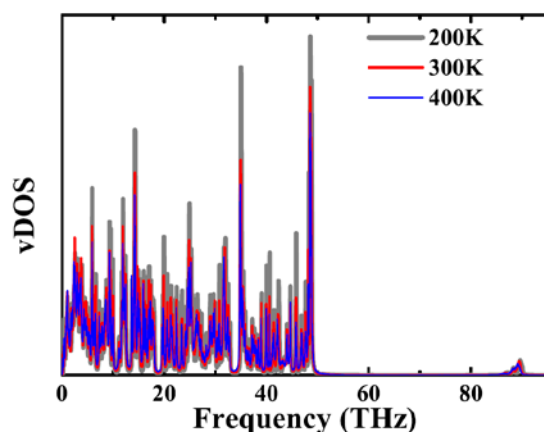


图 5-6 不同温度下轻度掺杂 PEDOT 分子的振动态密度 (vDOS)。

此外,为了确认 PEDOT 链随温度升高是否会发生相变,我们对 PEDOT 链的形态进行了分析。图 5-7 所示为硫原子之间的径向分布函数 (RDF)。可以看出,随温度升高,原子位移幅度增大,RDF 峰展宽。但是,峰的数目并未改变,表明没有诸如反式/偏转 (trans/gauche) 之类的相变。因此,相变不是沿链方向热导率减小的原因。

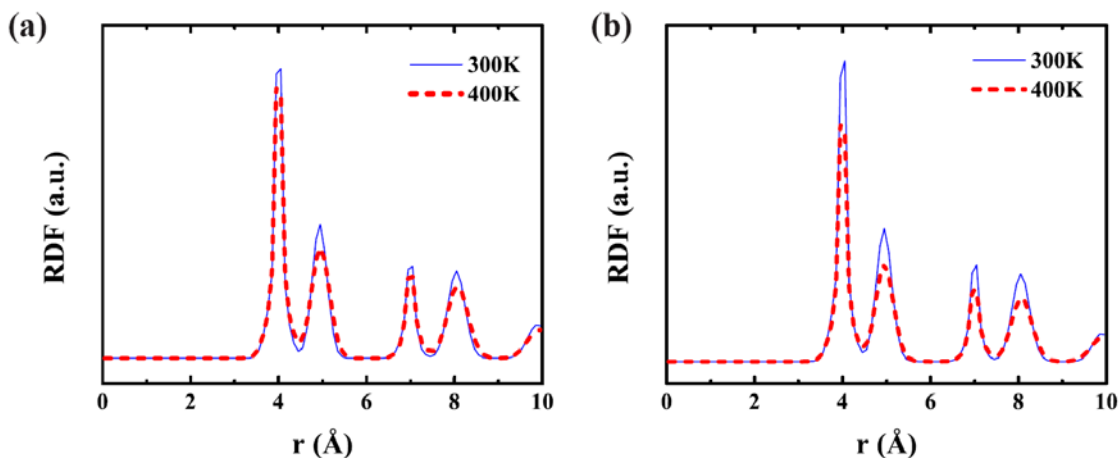


图 5-7 不同温度下 PEDOT 链中硫原子的径向分布函数 (RDF) 曲线。

5.5 掺杂影响机理分析

5.5.1 热导率分解

为了量化分析掺杂 PEDOT 的热输运特性，总热导率被分解为不同传热机理的贡献。热流包含对流和维里（Virial）的贡献。通常，因为固体中原子的对流运动微弱，所以维里对热输运的贡献起主导地位^[194]。然而，由于体系中存在小尺寸的 Tos 分子，因此对流也会对掺杂 PEDOT 热导率起到一定的贡献。总热导率可以被分解为三部分贡献，对流（ $\kappa_{convection}$ ）、维里（ κ_{virial} ）、和对流与维里的耦合（ κ_{cross} ）。一般来说， κ_{cross} 较小，且和 $\kappa_{convection}$ 呈现相同的温度依赖性^[194]。从图 5-8 可以看出， $\kappa_{convection}$ 与 κ_{virial} 之和约等于 κ_{total} ，因此本章中不讨论 κ_{cross} 。

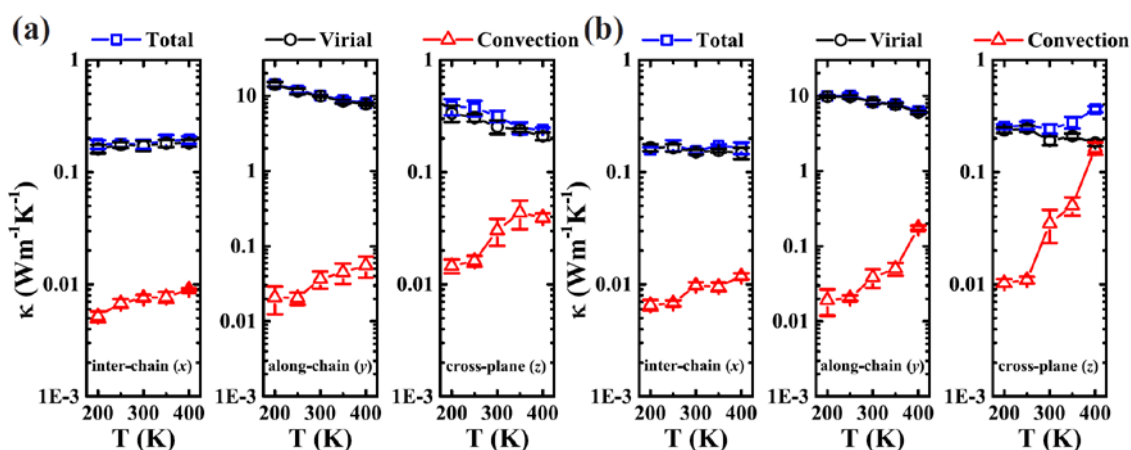


图 5-8 (a) 轻度掺杂和 (b) 重度掺杂 PEDOT 不同温度下维里（Virial）和对流（Convection）对热导率的贡献。

图 5-8a 给出的是不同温度下轻度掺杂 PEDOT 热导率中维里和对流的贡献。对于三个方向的热导率， κ_{virial} 起主要贡献，且比 $\kappa_{convection}$ 高一个量级以上。沿 x 方向的热输运由界面热传导主导，其 κ_{virial} 没有明显的温度依赖性。在 y 和 z 两个方向， κ_{virial} 呈现出常见的负温度依赖性。而随温度升高，由于对流增强， $\kappa_{convection}$ 也随之增大。沿 y 和 z 方向的 $\kappa_{convection}$ 数值相当，均大于沿 x 方向的 $\kappa_{convection}$ ，这是因为 Tos 分子运动存在各向异性。如图 5-8b 所示，相比于轻度掺杂 PEDOT，重度掺杂体系在 x 方向的热导率结果类似。但是，重度掺杂 PEDOT 沿 y 和 z 方向的热导率远大于轻度掺杂

体系。尤其是在 400 K 下， $\kappa_{convection}$ 可以达到沿 z 方向总热导率的 45%，接近 κ_{virial} 。沿 z 方向热导率的反常正温度依赖性正是源于 $\kappa_{convection}$ 的显著增大。

5.5.2 动力学分析

为了描述 PEDOT 和 Tos 分子的运动特性，我们计算了均方位移 (MSD)。从图 5-9 可以看出，PEDOT 和 Tos 的 MSD 均随温度升高而增大。图 5-9 (a-b) 给出了类似固体的随时间收敛后振荡的 MSD 曲线，这表明 PEDOT 处于固态。对于 PEDOT， y 方向的 MSD 低于 x 和 z 方向。对固体而言，有 $k_B T = mv^2 = m(\omega d)^2$ ，MSD 随时间逐渐增大，最终收敛于 $k_B T / m\omega^2$ ，其中 k_B 为玻尔兹曼常数， T 为温度， m 为质量， ω 为特征振动频率， d 为原子偏离平衡位置的位移。对于 PEDOT， y 方向的高于 x 和 z 方向，这是因为纵向拉伸模量大于横向剪切模量。

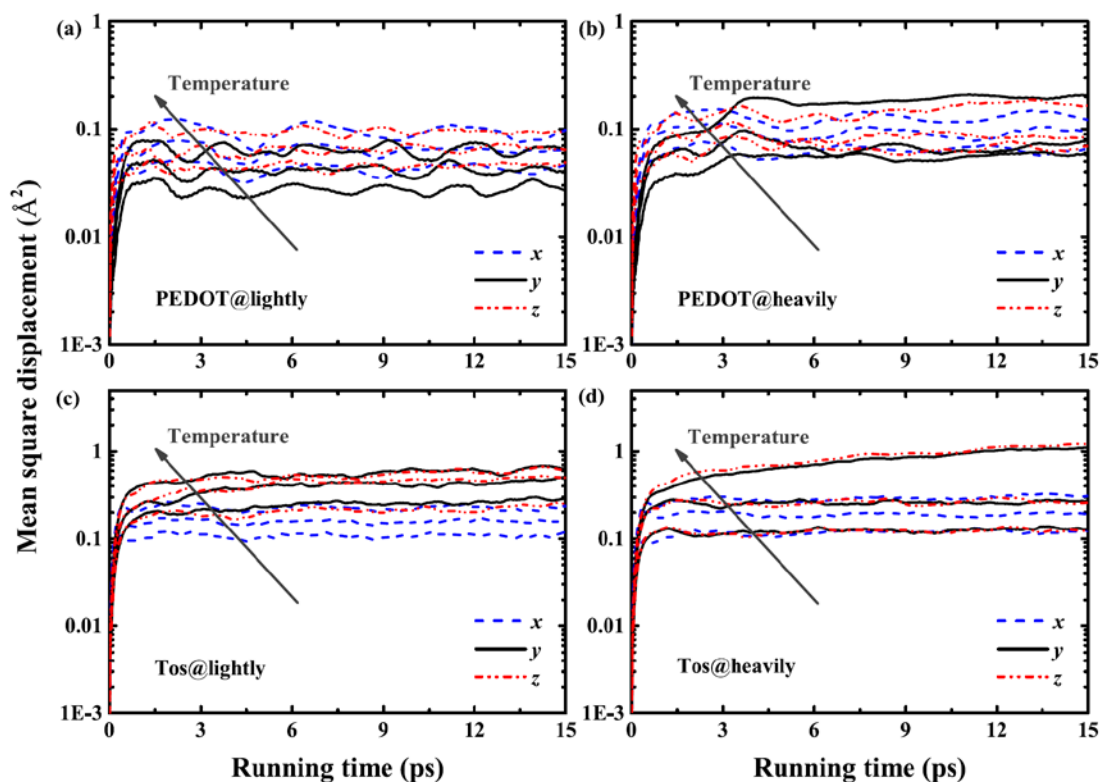


图 5-9 轻度和重度掺杂体系中 PEDOT 和 Tos 分子的均方位移 (Mean square displacement)。噻吩环中的碳原子和苯环中的碳原子分别用于代表 PEDOT 和 Tos 分子的运动。箭头所指方向为温度逐渐升高。

相比于 PEDOT，如图 5-9 (c-d) 所示，游离的 Tos 分子的 MSD 则要大许多，且随时间保持增长，意味着强烈的对流运动。因此，对流对热导率贡献主要来自于 Tos 分子。此外，对于 Tos 分子，y 和 z 方向的 MSD 均大于 x 方向，这表明 Tos 分子在 x 方向的运动被 PEDOT 所限制，而在 y 和 z 方向的运动未受限制。

从图 5-9d 可以看出，重度掺杂 PEDOT 中 Tos 分子的 MSD 随时间保持增长的趋势。为了证实 Tos 的 MSD 的线性增长趋势，我们在图 5-10a 用线性坐标重画了 MSD 随时间的变化曲线。通过对 MSD 曲线的线性部分 (3 ps 以后) 进行线性拟合 (图 5-10a 中细实线)，如表 5-3 所示，400 K 下 y 和 z 方向的 MSD 具有很好的线性度，这表明 Tos 在 400 K 下具有类似液体的扩散行为。

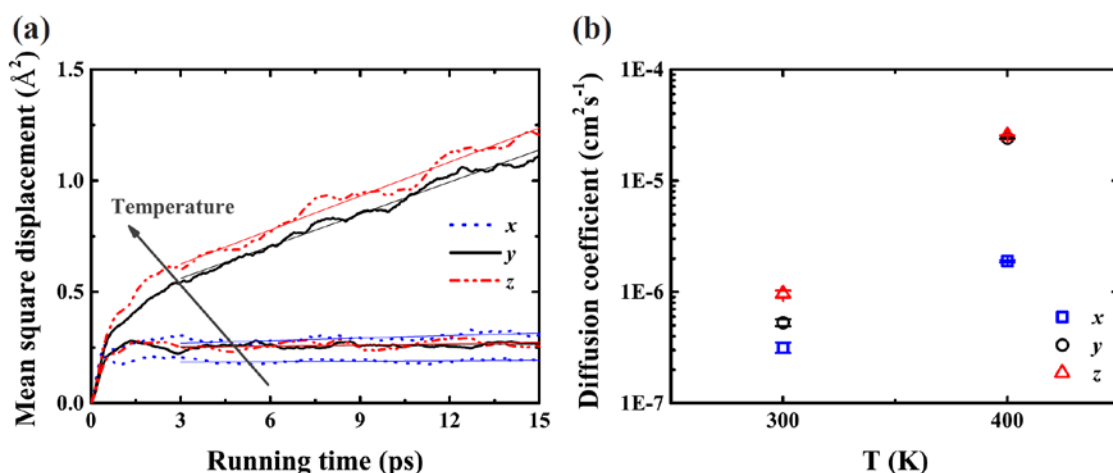


图 5-10 (a) 在 300 K 和 400 K 下重度掺杂 PEDOT 中 Tos 分子的均方位移 (Mean square displacement)。细实线为线性拟合的结果。(b) 不同温度下重度掺杂 PEDOT 中 Tos 分子的扩散系数 (Diffusion coefficient)。

表 5-3 均方位移的线性拟合结果

温度 (K)	斜率 (cm^2s^{-1})			校正决定系数 (Adjusted R-square)		
	x	y	z	x	y	z
300	6.34E-6	1.06E-5	1.92E-5	0.06574	0.13872	0.15171
400	3.78E-5	4.81E-4	5.09E-4	0.5539	0.98529	0.97515

尽管 300 K 下 MSD 曲线的线性拟合校正决定系数 (Adjusted R-square) 较小，其斜率仍可用于粗略评估其扩散行为。扩散系数 D 根据公式 $D = \partial(\text{MSD})/2\partial t$ 算得。图

5-10b 指出扩散系数随温度升高急剧增大, y 和 z 方向的扩散系数已处于达到液体扩散系数的数值范围^[195]。因此, 对流的贡献随温度显著增大从而与维里相当, 如图 5-8b 所示。体系在 400 K 下为部分液体部分固体形态, 这表明 Tos 分子在固态 PEDOT 之间以液体的形式扩散。此外, y 和 z 方向的扩散系数大于 x 方向, 这是由于 Tos 分子在 x 方向的运动受限。

5.5.3 频谱能量密度分析

为了进一步理解掺杂对 κ_{viral} 的影响, 我们计算了归一化的频谱能量密度 (SED) 来量化分析不同掺杂浓度下沿链方向声子输运的差异^[82, 188, 196, 197]。不同掺杂浓度 PEDOT 在全频范围的 SED 如图 5-11 所示。PEDOT 体系原胞内原子数目较多, 可以看出声子支较为稠密。绝大多数声子支的频率低于 50 THz, 这与具有类似主干结构的聚噻吩的 SED 类似^[26]。频率在 90 THz 附近的声子支是源于氢原子的高频振动^[27]。

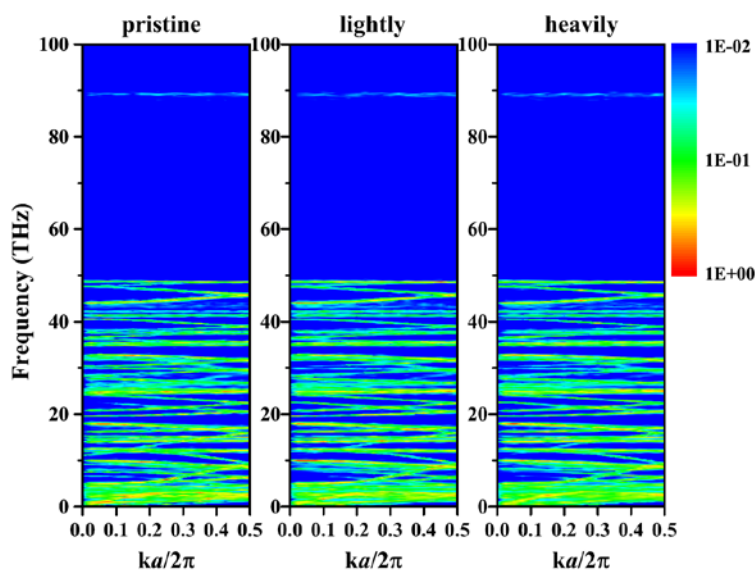


图 5-11 室温下未掺杂、轻度和重度掺杂 PEDOT 沿链方向的频谱能量密度 (SED) 图。 $ka/2\pi$ 为归一化的波数, 颜色偏红则振动能量峰更高, 反之颜色偏蓝则振动能量峰更低。

鉴于晶体聚合物中主要的热载流子通常是低频声子^[25], 图 5-12 给出了频率在 10 THz 以下的 SED。如白色虚线椭圆所示, 沿着布里渊区边界到中心的方向, 未掺杂体系 SED 中的这些光学支较为清晰, 而掺杂 PEDOT 的这些光学支逐渐衰减。此外, 白

色实线椭圆标记的蓝色区域的面积随掺杂浓度增大逐渐减小。这两种现象意味着，相比于未掺杂体系，掺杂 PEDOT 的振动能量峰普遍更宽，声子弛豫时间更小。而且，位于白色实线椭圆上方的声子支随掺杂浓度增大逐渐变得模糊，这也表明未掺杂 PEDOT 具有更陡峭的振动能量峰，从而体系中声子弛豫时间更大^[96]。

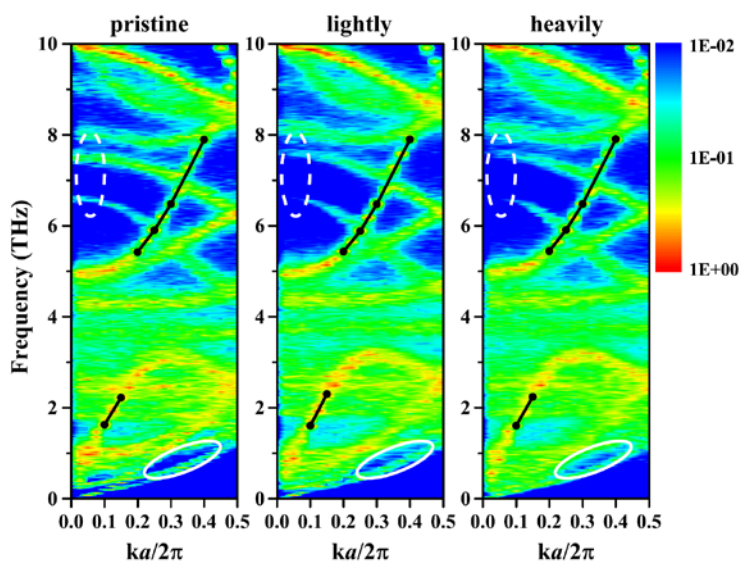


图 5-12 室温下未掺杂、轻度和重度掺杂 PEDOT 沿链方向的频谱能量密度图在低频范围（0 ~ 10 THz）下的放大图。

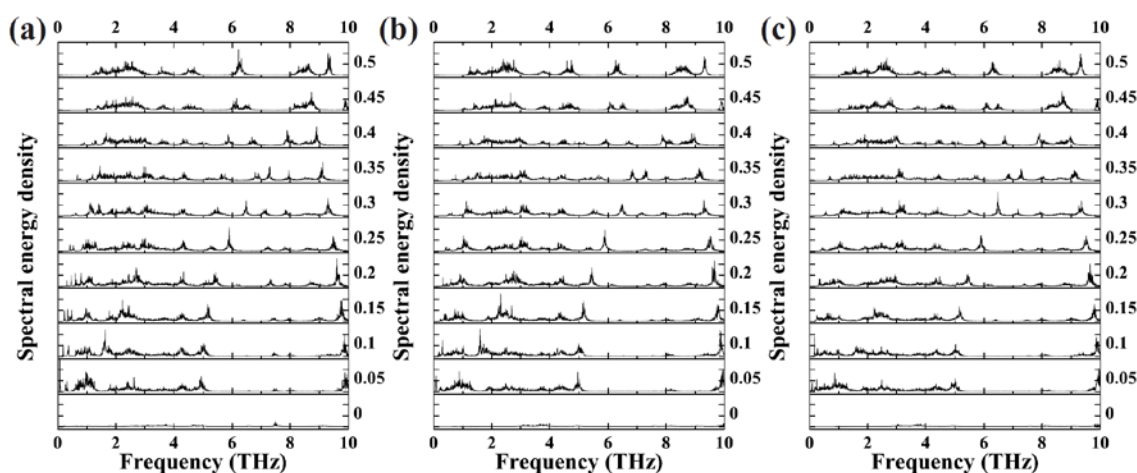


图 5-13 室温下 (a) 未掺杂、(b) 轻度和 (c) 重度掺杂 PEDOT 投影到指定波数的 SED 频谱。每条谱线对应的归一化波数在右侧给出，波数的范围在 0 ~ 0.5 之间。

由于 PEDOT 在第一布里渊区内的声子支数过多（如图 5-12 所示），量化计算出所有声子模式的弛豫时间会非常耗时。这里，为了部分例证声子弛豫时间的减小，我们仅对一些代表性的具有洛伦兹形状的 SED 峰进行拟合。通过投影到指定的归一化波数 $ka/2\pi$ ，室温下低频范围内的 SED 频谱如图 5-13 所示。这里我们只关注具有较大群速度的两支（斜率较大），如图 5-12 中黑线所标记。所有 SED 频谱在 $ka/2\pi < 0.1$ 时没有明显的洛伦兹形状的峰。对声学支而言，SED 频谱中第一个具有洛伦兹形状的峰（ $ka/2\pi = 0.1$ ）位于 1.6 THz 附近。当 $ka/2\pi \geq 0.2$ ，SED 频谱中没有具有洛伦兹形状的峰。对光学支而言，当 $ka/2\pi \geq 0.2$ 时，SED 频谱呈现出相对清晰的洛伦兹形状。而对于靠近第一布里渊区边界的光学声子模式，其 SED 峰变得不清晰，所以我们只考虑 $ka/2\pi \leq 0.4$ 的声子模式。如图 5-12 中黑点所标记，我们选择 2 个声学声子模式（ $0.1 \leq ka/2\pi \leq 0.15$ ）和 4 个光学声子模式（ $0.2 \leq ka/2\pi \leq 0.4$ ）来计算其弛豫时间。

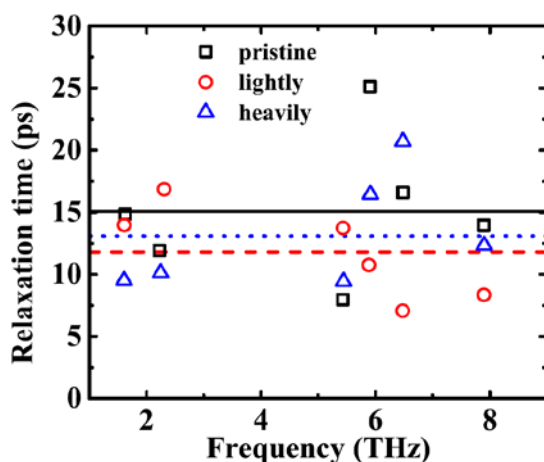


图 5-14 部分声子模式（图 5-12 中黑点所标记）的弛豫时间（Relaxation time），横线为平均值。

所选的这些声子模式具有较大的群速度，从而对热输运有重要的贡献。通过洛伦兹函数拟合，弛豫时间（Relaxation time）结果如图 5-14 所示。在所选的这些声子模式中，未掺杂 PEDOT 中不是所有但大部分的声子模式弛豫时间要大于掺杂体系。横线为各自的平均值，可以看出未掺杂的（黑色实线）弛豫时间大于掺杂的（红色虚线、蓝色点线）。无法看到很明显的差别是因为两点：存在拟合误差；修正后热导率随掺杂减小的幅度不大。

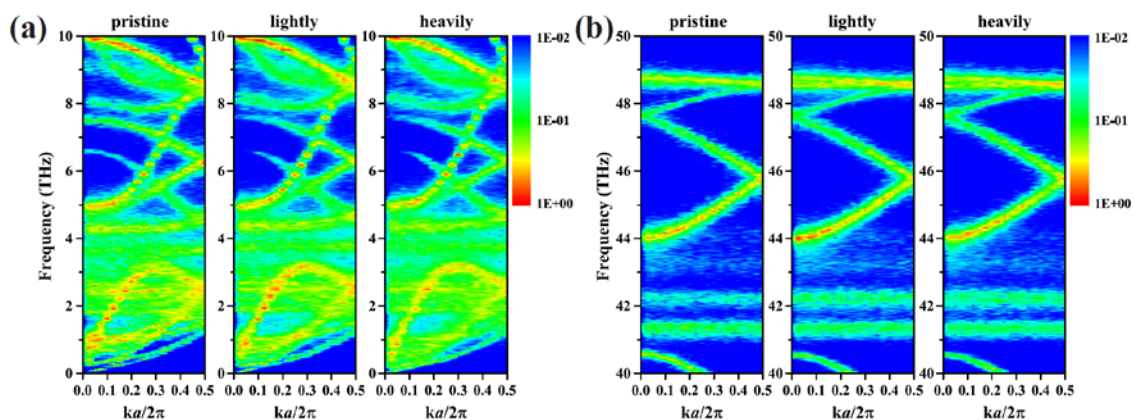


图 5-15 不同掺杂浓度 PEDOT 的频谱能量密度在 (a) 低频 (0 ~ 10 THz) 和 (b) 高频 (40 ~ 50 THz) 区间内的放大图。

如图 5-15 所示，未掺杂、轻度和重度掺杂 PEDOT 的 SED 在高频区间内的差异相比于低频区间并不明显。40 ~ 50 THz 频率范围内的放大图显示三者的 SED 分布图类似。换言之，掺杂剂主要抑制了低频声子的热运输，因为掺杂剂和主体聚合物之间的相互作用为非键力，主要影响低频原子振动。

5.6 本章小结

本章通过平衡分子动力学模拟，研究了不同 Tos 掺杂浓度的聚乙烯二氧噻吩 (PEDOT) 的热运输性质及其内在机理。结果表明，PEDOT 三个方向热导率存在各向异性，原因在于沿链方向是强共价键作用而其他两个方向是弱非成键作用。而且，垂直平面方向热导率略大于链间方向的原因在于噻吩环状结构在垂直平面方向存在 π - π 堆叠，其层间作用力强于链间方向。我们还发现，室温下掺杂导致 PEDOT 三个方向的热导率均减小。未掺杂 PEDOT 呈现出常规的负温度依赖的热导率。对于掺杂 PEDOT，沿链方向热导率表现出负温度依赖性，而垂直平面方向热导率呈现出正向的趋势。链间方向热导率没有明显的温度依赖性，这是由于 PEDOT 和 Tos 之间类似界面的传热特性。

通过量化分析掺杂 PEDOT 中维里和对流对热导率的贡献， $\kappa_{convection}$ 随温度而增大，这是由于对流随温度而增强。尤其是在 400 K 时，重度掺杂 PEDOT 总热导率中

对流的贡献可达 45%。形态和动力学分析指出体系在 400 K 下为部分固态部分液态，这意味着 Tos 分子在固态 PEDOT 之间的间隙内像流体一样扩散。此外，沿链方向和垂直平面方向的 κ_{virial} 随着温度升高而减小。频谱能量密度分析得出低频范围内声子的弛豫时间普遍减小，表明掺杂主要影响低频声子，这是因为 Tos 和 PEDOT 之间的相互作用为非成键力。掺杂剂的引入会同时导致体积增大和声子散射，从而减小沿链方向热导率。所有结果表明掺杂 PEDOT 具有多种传热行为共存的特性。

本章研究的掺杂对传热的影响适用于许多其他共轭聚合物/有机分子掺杂剂体系。本研究将对理解和调控有机共轭聚合物的热输运提供指导，并促进有机共轭聚合物在电子器件和热电转换领域的发展。

6 二聚并三噻吩分子晶体热输运

有机半导体的另一重要应用是热电领域。热电效应能够实现热能和电能的转换，用于温差发电和热电制冷。本章将以有机小分子晶体二聚并三噻吩为对象，通过分子动力学模拟计算其热导率，结合作者的电输运参数，评估其热电性能。

6.1 背景现状与意义

热电效应能够利用温差发电，将热能直接转化为电能。评估材料热电性能的指标是一个无量纲参数 ZT 。提高 ZT 是一个非常艰难的任务，例如，电导率和电子热导率在许多情况下都满足 Wiedemann-Franz 定律。由此可见，具有低声子热导率的材料， ZT 往往较大，热电性能越好。

近些年，研究者已提出许多提高 ZT 的策略^[100, 198-200]。其中具有开创性的是，Hicks 和 Dresselhaus 提出利用低维结构中电子态密度的急剧变化来提高 Seebeck 系数^[201]，例如半导体量子阱，量子线，量子点，和单分子器件^[202]。另一途径是去寻找或者通过声子工程（Phonon engineering）来设计电子晶体-声子玻璃（Electron crystal phonon glass）材料^[203]。这一想法就是，保持电导率不变的同时降低声子热导率^[198]。也有工作将这两种方法结合，即在低维材料中应用声子工程，极大地提高了 ZT 值，例如硅纳米线^[204-207]。那么一个问题自然出现了：有没有可能反其道而行之，也即利用体块声子玻璃晶体材料中的低维电输运。为了证实这一想法确实可行，我们需要从低热导率体块材料开始寻找。

迄今为止，热电研究的焦点主要在于无机半导体材料^[199, 208]，包括碲化铋（ Bi_2Te_3 ）^[209]，碲化铅（ PbTe ）^[210]，锗化硅（ SiGe ）^[211]，硒化锡（ SnSe ）^[212]，钙钛矿^[213]，和硅^[148]。相反，我们关注有机半导体，特别是分子晶体，其在有机光伏太阳能电池^[214]，有机发光二极管^[215]，和有机场效应管^[216]等领域已有广泛的研究。最近，他们的热电性能逐渐也受到很多的关注^[162, 163, 217, 218]。相比于无机材料，有机热电材料具有诸多优点，例如轻便，柔性，廉价，且易于大面积制造^[219]。因为不同分子间的弱相互作用

用, 有机分子晶体具有天然的低热导率。最近的实验研究已实现 ZT 几个量级的增大, 从 $0.001 \sim 0.01$ ^[220, 221]到 0.42 ^[167, 177]。此外, 现今的技术已经让设计和调控有机结构的输运特性成为可能^[218]。诸多有机分子晶体之中, π - π 堆叠分子晶体拥有优异的电输运性质, 这一点已经在有机场效应管的相关实验研究中被证实^[216]。有趣的是, 其电输运性质还能通过控制堆叠角和堆叠距离来调控^[216, 222]。

在本章中, 我们提出利用体块声子玻璃晶体中的低维电输运来提高热电效率, 并以二聚并三噻吩 (Bis-dithienothiophene, BDTT) 分子晶体为例, 通过分子动力学模拟方法计算了声子热导率及其随温度的变化, 然后结合作者计算的电输运性质, 计算了 ZT 随温度的变化。结果表明 BDTT 分子晶体具有优异的热电性能。

6.2 分子动力学模拟设置

6.2.1 分子动力学模拟结构

BDTT 分子晶体模拟结构如图 6-1 所示。BDTT 分子由碳、硫、氢三种原子组成, 化学式为 $C_{16}S_6H_6$, 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 BDTT 分子组成, 4 个分子呈错开的“八”字型排布。本章主要关注 BDTT 分子晶体沿 y 方向的热导率, 因为其 y 方向接近 π - π 堆叠方向。

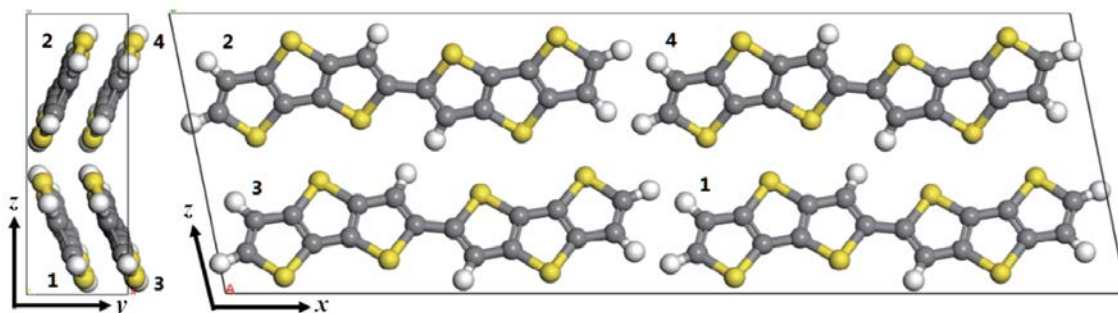


图 6-1 BDTT 分子晶体模拟单元结构的左视图和主视图, 尺寸为 $3.35 \times 0.38 \times 1.09 \text{ nm}^3$, $\alpha = 101.15131^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ 。黄色、灰色、白色原子分别表示硫、碳、氢三种原子, 数字分别对应 4 个不同位置的 BDTT 分子, 即左视图中沿垂直于纸面的方向 2、3 号分子在前, 1、4 号分子在后, 呈错开的“八”字排布。本文研究的是沿 π - π 堆叠方向的热导率, 即沿 y 方向的热导率。

6.2.2 分子动力学模拟参数

原子间的键力和角力采用简谐形式来描述，分子之间的范德华力采用 Lennard-Jones 势，其势函数各参数均参考 AMBER 力场^[223]，具体数值如表 6-1 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^[223]。

表 6-1 BDTT 分子的 AMBER 力场势函数参数

	种类	K _b (kcal/(mol·Å ²))	r ₀ (Å)
键力	s-c	227.0	1.1810
	c-c	317.0	1.507
	c-h	367.0	1.080
	c=c	570.0	1.350
	种类	K _θ (kcal/(mol·radian ²))	θ ₀ (degrees)
角力	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
	原子种类	ε (kcal/mol)	σ (Å)
范德华力	s	0.2500	2.0000
	c	0.0860	1.9080
	h	0.0150	1.4590

6.2.3 分子动力学模拟过程

本章采用的是 EMD 方法计算 BDTT 分子晶体的热导率，因为 EMD 方法相对于 NEMD 方法有一些优点。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。而且对于所研究的 BDTT 而言，其弛豫时间较短，热导率较低，EMD 方法所需计算时间较短，计算效率高。

模拟计算过程使用的是 LAMMPS 软件, 通过 Velocity Verlet 算法对牛顿运动方程进行时间演化, 时间步长设置为 0.1 fs, 热流采样时间间隔设置为 2 fs, 系统采用周期性边界条件。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, 系统在正则系综下运行 100 ps 使整个系统到达给定的温度; 然后, 在微正则系综下运行 200 ps 完成弛豫过程; 最后, 在微正则系综下运行 500 ps 以记录热流。我们结合时间平均和系综平均, 以获得更好的统计平均, 满足遍历性。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。

6.3 二聚并三噻吩分子晶体热导率

使用 Green-Kubo 公式来计算热导率, 如果模拟体系不够大, 就会存在尺寸效应。于是, 我们计算了不同尺寸模拟体系沿 π - π 堆叠方向的热导率, 结果如图 6-2 所示。可以看出, 当模拟体系大小小于 $2 \times 4 \times 2$ 倍原胞时, 热导率存在尺寸效应。在之后的模拟中, 我们使用的模拟体系大小为 $4 \times 6 \times 4$ 倍原胞, 以确保热导率结果的收敛。

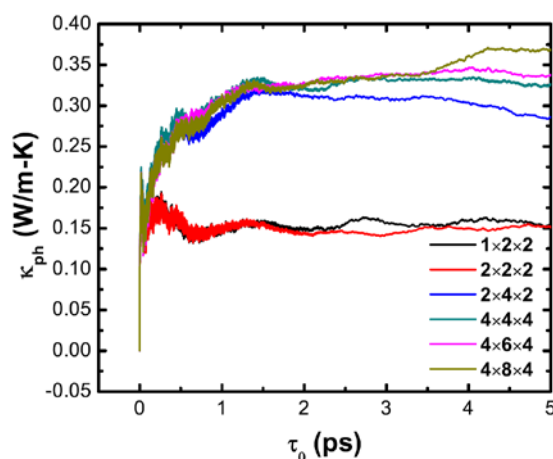


图 6-2 不同尺寸 BDTT 分子晶体模拟体系沿 π - π 堆叠方向的热导率。大小为 $1 \times 1 \times 1$ 的模拟原胞体系的尺寸为 $3.35 \times 0.38 \times 1.09 \text{ nm}^3$ 。

图 6-3a 为 BDTT 分子晶体在 300 K 下沿三个方向的归一化热流自相关函数。根据这些数据就可以计算出热导率, 如图 6-3b 所示。由于 BDTT 分子晶体的弛豫时间较短, 热流自相关函数曲线在 3 ps 内快速衰减到零, 之后信号强度与噪声相当。尽管沿三个方向热导率的数值接近, 但在三个方向上热运输的机理不同。 x 和 z 方向的热

流自相关函数曲线在约 0.01 ps 左右出现了明显的负值，这是由于在 x 和 z 方向上，热量在分子内由强共价键传输，在到达分子间界面处作用力变为非成键作用力，热流发生反射。而这一现象在 y 方向则不明显，因为 y 方向接近于 π - π 堆叠方向。

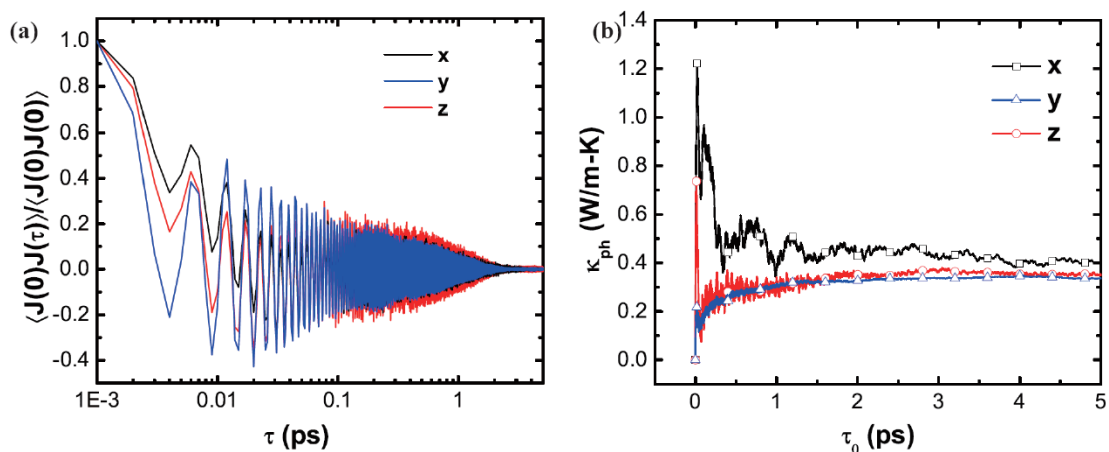


图 6-3 在 300 K 下，BDTT 分子晶体沿三个方向的 (a) 归一化热流自相关函数随相关时间 τ 的变化和 (b) 热导率积分曲线随积分上限 τ_0 的变化。

如图 6-4 所示，BDTT 分子晶体沿 π - π 堆叠方向的热导率在 100 ~ 350 K 温度范围内表现出很弱的温度依赖性。这种弱温度依赖性在高温极限下通常都能观察到。我们得到 300 K 下热导率的数值为 $0.34 \pm 0.02 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，在有机分子晶体热导率的通常范围 ($0.1 \sim 1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) 以内。

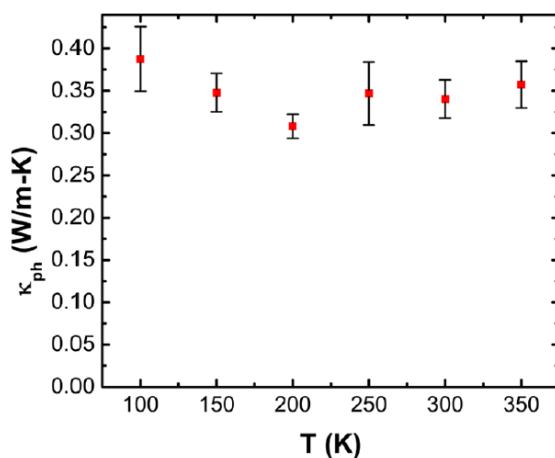


图 6-4 BDTT 分子晶体沿 π - π 堆叠方向的热导率随温度的变化。

BDTT 分子晶体的低热导率归因于分子间弱的范德华相互作用。不同种类的键会带来差异很大的频率/时间尺度的分子间/分子内动力学。分子晶体的热导率由低频的分子间振动主导。分子间与分子内振动的频率不匹配阻碍了分子晶体内热量的运输，导致其热导率较低，这有益于良好的热电性能。也就是说，大部分能量被局域在每个分子内，而不是在分子间运输。热流自相关函数的积分曲线，即热导率，随关联时间的巨大涨落证实了这一点。

6.4 二聚并三噻吩分子晶体的热电性能

我们现在可以结合作者计算的电运输参数来评估 BDTT 分子晶体的热电性能。图 6-5a 为 300 K 下 BDTT 分子晶体 ZT 值随掺杂浓度的变化。我们得到室温下最优的 n 型和 p 型 ZT 值分别为 0.38 和 1.48，对应的最优掺杂浓度为 $3.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 和 $1.57 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ，Seebeck 系数分别为 $-199 \text{ } \mu\text{V/K}$ 和 $266 \text{ } \mu\text{V/K}$ ，迁移率分别为 2.4 和 $12.8 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。以下几点是需要注意的：（1）尽管有机半导体的掺杂在实验上仍具有挑战性，但是本研究中的最优掺杂浓度已经在并五苯（Pentacene）的实验研究中实现^[224]；（2）实验上已经在 C8-BTBT 中实现更高的迁移率^[225]；（3）尽管我们得到的最优电导率至今还未在实验中达到过，实验最高值可达 11000 S/m ^[218]，但是在同一个材料中同时实现（1）和（2）没有根本上的困难；（4）另一方面，最近的一项研究表明或许可以通过增大载流子迁移率减小最优掺杂浓度^[166]。

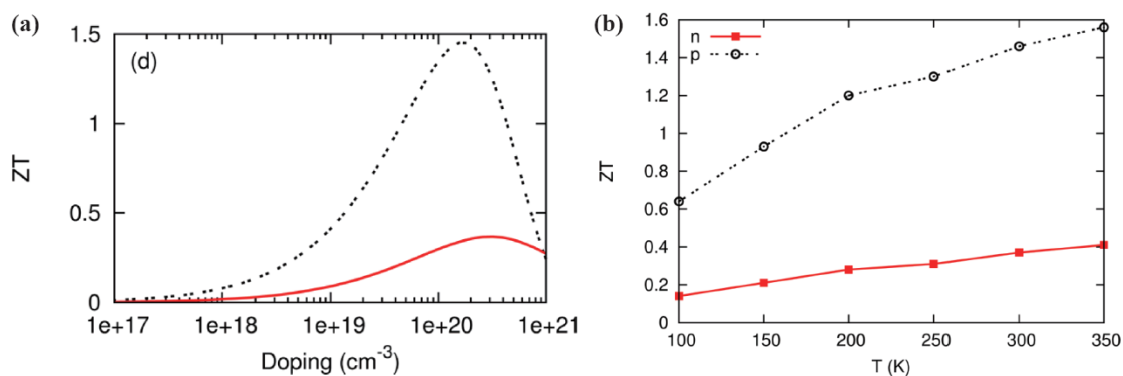


图 6-5 (a) 室温下 ZT 随掺杂浓度的变化。(b) 最优掺杂浓度下 ZT 随温度的变化。

最后，我们画出了 ZT 的温度依赖曲线，从图 6-5b 可以看出， ZT 呈现一个接近线性的温度依赖关系，说明高温下 ZT 还可以继续增大。但是由于高温下 BDTT 分子晶体的稳定性和计算中的假设成立与否还有待确认，所以我们没有给出更高温度范围的 ZT 数值。

6.5 本章小结

本章提出了一种寻找高热电性能材料的新思路，即探索或设计声子玻璃体块晶体中的低维能带结构。通过分子动力学模拟，我们研究了二聚并三噻吩 (BDTT) 分子晶体的热导率，其中沿 π - π 堆叠方向的热导率为 $0.34 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。然后结合作者计算的电输运参数计算得到，室温下最优 ZT 在 n 型和 p 型掺杂下分别为 0.38 和 1.48。本章结果表明 π - π 堆叠分子晶体是一种极具潜力的热电材料。尽管本章只考虑了有机材料，但是这一思路同样适用于无机材料。最近有两个工作的思路和本研究不谋而合^[226, 227]。

7 酞菁铜分子晶体纳米带界面导热

除了热电转换应用之外，有机半导体纳米材料也广泛用于电子器件领域，因此相关器件的散热问题极为重要，而其中的界面传热颇受重视。本章将通过分子动力学模拟研究有机小分子晶体酞菁铜纳米带的界面热传导，推导交叉界面的导热模型，与合作者的实验测量结果对比，结合接触力学理论分析诸多因素对界面热导的影响。

7.1 背景现状与意义

纳米尺度范德华界面，在纳米结构电子器件中扮演着重要的角色，因而受到相当多的关注。一方面，纳米结构（例如纳米管，纳米线，纳米带，和二维材料），具有优异的性能，被认为是下一代电子学和光电材料的构建模块^[228, 229]。在实际应用中，纳米结构的构建模块通常被组装形成大面积的阵列以构建有效的器件，从而产生了高密度的纳米尺度范德华界面。与此同时，由二维材料垂直堆叠形成的范德华异质结，因其在纳米晶体管、磁性晶体、和其他新型功能器件极具应用前景，最近也吸引了人们浓厚的研究兴趣^[230-233]。其间的纳米尺度范德华界面被广泛认为是影响其电学、光学性质和器件性能的重要因素。这些界面产生了许多有趣的性质，但也阻碍了热量的传递，导致了“热点”的产生。而随着电子器件功率密度的飙升，器件的可靠性和性能逐渐受限于其散热能力。

在过去的几十年中，已有关于各种各样的界面间传热的广泛研究，结果表明界面热导 G_{CA} 和多种因素密切相关，例如接触材料的性质，和界面性质（包括表面粗糙度，界面键合强度，和位错等）^[234, 235]。纳米结构间的范德华界面的特点是接触面积有限和相互作用弱，大量的研究指出，弱的吸附和粗糙的表面会导致界面热导的显著减小^[234-238]。相比于大量的理论模拟研究，实验上由于测量技术颇具挑战性，纳米尺度范德华界面的传热测量工作非常少。Yang 等人^[239, 240]测量了单根多壁碳纳米管间的接触热阻，得到的 G_{CA} 与接触面积的大小有关，指出其原因在于各向异性的热导率和石墨 c 轴方向的长平均自由程。Hirotani 等人^[241]测量了单根碳纳米管端部和金表面间的界

面热导，结果表明界面热导依赖于各向异性碳基材料的界面指向。Zhou 等人^[242]测得砷化铟纳米线和氮化硅基底之间纳米尺寸大小接触的 G_{CA} 比漫反射失配模型预测结果低两个量级，将其归因于范德华相互作用的吸附强度较弱。Pettes 等人^[243]指出，碲化铋纳米片和铂电极间的接触热导比原子级光滑界面的预测值低一到两个量级，原因在于粗糙表面导致接触不良。这些研究提供了可参考的实验数据，对研究纳米尺度范德华界面的热输运十分重要。但是，有机纳米结构间的范德华界面热输运鲜有探究。

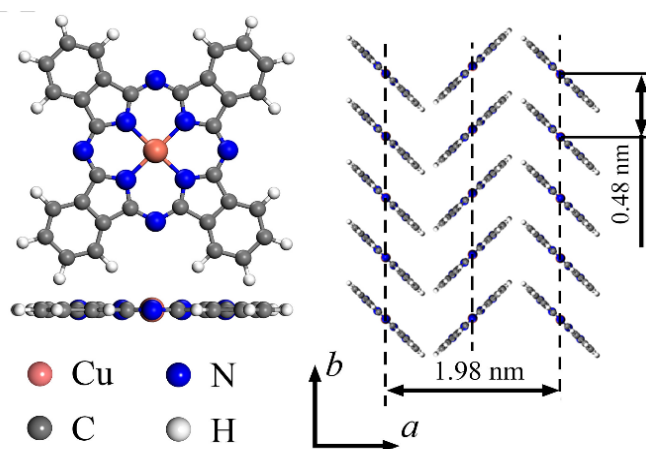


图 7-1 酞菁铜分子结构及其 π - π 堆叠的 β 相晶体结构，由铜原子（紫红色），氮原子（蓝色），碳原子（灰色），氢原子（白色）构成。酞菁铜分子晶体 a 、 b 轴的晶格常数分别为 1.98 nm 和 0.48 nm。

最近，金属酞菁配合物，这类新型的有机小分子晶体半导体材料，由于其易合成、低成本、且具有可调性、和柔韧性等优点，得到了许多的青睐，其结构如图 7-1 所示。它优异的光学与电学性质，使得它已被广泛研究用于有机光伏太阳能电池电子供给层^[244]，有机发光二极管缓冲层^[245]，红外发光层^[246]，和有机异质结场效应管^[247, 248]。有机金属酞菁配合物的低热导率和界面处的界面热阻是器件热管理的主要关注点^[5, 235]。此外，平面状金属酞菁配合物的堆叠结构是通过范德华力和相对较强的 π - π 相互作用组装到一起，这为探索基础热输运问题提供了独一无二的机会。这些材料体系中的界面热输运研究能为基础科学和工业应用提供深刻的见解。

在本章中，我们研究了 β 相酞菁铜纳米带间范德华界面的热输运，推导了一个二维热流的交叉界面热传导解析模型用于求解 G_{CA} ，通过分子动力学模拟，结合接触力学理论，解释了模拟结果与合作者的实验结果之间的差异，阐明了其内在机理。

7.2 交叉界面导热模型

不同于多数一维热流垂直接触界面的热界面，本章研究的交叉界面中热流垂直和水平地流经界面区域。为了求解 G_{CA} ，之前的研究通常会采取一些近似处理。例如，Zhong 等人^[249]对重叠接触的碳纳米管间界面进行了分子动力学模拟，计算界面热阻时将重叠区域用一个同轴热、冷纳米管首尾相连的平面界面替代。在 Yang 等人^[240]的工作中，对齐的多壁碳纳米管的热阻被看作是将接触热阻器和两个长为重叠长度一半的多壁碳纳米管热阻器串联起来。在这些研究中，界面热阻远大于碳纳米管自身的热阻，在传热中占主导。但是，这样的近似是否适用于低热导率材料间形成的交叉重叠界面仍不清楚。

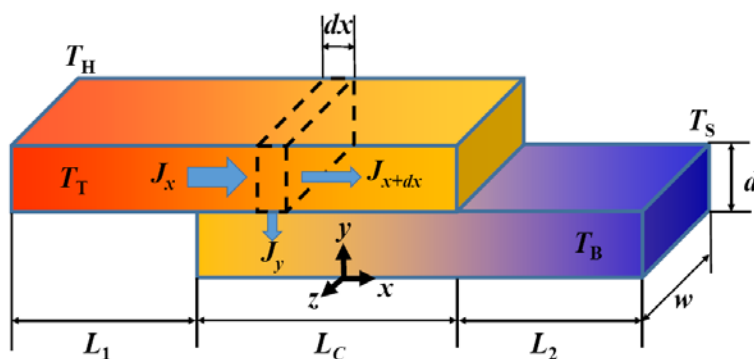


图 7-2 交叉接触界面二维导热示意图。 T_T 和 T_B 分别为上、下纳米带的温度， T_H 和 T_S 分别为热源和热汇的温度。 J_x 和 J_{x+dx} 分别为沿 x 方向流入和流出控制体 dx 的热流， J_y 为沿 y 方向控制体 dx 的净热流。重叠区域长度为 L_C ， L_1 和 L_2 分别为重叠区域左右两端到热源和热汇的距离。 w 和 d 分别为纳米带的宽度和厚度。

为了解决这一问题，我们推导了一个二维热流的解析模型——交叉界面导热模型（Cross interface thermal model, CITM）。如图 7-2 所示，两根纳米带形成一个平行接触，重叠区域长度为 L_C ，热量沿垂直和水平的方向流经界面，如图中黑色箭头所示。为了推导公式的简洁以及与合作者的实验测量条件一致，两根纳米带的几何尺寸和物性参数相同，即宽度 w ，厚度 d 和热导率 κ 相等。

在稳态条件下，热传导可以根据傅里叶定律和能量守恒描述。在重叠区域 ($-L_C/2 \leq x \leq L_C/2$)，上纳米带的导热方程为

$$\begin{cases} J_x = -\kappa \frac{dT_T}{dx} \cdot wd, & -\frac{L_C}{2} \leq x \leq \frac{L_C}{2} \\ J_{x+dx} = J_x + \frac{dJ_x}{dx} dx = J_x - \kappa \frac{d^2T_T}{dx^2} dx \cdot wd, & -\frac{L_C}{2} \leq x \leq \frac{L_C}{2} \\ J_y = G_{CA}(T_T - T_B)dx \cdot w, & -\frac{L_C}{2} \leq x \leq \frac{L_C}{2} \end{cases} \quad (7-1)$$

其中, J_x 和 J_{x+dx} 分别为沿 x 方向流入和流出控制体的热流, J_y 为沿 y 方向控制体的净热流, G_{CA} 为单位面积的界面热导, 下角标 T 、 B 分别表示上、下纳米带。

根据能量守恒, 即 $J_x = J_{x+dx} + J_y$, 可以得到

$$\kappa \frac{d^2T_T}{dx^2} dx \cdot wt - G_{CA}(T_T - T_B)dx \cdot w = 0, \quad -\frac{L_C}{2} \leq x \leq \frac{L_C}{2} \quad (7-2)$$

类似地, 对于下纳米带,

$$\kappa \frac{d^2T_B}{dx^2} dx \cdot wt + G_{CA}(T_T - T_B)dx \cdot w = 0, \quad -\frac{L_C}{2} \leq x \leq \frac{L_C}{2} \quad (7-3)$$

这些方程与双温度模型^[123, 250]和双通道导热模型^[251]类似。公式(7-2)减公式(7-3)可得,

$$\frac{d^2\theta_1}{dx^2} - \gamma^2\theta_1 = 0, \quad -\frac{L_C}{2} \leq x \leq \frac{L_C}{2} \quad (7-4)$$

其中 $\theta_1 = T_T - T_B$, 其中

$$\gamma = \sqrt{2G_{CA}/\kappa d}, \quad (7-5)$$

且 $\gamma > 0$, 则方程(7-4)的通解为

$$\theta_1 = Ae^{\gamma x} + Be^{-\gamma x}, \quad -\frac{L_C}{2} \leq x \leq \frac{L_C}{2} \quad (7-6)$$

其中, A 和 B 为积分常数。公式(7-2)加公式(7-3)可得,

$$\frac{d^2\theta_2}{dx^2} = 0, \quad -\frac{L_C}{2} \leq x \leq \frac{L_C}{2} \quad (7-7)$$

其中 $\theta_2 = T_T + T_B$ 。

方程(7-7)的通解为

$$\theta_2 = Cx + D, \quad -\frac{L_C}{2} \leq x \leq \frac{L_C}{2} \quad (7-8)$$

其中 C 和 D 为积分常数。因此，上、下纳米带的温度分布为

$$\begin{cases} T_T = \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} = \frac{1}{2}(Ae^{\gamma x} + Be^{-\gamma x} + Cx + D), & -\frac{L_C}{2} \leq x \leq \frac{L_C}{2} \\ T_B = \frac{\theta_2 - \theta_1}{2} = \frac{1}{2}(-Ae^{\gamma x} - Be^{-\gamma x} + Cx + D), & -\frac{L_C}{2} \leq x \leq \frac{L_C}{2} \end{cases} \quad (7-9)$$

在非重叠区域，纳米带中的热传导是一维的。上、下纳米带的导热方程为

$$\begin{cases} \kappa \frac{d^2 T_T}{dx^2} dx \cdot wd = 0, & -L_1 - \frac{L_C}{2} \leq x < -\frac{L_C}{2} \\ \kappa \frac{d^2 T_B}{dx^2} dx \cdot wd = 0, & \frac{L_C}{2} < x \leq L_2 + \frac{L_C}{2} \end{cases} \quad (7-10)$$

其中， L_1 和 L_2 分别为重叠区域到热源和热汇的距离，如图 7-2 所示。又根据纳米带两端的绝热和温度边界条件，即

$$\begin{cases} \left. \frac{dT_T}{dx} \right|_{x=\frac{L_C}{2}} = 0; & \left. \frac{dT_B}{dx} \right|_{x=-\frac{L_C}{2}} = 0 \\ T_T \Big|_{x=-L_1-\frac{L_C}{2}} = T_H; & T_B \Big|_{x=L_2+\frac{L_C}{2}} = T_S \end{cases} \quad (7-11)$$

其中， T_H 为上纳米带在加热器 (Heater) 接点处的温度， T_S 为下纳米带在传感器 (Sensor) 接点处的温度。

结合公式 (7-9) 可以求得，

$$T_T = \begin{cases} \frac{J}{\kappa wd} \left(x + L_1 + \frac{L_C}{2} \right) + T_H, & -L_1 - \frac{L_C}{2} \leq x < -\frac{L_C}{2} \\ \frac{1}{2} \left\{ \begin{aligned} & \frac{T_H - T_S - \frac{J(L_1 + L_2)}{\kappa wd}}{1 + e^{\gamma L_C} + (e^{\gamma L_C} - 1) \frac{\gamma L_C}{2}} \left[e^{\frac{\gamma L_C}{2}} (e^{\gamma x} + e^{-\gamma x}) + \gamma (1 - e^{\gamma L_C}) x \right] \\ & + T_H + T_S - \frac{J(L_1 - L_2)}{\kappa wd} \end{aligned} \right\}, & -\frac{L_C}{2} \leq x \leq \frac{L_C}{2} \end{cases} \quad (7-12)$$

$$T_B = \begin{cases} \frac{1}{2} \left\{ \begin{aligned} & \frac{T_H - T_S - \frac{J(L_1 + L_2)}{\kappa wd}}{1 + e^{\gamma L_C} + (e^{\gamma L_C} - 1) \frac{\gamma L_C}{2}} \left[-e^{\frac{\gamma L_C}{2}} (e^{\gamma x} + e^{-\gamma x}) + \gamma (1 - e^{\gamma L_C}) x \right] \\ & + T_H + T_S - \frac{J(L_1 - L_2)}{\kappa wd} \end{aligned} \right\}, & -\frac{L_C}{2} \leq x \leq \frac{L_C}{2} \\ \frac{J}{\kappa wd} \left(x - L_2 - \frac{L_C}{2} \right) + T_S, & \frac{L_C}{2} < x \leq \frac{L_C}{2} + L_2 \end{cases} \quad (7-13)$$

由于所有的热量都会流经两纳米带间的界面，因此总热流 q 可以通过对重叠区域的热流进行积分得到

$$q = \int_{-L_C/2}^{L_C/2} \theta_1 G_{CA} w dx = \gamma \kappa w d (e^{\gamma L_C} - 1) \frac{T_H - T_S - q(L_1 + L_2) / \kappa w d}{1 + e^{\gamma L_C} + (e^{\gamma L_C} - 1) \gamma L_C / 2}, \quad (7-14)$$

从而有

$$q = \frac{\gamma \kappa w d (e^{\gamma L_C} - 1) (T_H - T_S)}{1 + e^{\gamma L_C} + \gamma (e^{\gamma L_C} - 1) (L_1 + L_2 + L_C / 2)}. \quad (7-15)$$

则交叉接触区域的总热阻 R_{CC} 为

$$\begin{aligned} R_{CC} &= \frac{T_A|_{x=-L_C/2} - T_B|_{x=L_C/2}}{q} = \frac{e^{\gamma L_C} + 1 + (e^{\gamma L_C} - 1) \gamma L_C / 2}{\gamma \kappa w d (e^{\gamma L_C} - 1)} \\ &= \frac{L_C}{2 \kappa w d} + \frac{\gamma L_C (e^{\gamma L_C} + 1)}{2 (e^{\gamma L_C} - 1)} \frac{1}{w L_C G_{CA}} = R_{intra} + \frac{1}{\eta} R_{inter}, \end{aligned} \quad (7-16)$$

其中， $\eta = \frac{2(e^{\gamma L_C} - 1)}{\gamma L_C (e^{\gamma L_C} + 1)} = \tanh(\frac{\gamma L_C}{2}) / \frac{\gamma L_C}{2}$ ， R_{intra} 为长为重叠长度一半的纳米带自身的热阻， R_{inter} 为两纳米带间的界面热阻。在实验测量中，两端温度，热导率，以及几何参数可以得到。那么求解公式 (7-15) 即可得 γ ，从而可以确定 G_{CA} 的值。

图 7-3a 画出了上、下纳米带的温度分布示意图。非重叠区域的温度分布为线性的，而重叠区域的温度分布为非线性，温差符合双曲余弦函数分布。然而，在近似模型中，温度分布被认为是线性的，温差也被认为是常数，如图 7-3a 中虚线所示^[239]。于是，重叠区域的热阻被近似为 $R'_{CC} = L_C / 2 \kappa w d + 1 / w L_C G'_{CA}$ ，其中 G'_{CA} 为根据近似模型计算得到的界面热导。

近似模型和解析模型的唯一区别在于 R_{inter} 项中的系数 $1/\eta$ ，这是由于界面区域二维热流引起的非线性温度分布所导致的。 η 的数值仅与 $\gamma L_C / 2$ 有关。而 $\gamma L_C / 2$ 又可进一步变换为

$$\frac{\gamma L_C}{2} = \sqrt{\frac{L_C}{2 \kappa w d} / \frac{1}{G_{CA} w L_C}} = \sqrt{\frac{R_{intra}}{R_{inter}}}. \quad (7-17)$$

可以看出， $\gamma L_C / 2$ 是一个表示 R_{intra} 和 R_{inter} 相对大小的无量纲参数。为了量化对比界面热导，对于一个给定的系统，有 $R_{CC} = R'_{CC}$ ，从而得到 $\eta = G'_{CA} / G_{CA}$ 。类比于肋片

效率^[252]，我们将 η 命名为交叉界面导热效率，以衡量近似方法和解析模型求解 G_{CA} 的差异。相应地，我们将 $\gamma L_C/2$ 命名为交叉界面导热参数。

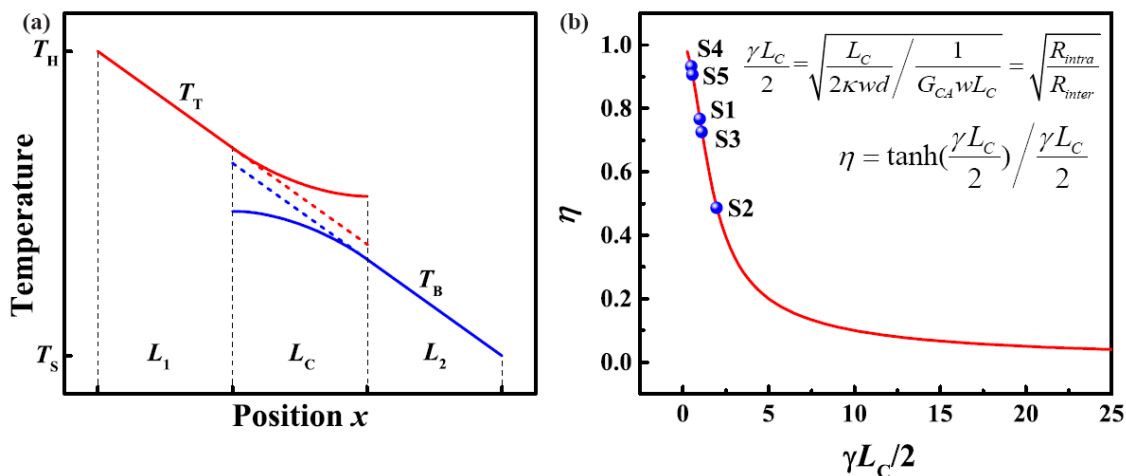


图 7-3 (a) 交叉界面的温度梯度示意图，实线为解析模型温度曲线，虚线为近似模型温度曲线。
(b) 交叉界面导热效率 η 随交叉界面导热参数 $\gamma L_C/2$ 的变化，以量化对比解析模型和近似模型的结果，蓝点为合作者的测量样品对应的 η 值。

因为 $\gamma L_C/2 > 0$ ，意味着 $\eta < 1$ ，即近似方法始终会低估 G_{CA} 。图 7-3b 给出了交叉界面导热效率 η 随交叉界面导热参数 $\gamma L_C/2$ 的变化。可以看出，当 $\gamma L_C/2$ 趋近于 0 时，即 R_{intra} 远小于 R_{inter} 时， η 趋近于 100%，此时近似模型和解析模型的差异可以忽略。在之前关于多壁碳纳米管界面热阻的测量工作^[240]中，多壁碳纳米管自身的热阻远小于其间的接触热阻，因为碳纳米管具有很高的热导率。那么，根据以上的分析，用两种方法得到的 G_{CA} 应当几乎相等。然而，对本章中研究的酞菁铜纳米带而言，合作者制备的样品的 η 可以小到 48%，表明近似模型误差较大，如图 7-3b 中蓝点所示。

7.3 分子动力学模拟设置

分子动力学模拟通过 LAMMPS 软件实现^[144]。原子间相互作用采用包含高阶函数和交叉项的二代力场描述。LJ 和静电势的截止半径设为 10 Å。模拟体系沿 a 、 b 、 c 三个方向分别为自由、固定、自由边界条件。由于氢原子振动频率较高，因此时间步长设为 0.5 fs。更多细节见表 7-1。

表 7-1 酞菁铜体系的分子动力学模拟设置

方法	非平衡分子动力学				
势函数类型	键势: class2				
	角势: class2				
	二面角势: class2				
	膺二面角势: class2				
	非成键相互作用类型 lj/class2 10.0 & coul/dsf 0.4 10.0				
参数	混合法则 sixthpower				
	特殊键修正 lj 0.0 0.0 0.5 coul 0.0 0.0 0.5				
	选自文献 ^[253]				
模拟体系	原胞: 文献 ^[253]				
模拟设置					
时间步长 (fs)	0.5	压强 (atm)		0	
系综	模拟过程				目的
NVT	温度 (K)	300	运行时间 (ns)	0.5	弛豫结构
NVE	热源温度 (K)	330	热汇温度 (K)	270	达到稳态
	运行时间 (ns)	2	热浴	Langevin	
NVE	热源温度 (K)	330	热汇温度 (K)	270	记录信息
	运行时间 (ns)	3	热浴	Langevin	

需要指出的是, 由于传统 Ewald 求和 (Ewald summation) 方法对非周期性体系不再适用, 所以静电势是采用衰减移位受力 (Damped shifted force, dsf) 方法计算得到, 这一方法已在各类分子模拟中很好地复现了体系的能量和动力学特性^[254]。而为了验证其在本研究中的适用性, 在下文中, 我们将对比两种方法计算得到的 CuPc 分子间静电势能。

图 7-4a 给出的是不同精度参数 (β) 下采用 Ewald 求和法计算的静电势能 (E_{Coul}) 随分子间距的变化。可以看出, 当 β 逐渐减小到 10^{-6} 时静电势能的振荡逐渐消失, 此为准确结果, 用于参照对比。对于无衰减截断法, 如图 7-4b 所示, 静电势能在截断半径附近呈现出巨大的波动, 表明这一方法极不准确。图 7-4c 为不同衰减参数 (α) 下采用衰减移位受力法计算的静电势能。衰减参数为 0.3 和 0.4 \AA^{-1} 时的静电势能曲线与参照曲线较为接近。从图 7-4d 可以清楚地看到, 采用衰减移位受力法 ($\alpha = 0.4 \text{ \AA}^{-1}$) 与 Ewald 求和法 ($\beta = 10^{-6}$) 计算的静电势能曲线能够很好地吻合, 从而验证了衰减移位受力法的准确性。

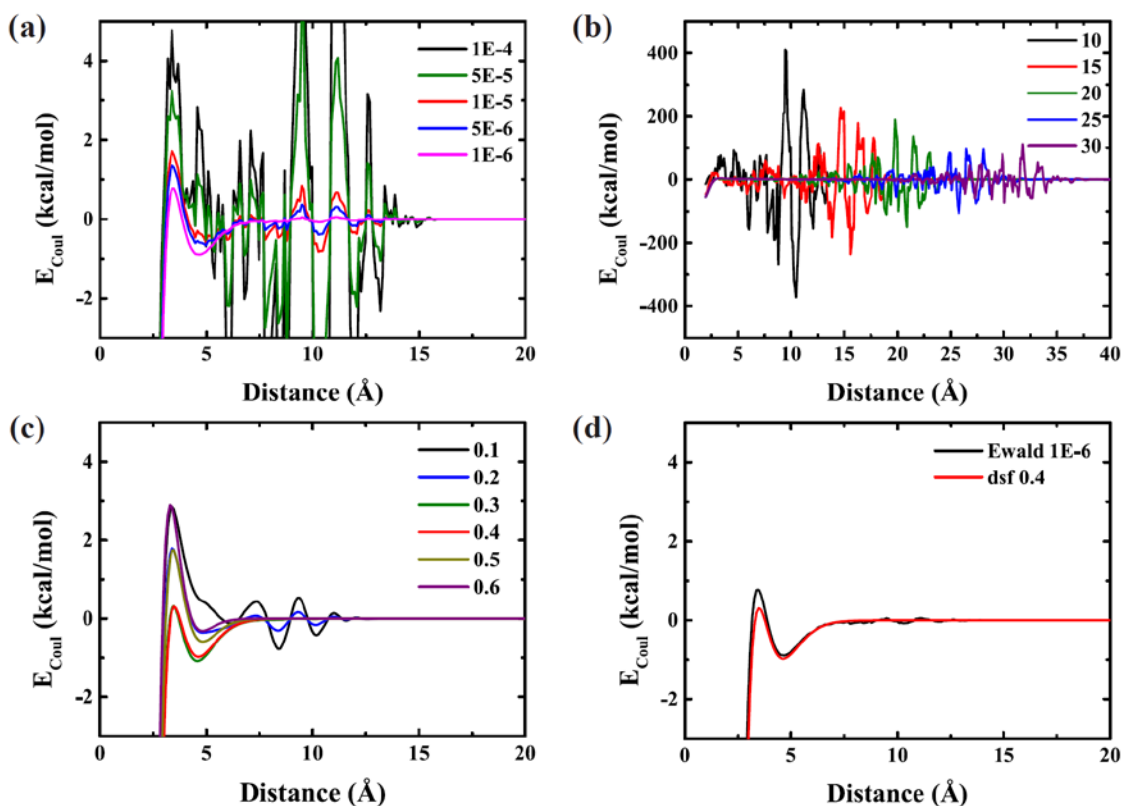


图 7-4 不同计算方法得到的静电势能 E_{Coul} 。(a) 不同精度参数 β 下的 Ewald 求和法, (b) 不同截断半径下的无衰减截断法, (c) 不同衰减参数 α 下的衰减移位受力法。(d) 对比 Ewald 求和法与衰减移位受力 (dsf) 法计算得到的静电势能。

7.4 铜酞菁分子晶体纳米带界面热导

图 7-5a 给出了重叠接触的两根酞菁铜纳米带模拟结构。位于模拟体系两端的分子层是固定的。紧挨着左、右两端固定层的分子层分别被设为 Langevin 热源和热汇。如图 7-5a 中散点所示, 为分子动力学模拟记录的稳态温度分布。从热源和热汇记录的累积能量表现出线性的增长趋势, 如图 7-5b 所示, 这也证明了体系达到稳态。

通过对记录的累积能量进行线性拟合, 我们得到了体系的热流为 $2.01 \times 10^{-8} \text{ W}$ 。结合已知的截面积和温度梯度, 可以计算出酞菁铜纳米带的热导率为 $0.19 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。分子动力学模拟得到的数值低于实验测量值, 这是因为声子的有限尺寸限制效应。接下来, 通过将线性温度梯度从两边向中心延长, 我们可以得到交叉界面两端的温度值。然后根据公式 (7-5) 和 (7-15), 可以数值求解出 G_{CA} 的数值为 $1.54 \times 10^8 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ 。

这一数值和之前的范德华界面模拟数值接近^[55, 255]。根据交叉界面导热模型，我们根据求解的热导率、等画出模型对应的温度曲线，如图 7-5a 中实线所示。可以看出，解析模型的温度曲线与模拟得到的温度分布吻合很好，证实了解析模型的正确性。

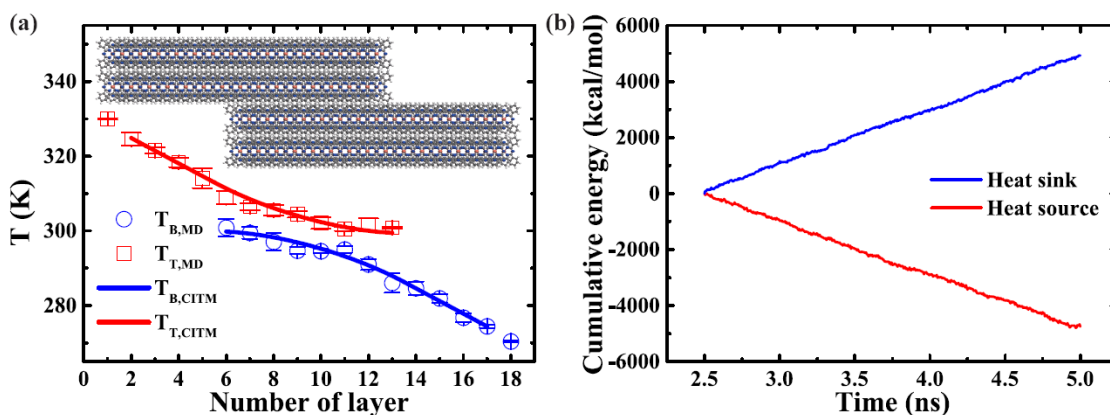


图 7-5 (a) 酞菁铜纳米带交叉接触界面导热模拟结构及其温度分布，散点为模拟记录的温度分布 (T_{MD})，实线为解析模型得到的温度曲线 (T_{CITM})，下角标 T、B 分别表示上、下纳米带。(b) 分子动力学模拟中从热源 (Heat source) 和热汇 (Heat sink) 记录的累积能量 (Cumulative energy) 随模拟时间的变化。

但是，合作者通过实验测量得到的酞菁铜纳米带间界面热导的数值在 $10^5 \sim 10^6 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ 量级，比模拟结果小 2~3 个量级。接下来，我们将分析其原因。

7.5 基于表面粗糙度的接触力学分析

需要注意的是，分子动力学模拟中酞菁铜纳米带的表面是完全光滑的，而实验样品的表面是粗糙的。合作者的原子力显微镜测量结果如图 7-6 所示。测得的高度服从均值 μ 为 -0.03 nm、标准差 σ 为 0.45 nm 的高斯分布，即均方根粗糙度 σ 为 0.45 nm。两个粗糙表面间的接触只发生在最高点，两表面各个位置的间距也以一种近乎随机的方式变化，因此会影响吸附能，从而影响 G_{CA} 。由于范德华相互作用是酞菁铜纳米带间传热的唯一途径，其会随着距离的变远而减小，因此 G_{CA} 也将随间距的增大而减小。因此，我们将结合接触力学分析和分子动力学模拟，来计算两根粗糙酞菁铜纳米带表面间的平均吸附能。

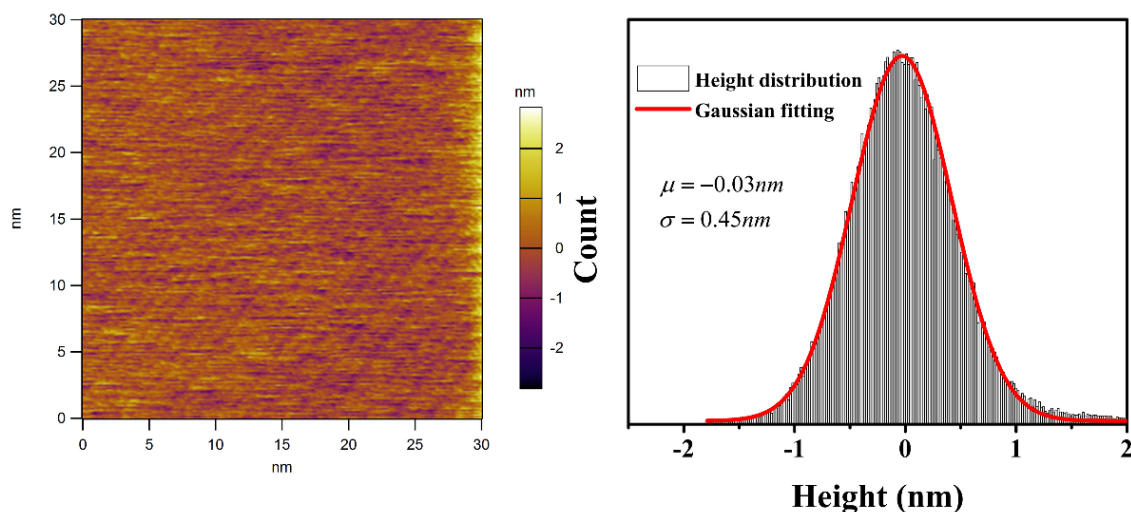


图 7-6 合作者对酞菁铜纳米带表面的原子力显微镜表征结果。左图为原子力显微镜图像，扫描范围为 $30\text{ nm} \times 30\text{ nm}$ 。右图为对应的高度直方图和高斯分布函数拟合。

首先我们计算了两个完全光滑的酞菁铜纳米带的吸附能 (E_{ad} , Adhesion energy) 随间距的变化，即模拟了将两根纳米带从平衡距离分开至无穷远的过程。首先，重叠的纳米带在 NVT 系综下弛豫 100 ps 以确保结构达到平衡位置。然后，将所有原子固定住，把两根纳米带沿 c 方向缓慢朝相反的方向移动，每步移动间距为 0.01 \AA ，直至两纳米带间距为 20 \AA ，记录这个过程中体系势能的变化。最后，将整个过程记录的势能减去平衡间距时的势能即可得到吸附能随间距的变化。

图 7-7 中绿色实线为吸附能随间距 s 变化的曲线，在平衡位置 ($s = 0$) 时，吸附能达到其最大值 0.12 Jm^{-2} ($E_{\text{ad},0}$)，在一般范德华界面吸附能的数值范围内^[256]。吸附能随间距快速减小，在间距增大到 8 \AA 后，吸附能趋近于零。在接触力学领域，普遍接受的是，两个弹性粗糙表面的接触可以等效为一个平滑弹性表面和一个标准差 $\sigma' = 1.414\sigma \approx 0.64\text{ nm}$ 的粗糙刚性表面的接触^[257]。我们采用这一方法，将两个粗糙纳米带看作是一个平滑弹性表面和一个等价粗糙刚性表面的接触。两接触表面的平均间距取决于材料性质、表面形貌、和外加负载。对于给定的间距，平均吸附能 (\bar{E}_{ad}) 可以根据 E_{ad} 随 s 的变化 (图 7-7 中绿线) 和等价粗糙表面高度的高斯分布计算得到。作为酞菁铜纳米带吸附能的上限， $E_{\text{ad},0}$ 仅为 0.12 Jm^{-2} ，这表明其间的吸附较弱，所以根据 Derjaguin-Muller-Toporov 理论^[258]，吸附产生的压力可以假设造成的表面形变较小。

类比于 Maugis 近似模型^[259, 260]，我们假设接触区域粗糙点与表面的吸附能为一个常数，且等于 $E_{ad,0}$ ，然后根据高斯高度分布和吸附能曲线计算出每个接触点的吸附能，最终对全平面的这些结果进行平均，得到有效吸附能。

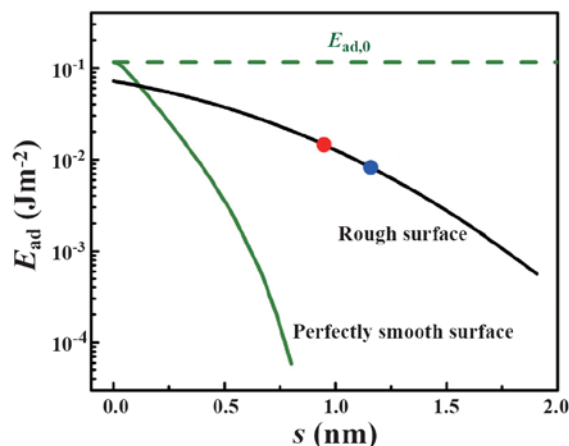


图 7-7 酞菁铜纳米带间的吸附能 (E_{ad}) 随间距 s 的变化。绿色虚线为吸附能上限 $E_{ad,0}$ 。绿色实线是完全光滑表面的模拟计算结果。黑色实线为粗糙表面的结果。根据文献^[261]和文献^[262]得到的吸附能结果分别为红点和蓝点。

图 7-7 中的黑线为平均吸附能随间距的变化。等价粗糙表面和平滑表面接触时，平衡位置处的平均吸附能为 0.065 Jm^{-2} ，仅为 $E_{ad,0}$ 的 55%。在实验测量中，纳米带没有受到外界的作用力，因此平均间距应大于零。理论上，平衡间距 s 可以通过考虑弹性形变导致的斥力和表面相互作用产生的引力两者间的平衡计算出来。但是，据我们所知，酞菁铜纳米带的实际弹性形变无法准确测得。两个粗糙表面的 s 与材料性质和表面能密切相关。文献中，有一些简单的方法可以依据表面粗糙度来估算两表面间的平均间距。

例如，Rumpf 等人^[263]提出把 1.485 倍的均方根粗糙度当作光滑颗粒与粗糙表面间接触的平衡间距。据此可以计算得到平均间距为 0.95 nm，对应的平均吸附能与 $E_{ad,0}$ 之比为 13%，如图 7-7 中左侧红点所示。Rabinovich 等人^[262]指出颗粒和平滑基底间的平均间距约为 1.817 倍的均方根粗糙度，同样可以算得对应的有效吸附能与 $E_{ad,0}$ 之比为 7%，如图 7-7 中右侧蓝点所示。在 Prasher 提出的解析模型中，界面热导 G_{CA} 与表面吸附强度的平方成正比^[238]。那么可以推出 Rumpf 和 Rabinovich 的近似对应的 G_{CA}

值分别为 $2.6 \times 10^6 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ 和 $7.55 \times 10^5 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ 。这些值与合作者的实验测量结果较为接近。

上述分析指出，表面粗糙度会导致两根酞菁铜纳米带间的平均间距增大。于是，酞菁铜纳米带间的吸附能和 G_{CA} 会低于模拟中完全光滑纳米带的结果。两根粗糙酞菁铜纳米带间的接触还可以通过计算有效接触面积来评估。表面间的吸附作用是一种常见现象，且在接触问题中极为重要。随着尺寸减小到分子尺度，范德华相互作用将扮演重要角色，并产生强作用力将两个表面吸附到一起。由于酞菁铜纳米带具有弹性，其间很容易发生吸附。当两根纳米带形成一个平面接触时，由于存在表面粗糙度，接触面积内一部分表面相距太远难以保证充分的吸附以用于导热。吸附性接触的实际接触面积和吸附强度、材料性质、以及粗糙度参数密切相关^[264]。表面粗糙情况通过一个无量纲参数均方根斜率 $h' \equiv \langle |\nabla h|^2 \rangle^{1/2}$ 引入，其中 h 为接触表面的高度分布。根据合作者的原子力显微镜测量结果（图 7-6）可以得到 h' 的值为 0.63。

根据 L. Pastewka 和 M. O. Robbins 的接触力学理论^[265]，吸附对实际接触面积的影响采用 l_a/a_0 这个无量纲参数来描述，其中 l_a 代表吸附强度，为吸附能和有效杨氏模量 E^* 之比， a_0 为平衡间隔。如图 7-7 中插图所示，吸附能为 0.12 Jm^{-2} 。而 $E^* = E/(1 - \nu^2)$ ，其中 E 为杨氏模量， ν 为泊松比^[266]。 β 相酞菁铜的杨氏模量在 1.9 到 9.29 GPa 之间^[267-269]。对于酞菁铜纳米带，我们采用的泊松比为 0.45，在有机材料的一般范围之内^[269]。平衡间隔选为 c 轴方向的平均原子间隔，取为 0.4 nm。代入以上数值，我们得到酞菁铜纳米带的 l_a/a_0 数值在 0.05 到 0.24 之间。如图 7-8a 所示，对于 $h' = 0.1$ 和 $l_a/a_0 = 0.05$ 的表面来说，未施加压力时的实际接触面积比 A/A_0 约为 0.04。因此酞菁铜纳米带的 A/A_0 大于 0.04，对应图 7-8a 中蓝线标记的区域。

最近，Violano 和 Afferante 采用不同的粗糙接触力学理论研究了 A/A_0 随施加外界压力的变化^[270]，结果表明在弱吸附能的情况下，Persson 理论^[271]，ICHA 模型^[272]，和 Persson – Scaraggi 数值模拟结果^[264]相互吻合良好，如图 7-8b 所示。对于均方根粗糙度为 0.6 nm、斜率 h' 为 0.0035 的表面，在吸附能为 0.1 Jm^{-2} 时，其 A/A_0 的数值约为 0.06。他们工作中的吸附能和均方根粗糙度与酞菁铜纳米带非常接近，但是 h' 要相对小很多。需要注意的是，采用原子力显微镜测量高度只能得到离散的点，而在小尺度

实验噪声成为一个重要的问题，导致高估了 h' 的值。最近的实验测量表明，不同扫描尺寸的测量技术测得的 h' 能在一个很宽的范围内变动， h' 随扫描尺寸减小可以增大几个量级，这一点仍处在激烈的争论之中^[273, 274]。

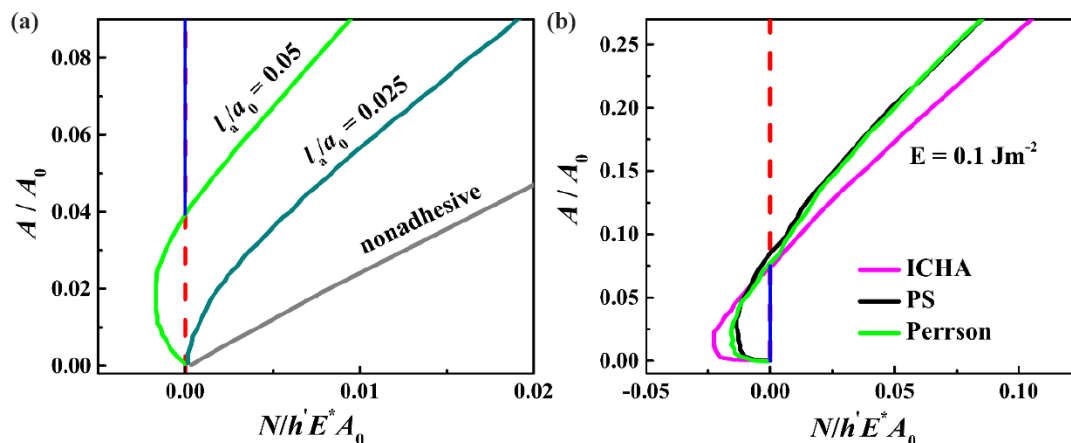


图 7-8 实际接触面积比 (A/A_0) 随外界压力 ($N/h'E^*A_0$) 的变化。(a) 为表面粗糙度斜率 h' 为 0.1 的表面间接触情况^[265]。(b) 为均方根粗糙度为 0.52 nm、斜率 h' 为 0.00115 的表面间接触情况^[270]。

这里我们尝试延伸讨论一下 h' 的影响，而不是寻求其准确数值。对于物理气相沉积制得的酞菁铜纳米带，其具有高度结晶化的结构，和相当干净的表面，这一定也可以由原子力显微镜图像证明（图 7-6）。此外，可以明确的是， h' 随测量尺度的减小而增大。我们预计 h' 会小于我们的测量值（0.63），大于超纳米晶金刚石表面的值（0.1）^[273]。在无外界压力情况下，对于大多数粗糙表面而言， A/A_0 均小于 10%，且随着 h' 的增大而减小。因此，酞菁铜纳米带的 A/A_0 小于根据 Violano 和 Afferante 理论推断的数值 0.06，对应图 7-8b 中蓝线标记的区域^[270]。综合两者，我们得到酞菁铜纳米带的 A/A_0 在 0.04 到 0.06 之间，可以算得 G_{CA} 在 $6.12 \times 10^6 \sim 9.24 \times 10^6 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ 之间。

7.6 搭接方式与表面重构的影响

值得注意的是，两根纳米带形成交叉接触时，可以有多种不同的搭接结构。考虑到搭接结构对界面传热的影响，我们通过分子动力学模拟研究了酞菁铜纳米带不同搭接结构的吸附能和界面热导。图 7-9a 列举了四种搭接形式的几何结构，分别为原始搭接（pristine）， a 轴平移（ a -axis translation）， c 轴倒置（ c -axis bottom up）， ab 平面旋

转 (*ab*-plane rotation)。在原始搭接结构中, 接触表面处的酞菁铜分子的排布和体块酞菁铜晶体中沿 *c* 轴方向的排布一致。以原始搭接结构为基础, 将其中一根纳米带在 *c* 轴方向反转, 即为 *c* 轴倒置结构。在 *a* 轴平移结构中, 其中一根纳米带沿 *a* 轴平移 *a* 轴晶格常数的一半。*ab* 平面旋转结构则是将一根纳米带在 *ab* 平面内旋转 90 度得到。

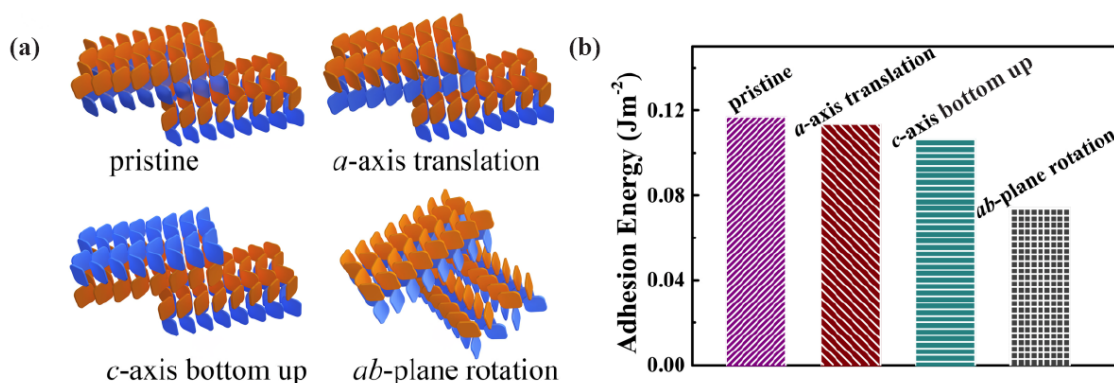


图 7-9 (a) 不同搭接方式的酞菁铜纳米带结构示意图, (b) 不同搭接结构对应的吸附能 (Adhesion energy)。四种搭接方式分别为原始搭接 (pristine)、*a* 轴平移 (*a*-axis translation)、*c* 轴倒置 (*c*-axis bottom up)、*ab* 平面旋转 (*ab*-plane rotation)。

图 7-9b 给出了不同结构的吸附能。原始搭接结构具有最高的吸附能, 为 0.12 Jm^{-2} , 而其他两种平行结构 (*a* 轴平移、*c* 轴倒置) 的数值略低, 分别为 0.11 和 0.10 Jm^{-2} 。*ab* 平面旋转结构的吸附能最低 (0.074 Jm^{-2}), 为原始搭接结构的 64%。

此外, 一些基于表面物理的现象, 例如表面重构, 可能会在纳米材料中出现^[275]。下面, 我们将讨论表面重构对酞菁铜纳米带交叉接触界面热导的影响。复杂表面结构的一个标志性例子就是 Si (111) - 7×7 重构^[276]。之前的研究表明, Si、Ge、Au 的表面重构会使得表面能减小约 0.1 Jm^{-2} , 从而减小吸附能, 进一步降低界面热导^[260, 277, 278]。由于酞菁铜纳米带分子间作用力为弱范德华相互作用, 因此其表面重构的程度远低于 Si 和 Au 这类具有强原子间共价键和金属键的材料^[260]。此外, 可以从原子力显微镜图像 (图 7-6) 看出, 酞菁铜纳米带表面的晶格有序程度很好, 这也证明其表面重构程度很低。这里, 我们粗略估计, 对于酞菁铜纳米带交叉接触而言, 表面重构对界面热导 G_{CA} 的影响可以忽略。

7.7 本章小结

本章研究了酞菁铜纳米带间范德华界面的热输运，推导出一个考虑二维热流的解析模型——交叉界面导热模型，用于求解界面热导 G_{CA} 。分子动力学模拟得到 G_{CA} 的数值为 $1.54 \times 10^8 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ ，比合作者的实验测量结果高两到三个量级。这一巨大差异归因于两方面：（1）接触力学理论分析表明，酞菁铜纳米带粗糙表面间的有效吸附能较低、有效接触面积较小；（2）分子动力学模拟表明，酞菁铜纳米带垂直搭接结构使得吸附能减小，从而降低界面热导。总而言之，纳米尺度范德华界面的低热导仍然是有机纳米结构或范德华异质结器件性能发展的重大瓶颈，平滑的表面和强相互作用有利于提高散热能力，这为理解基础热输运问题和纳米结构基功能器件的热管理提供了指导。

8 全文总结与工作展望

8.1 本文工作总结

本文以交联聚合物、链状聚合物、小分子晶体等多种有机材料为研究对象，就其热导率调控、界面热传导等诸多问题开展了研究，取得了一些成果，现归纳如下：

1) 提出了一种全新的范德华限域效应机理，基于此设计了一种交叉平铺层积结构，发现范德华限域效应可以促进声子输运。这一新机制打破了人们认为范德华力不利于传热的常识。通过分子动力学模拟，发现聚乙烯交叉平铺层积结构的热导率高达 $181 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，远高于聚乙烯单链的数值 ($54 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)，比体块无序聚乙烯的热导率高近三个量级。通过形态分析发现，交叉层积聚乙烯结构具有更好的晶格有序性。结合范德华势能分析，发现交叉平铺层积结构形成了受限的范德华势垒，从而很好地限制了原子的振动。原子振动特性分析也证实了这一点，其中尤为重要是氢原子的振动也受到限制，从而极大地减弱了声子散射，而这是普通阵列结构做不到的。我们还在石墨烯纳米带体系中验证了我们这一思路。

2) 提出了自下而上的平行联接策略来提高环氧树脂热导率。通过分子动力学模拟，发现构建的平行联接环氧树脂热导率 ($0.8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) 为无序交联环氧树脂 ($0.3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) 的 2 倍多，这一数值与多数商用掺有高热导填料的复合材料接近。而且在 0.5 的拉伸应变下，热导率可以进一步提高至 $6.45 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，且仍保持上升趋势，但是降低了沿垂直链方向的热导率。结合 X 射线衍射和原子间径向分布函数等形态分析，我们发现拉伸后的平行联接环氧树脂沿链方向具有更好的晶格有序性，而垂直链方向原子数密度减小。对于环氧树脂单链，其热导率更高，在 0.8 的拉伸应变下热导率可达 $33.8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，并仍保持上升趋势。这一自下而上的平行联接策略可以通过分子层沉积方法实现。

3) 研究了掺杂对聚乙烯二氧噻吩热输运的影响。分子动力学模拟结果指出，纯聚乙烯二氧噻吩的热导率存在各向异性，这源于其三个方向原子间相互作用的差异。

通过模拟掺有不同浓度甲苯磺酸分子的体系，我们发现掺杂体系具有多种传热行为共存特性。室温下三个方向热导率都随掺杂而降低。其原因在于，沿链间方向主体聚合物与掺杂剂分子不同朝向的排列产生了热界面，沿垂直平面方向掺杂剂分子间的传热远弱于主体聚合物从而降低了总体热运输，而沿链方向掺杂剂与主体聚合物间的相互作用引入了声子散射。通过频谱能量密度分析，我们发现掺杂使得主体聚合物的振动峰出现了展宽。以部分振动峰为例，通过洛伦兹函数拟合，计算表明掺杂后声子寿命减小。此外，还发现掺杂主要影响低频区域（0 ~ 10 THz）内的声子，对高频区域（40 ~ 50 THz）声子的影响较小。

4) 提出了利用体块声子玻璃晶体材料中的低维电输运实现高热电性能的新思路。以二聚并三噻吩这类 π - π 堆叠分子晶体为例，通过分子动力学模拟，发现其热输运存在各向异性，其沿 π - π 堆叠方向的热导率最高，为 $0.34 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。其低热导率来源于分子间弱的范德华相互作用，且在 100 ~ 350 K 范围内表现出很弱的温度依赖性。最后结合合作者计算的电输运参数，评估了二聚并三噻吩分子晶体的热电性能，得到其室温下的 p 型 ZT 值可达 1.48，证实了 π - π 堆叠分子晶体是一种极具潜力的热电材料。

5) 推导了一个二维热流的解析模型——交叉界面导热模型，给出求解交叉界面热导的解析式，并与之前的近似模型进行了对比。还定义了交叉界面导热效率和交叉界面导热参数这两个新物理量，阐明了其物理含义。然后，以酞菁铜纳米带为例，通过分子动力学模拟，计算得到其界面热导为 $1.54 \times 10^8 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ ，这比合作者的实验测量结果高出两到三个量级。通过接触力学分析，发现实际粗糙表面使得表面间的有效吸附能和有效接触面积比远小于模拟设置，极大地降低了界面热导。此外，通过分子动力学模拟对比不同搭接方式的纳米带结构，发现垂直搭接也会一定程度上减小吸附能，从而降低界面热导。而表面重构对界面热导的影响可以忽略。

8.2 本文特色与创新之处

1) 本文提出了促进声子输运的范德华限域效应机制，设计了一种交叉平铺层积结构，得到聚乙烯交叉平铺层积结构的热导率高达 $181 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。这一机制打破了人们认为范德华力不利于传热的常识。我们也在石墨烯纳米带体系中验证了这一机制。

2) 本文探究了掺杂对主体聚合物热运输的影响机制,发现掺杂体系三个方向表现出不同的热运输特性,室温下热导率随掺杂浓度增大而降低。还发现,通常被忽略的掺杂剂对热导率也有不可忽视的贡献,在 400 K 下可达面间方向热导率的 45%。

3) 本文推导了一个交叉界面导热模型,计算了酞菁铜纳米带间界面热导,通过接触力学理论和分子动力学模拟量化分析指出,粗糙度和搭接方式是导致极低界面热导的原因。

8.3 下一步工作展望

有机材料的热运输研究是一项兼具深度和广度的工作。有机材料复杂的结构使得其中的传热机理极其复杂,而且有机材料种类繁多,不同的分子结构使得其内在机理也不尽相同。而目前对有机材料热运输的理解依然处于表象的形态层面,其内部详细机理和相应的实际应用策略,仍有待进一步探索。本文着眼于热运输和调控机理,对某些种类的有机材料进行了一些研究,但仍然有许多工作需要进一步深入研究。本人认为今后的工作可从以下几个方面展开:

1) 有机材料种类繁多复杂,遍历性研究其热导率几乎不可能,因此构建其结构、形态等参数与热导率之间的内在联系将极大促进对有机材料在热管理和能量转换器件中的应用。

2) 目前实验制备的高导热有序聚合物材料是半晶体态,而且理论和模拟研究的对象均为理想的晶态,对这种半晶态体系中热运输的理解仍不清楚。这需要在理论模型和模拟方法上进行创新。

3) 复合材料体系中,由于填料和基体间存在化学结构、机械性能、物理性质等诸多差异,其内部传热机理十分复杂。应该研究其内部界面、接触、分散等诸多因素对传热性能的影响机理。

致 谢

参考文献

- [1] 谢华清. 低维热电材料研究进展 [J]. 稀有金属材料与工程, 2010, (03): 556-560.
- [2] 宋君强, 史迅, 张文清, 陈立东. 热电材料的热输运调控及其在微型器件中的应用 [J]. 物理, 2013, 42(02): 112-123.
- [3] 周俊, 李保文. 微纳米电子器件散热过程中的物理问题 [J]. 物理, 2013, 42(02): 89-99.
- [4] 孙蓉. 高性能热界面材料专题 [J]. 集成技术, 2019, 8(01): 1-2.
- [5] Moore A L, Shi L. Emerging challenges and materials for thermal management of electronics [J]. Materials Today, 2014, 17(4): 163-174.
- [6] Franklin A D. Nanomaterials in transistors: From high-performance to thin-film applications [J]. Science, 2015, 349(6249): aab2750.
- [7] Xu X, Chen J, Zhou J, et al. Thermal Conductivity of Polymers and Their Nanocomposites [J]. Advanced Materials, 2018, 30(17): e1705544.
- [8] Xu J, Wang S H, Wang G J N, et al. Highly Stretchable Polymer Semiconductor Films through the Nanoconfinement Effect [J]. Science, 2017, 355(6320): 59-64.
- [9] He Z, Zhong C, Su S, et al. Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure [J]. Nature Photonics, 2012, 6(9): 591-595.
- [10] Wang H, Yu C. Organic thermoelectrics: Materials preparation, performance optimization, and device integration [J]. Joule, 2019, 3(1): 53-80.
- [11] Huang C, Qian X, Yang R. Thermal Conductivity of Polymers and Polymer Nanocomposites [J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2018, 132: 1-22.
- [12] Hussain A R J, Alahyari A A, Eastman S A, et al. Review of polymers for heat exchanger applications: Factors concerning thermal conductivity [J]. Applied Thermal Engineering, 2017, 113: 1118-1127.
- [13] 董岚, 张颖, 徐象繁. 高分子聚合物热输运调控的研究进展 [J]. 物理学进展, 2018, 38(02): 69-81.

- [14] Henry A, Chen G. High thermal conductivity of single polyethylene chains using molecular dynamics simulations [J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101(23): 235502.
- [15] Shen S, Henry A, Tong J, et al. Polyethylene nanofibres with very high thermal conductivities [J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(4): 251-5.
- [16] Ma J, Zhang Q, Mayo A, et al. Thermal conductivity of electrospun polyethylene nanofibers [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(40): 16899-908.
- [17] Shrestha R, Li P, Chatterjee B, et al. Crystalline polymer nanofibers with ultra-high strength and thermal conductivity [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1664.
- [18] Zhu B, Liu J, Wang T, et al. Novel polyethylene fibers of very high thermal conductivity enabled by amorphous restructuring [J]. *ACS Omega*, 2017, 2(7): 3931-3944.
- [19] Cao B-Y, Li Y-W, Kong J, et al. High thermal conductivity of polyethylene nanowire arrays fabricated by an improved nanoporous template wetting technique [J]. *Polymer*, 2011, 52(8): 1711-1715.
- [20] Choy C L, Wong Y W, Yang G W, et al. Elastic Modulus and Thermal Conductivity of Ultradrawn Polyethylene [J]. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 1999, 37(23): 3359-3367.
- [21] Xu Y, Kraemer D, Song B, et al. Nanostructured polymer films with metal-like thermal conductivity [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1771.
- [22] Ma J, Zhang Q, Zhang Y, et al. A rapid and simple method to draw polyethylene nanofibers with enhanced thermal conductivity [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 109(3): 033101.
- [23] Loomis J, Ghasemi H, Huang X, et al. Continuous fabrication platform for highly aligned polymer films [J]. *Technology*, 2014, 02(03): 189-199.
- [24] Singh V, Bougher T L, Weathers A, et al. High thermal conductivity of chain-oriented amorphous polythiophene [J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(5): 384-90.
- [25] Wang X, Kaviani M, Huang B. Phonon Coupling and Transport in Individual Polyethylene Chains: A Comparison Study with the Bulk Crystal [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(45): 18022-18031.
- [26] Zhang T, Wu X, Luo T. *Polymer Nanofibers with Outstanding Thermal Conductivity*
-

- and Thermal Stability: Fundamental Linkage between Molecular Characteristics and Macroscopic Thermal Properties [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(36): 21148-21159.
- [27] Shulumba N, Hellman O, Minnich A J. Lattice thermal conductivity of polyethylene molecular crystals from first-principles including nuclear quantum effects [J]. *Physical Review Letters*, 2017, 119(18): 185901.
- [28] Zhang T, Luo T. Morphology-Influenced Thermal Conductivity of Polyethylene Single Chains and Crystalline Fibers [J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 112(9): 094304.
- [29] He J, Kim K, Wang Y, et al. Strain Effects on the Anisotropic Thermal Transport in Crystalline Polyethylene [J]. *Applied Physics Letters*, 2018, 112(5): 051907.
- [30] Lu T, Kim K, Li X, et al. Thermal transport in semicrystalline polyethylene by molecular dynamics simulation [J]. *Journal of Applied Physics*, 2018, 123(1): 015107.
- [31] Zhang L, Ruesch M, Zhang X, et al. Tuning thermal conductivity of crystalline polymer nanofibers by interchain hydrogen bonding [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(107): 87981-87986.
- [32] Ma H, Tian Z. Effects of Polymer Topology and Morphology on Thermal Transport: A Molecular Dynamics Study of Bottlebrush Polymers [J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110(9): 091903.
- [33] Shi W, Shuai Z, Wang D. Tuning Thermal Transport in Chain-Oriented Conducting Polymers for Enhanced Thermoelectric Efficiency: A Computational Study [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(40): 1702847.
- [34] Xie X, Yang K, Li D, et al. High and low thermal conductivity of amorphous macromolecules [J]. *Physical Review B*, 2017, 95(3): 035406.
- [35] Xu Y, Wang X, Zhou J, et al. Molecular engineered conjugated polymer with high thermal conductivity [J]. *Science Advances*, 2018, 4(3): eaar3031.
- [36] Liu J, Yang R G. Tuning the Thermal Conductivity of Polymers with Mechanical Strains [J]. *Physical Review B*, 2010, 81(17): 174122.
- [37] Zhang T, Luo T. Role of chain morphology and stiffness in thermal conductivity of amorphous polymers [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2016, 120(4): 803-12.
-

- [38] Ma H, Tian Z. Effects of polymer chain confinement on thermal conductivity of ultrathin amorphous polystyrene films [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107(7): 073111.
- [39] Akatsuka M, Takezawa Y. Study of high thermal conductive epoxy resins containing controlled high-order structures [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 89(9): 2464-2467.
- [40] Varshney V, Patnaik S S, Roy A K, et al. Heat transport in epoxy networks: A molecular dynamics study [J]. *Polymer*, 2009, 50(14): 3378-3385.
- [41] Zeng X, Xiong Y, Fu Q, et al. Structure-induced variation of thermal conductivity in epoxy resin fibers [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(30): 10585-10589.
- [42] Zeng X, Ye L, Guo K, et al. Fibrous epoxy substrate with high thermal conductivity and low dielectric property for flexible electronics [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2016, 2(5): 1500485.
- [43] Kikugawa G, Desai T G, Keblinski P, et al. Effect of crosslink formation on heat conduction in amorphous polymers [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114(3): 034302.
- [44] Kim G H, Lee D, Shanker A, et al. High thermal conductivity in amorphous polymer blends by engineered interchain interactions [J]. *Nature Materials*, 2015, 14(3): 295-300.
- [45] Dong L, Xu X, Li B. High thermal conductivity and superior thermal stability of amorphous PMDA/ODA nanofiber [J]. *Applied Physics Letters*, 2018, 112(22): 221904.
- [46] Chen C, Tang Y, Ye Y S, et al. High-performance epoxy/silica coated silver nanowire composites as underfill material for electronic packaging [J]. *Composites Science and Technology*, 2014, 105: 80-85.
- [47] Chen C, Wang H, Xue Y, et al. Structure, rheological, thermal conductive and electrical insulating properties of high-performance hybrid epoxy/nanosilica/AgNWs nanocomposites [J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 128: 207-214.
- [48] Zeng X, Sun J, Yao Y, et al. A combination of boron nitride nanotubes and cellulose nanofibers for the preparation of a nanocomposite with high thermal conductivity [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(5): 5167-5178.
-

- [49] Chen J, Huang X, Zhu Y, et al. Cellulose nanofiber supported 3D interconnected bn nanosheets for epoxy nanocomposites with ultrahigh thermal management capability [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(5): 1604754.
- [50] Liao Q, Liu Z, Liu W, et al. Extremely high thermal conductivity of aligned carbon nanotube-polyethylene composites [J]. *Scientific reports*, 2015, 5: 16543.
- [51] Chen J, Huang X, Sun B, et al. Highly thermally conductive yet electrically insulating polymer/boron nitride nanosheets nanocomposite films for improved thermal management capability [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(1): 337-345.
- [52] Wang D, Tang L, Long M, et al. Anisotropic thermal transport in organic molecular crystals from nonequilibrium molecular dynamics simulations [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(13): 5940-5946.
- [53] Tang H, Xiong Y, Zu F, et al. Length-dependent thermal transport in one-dimensional self-assembly of planar pi-conjugated molecules [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(23): 11932-9.
- [54] Wang X, Zhang J, Chen Y, et al. Molecular Dynamics Study of Thermal Transport in a Dinaphtho[2,3-B:2',3'-F]Thieno[3,2-B]Thiophene (DNTT) Organic Semiconductor [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(6): 2262-2271.
- [55] Wei X, Zhang T, Luo T. Thermal energy transport across hard-soft interfaces [J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(10): 2283-2292.
- [56] Jin Y, Yadav A, Sun K, et al. Thermal boundary resistance of copper phthalocyanine-metal interface [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(9): 093305.
- [57] Ma Y L, Zhang Z W, Chen J G, et al. Ordered water layers by interfacial charge decoration leading to an ultra-low Kapitza resistance between graphene and water [J]. *Carbon*, 2018, 135: 263-269.
- [58] Shen X, Wang Z, Wu Y, et al. Multilayer Graphene Enables Higher Efficiency in Improving Thermal Conductivities of Graphene/Epoxy Composites [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(6): 3585-93.
- [59] Shen X, Wang Z, Wu Y, et al. Effect of functionalization on thermal conductivities of graphene/epoxy composites [J]. *Carbon*, 2016, 108: 412-422.
- [60] Hida S, Hori T, Shiga T, et al. Thermal resistance and phonon scattering at the interface between carbon nanotube and amorphous polyethylene [J]. *International*

- Journal of Heat and Mass Transfer, 2013, 67: 1024-1029.
- [61] Kaviany M. Heat Transfer Physics [M]. Cambridge University Press, 2008.
- [62] Bao H, Chen J, Gu X, et al. A review of simulation methods in micro/nanoscale heat conduction [J]. ES Energy & Environment, 2018, 1: 16–55.
- [63] Feng T, Ruan X. Quantum mechanical prediction of four-phonon scattering rates and reduced thermal conductivity of solids [J]. Physical Review B, 2016, 93(4): 045202.
- [64] Feng T, Lindsay L, Ruan X. Four-phonon scattering significantly reduces intrinsic thermal conductivity of solids [J]. Physical Review B, 2017, 96(16): 161201.
- [65] Feng T, Ruan X. Four-phonon scattering reduces intrinsic thermal conductivity of graphene and the contributions from flexural phonons [J]. Physical Review B, 2018, 97(4): 045202.
- [66] 严六明, 朱素华. 分子动力学模拟的理论与实践 [J]. 2013:
- [67] Brenner D W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films [J]. Physical Review B, 1990, 42(15): 9458-9471.
- [68] Stuart S J, Tutein A B, Harrison J A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions [J]. The Journal of Chemical Physics, 2000, 112(14): 6472.
- [69] Brenner D W, Shenderova O A, Harrison J A, et al. A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002, 14(4): 783-802.
- [70] Liu A, Stuart S J. Empirical bond-order potential for hydrocarbons: adaptive treatment of van der Waals interactions [J]. Journal of Computational Chemistry, 2008, 29(4): 601-11.
- [71] Tersoff J. Empirical interatomic potential for carbon, with application to amorphous carbon [J]. Physical Review Letters, 1988, 61(25): 2879-2882.
- [72] Green M S. Markoff random processes and the statistical mechanics of time-dependent phenomena [J]. The Journal of Chemical Physics, 1952, 20(8): 1281-1295.
- [73] Kubo R. The fluctuation-dissipation theorem [J]. Reports on Progress in Physics,
-

- 1966, 29(1): 255.
- [74] 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.
- [75] Chen J, Zhang G, Li B W. Molecular dynamics simulations of heat conduction in nanostructures: Effect of heat bath [J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 2010, 79(7): 074604.
- [76] Wiener N. Generalized harmonic analysis [J]. *Acta Mathematica*, 1930, 55: 117-258.
- [77] Khintchine A. Korrelationstheorie der stationären stochastischen Prozesse [J]. *Mathematische Annalen*, 1934, 109(1): 604-615.
- [78] Chen J, Walther J H, Koumoutsakos P. Strain engineering of kapitza resistance in few-layer graphene [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(2): 819-825.
- [79] Yang N, Zhang G, Li B. Thermal rectification in asymmetric graphene ribbons [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(3): 033107.
- [80] Feldman J L, Kluge M D, Allen P B, et al. Thermal conductivity and localization in glasses: Numerical study of a model of amorphous silicon [J]. *Physical Review B*, 1993, 48(17): 12589-12602.
- [81] Wang C Z, Chan C T, Ho K M. Molecular-dynamics study of anharmonic effects in silicon [J]. *Physical Review B*, 1989, 40(5): 3390-3393.
- [82] Shiomi J, Maruyama S. Non-Fourier Heat Conduction in a Single-Walled Carbon Nanotube: Classical Molecular Dynamics Simulations [J]. *Physical Review B*, 2006, 73(20): 205420.
- [83] Thomas J A, Turney J E, Iutzi R M, et al. Predicting phonon dispersion relations and lifetimes from the spectral energy density [J]. *Physical Review B*, 2010, 81(8): 081411.
- [84] Feng T, Qiu B, Ruan X. Anharmonicity and necessity of phonon eigenvectors in the phonon normal mode analysis [J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 117(19): 195102.
- [85] Zhou Y, Zhang X, Hu M. Quantitatively analyzing phonon spectral contribution of thermal conductivity based on nonequilibrium molecular dynamics simulations. I. From space Fourier transform [J]. *Physical Review B*, 2015, 92(19): 195204.
- [86] Swartz E T, Pohl R O. Thermal boundary resistance [J]. *Reviews of Modern Physics*,
-

- 1989, 61(3): 605-668.
- [87] Säskilähti K, Oksanen J, Tulkki J, et al. Role of Anharmonic Phonon Scattering in the Spectrally Decomposed Thermal Conductance at Planar Interfaces [J]. *Physical Review B*, 2014, 90(13): 134312.
- [88] Zhao R, Luo Y, Fernandezdominguez A I, et al. Description of van der Waals interactions using transformation optics [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 111(3): 033602.
- [89] Beguin L, Vernier A, Chicireanu R, et al. Direct measurement of the van der Waals interaction between two Rydberg atoms [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110(26): 263201.
- [90] Rao A M, Chen J, Richter E, et al. Effect of van der Waals interactions on the Raman modes in single walled carbon nanotubes [J]. *Physical Review Letters*, 2001, 86(17): 3895-8.
- [91] Woods L M, Dalvit D A R, Tkatchenko A, et al. Materials perspective on Casimir and van der Waals interactions [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2016, 88(4): 045003.
- [92] Cardoso C, Soriano D, García-Martínez N A, et al. Van der Waals spin valves [J]. *Physical Review Letters*, 2018, 121(6): 067701.
- [93] Lee J H, Avsar A, Jung J, et al. Van der Waals force: a dominant factor for reactivity of graphene [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(1): 319-25.
- [94] Stornaiuolo M, De Kloe G E, Rucktooa P, et al. Assembly of a π - π stack of ligands in the binding site of an acetylcholine-binding protein [J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1875.
- [95] Seol J H, Jo I, Moore A L, et al. Two-dimensional phonon transport in supported graphene [J]. *Science*, 2010, 328: 213.
- [96] Zhang X, Bao H, Hu M. Bilateral substrate effect on the thermal conductivity of two-dimensional silicon [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(14): 6014-22.
- [97] Ambrosetti A, Ferri N, Distasio R A, et al. Wavelike charge density fluctuations and van der Waals interactions at the nanoscale [J]. *Science*, 2016, 351(6278): 1171-1176.
- [98] Baxter J, Bian Z X, Chen G, et al. Nanoscale design to enable the revolution in renewable energy [J]. *Energy & Environmental Science*, 2009, 2(6): 559-588.

- [99] Ma D, Ding H, Meng H, et al. Nano-cross-junction effect on phonon transport in silicon nanowire cages [J]. *Physical Review B*, 2016, 94(16): 165434.
- [100] Dresselhaus M S, Chen G, Tang M Y, et al. New directions for low-dimensional thermoelectric materials [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(8): 1043-1053.
- [101] Lindsay L, Broido D A, Mingo N. Flexural phonons and thermal transport in multilayer graphene and graphite [J]. *Physical Review B*, 2011, 83(23): 235428.
- [102] Ghosh S, Bao W, Nika D L, et al. Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene. [J]. *Nature Materials*, 2010, 9(7): 555-558
- [103] Kuang Y, Lindsay L, Huang B. Unusual enhancement in intrinsic thermal conductivity of multilayer graphene by tensile strains [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(9): 6121-6127.
- [104] Yang N, Ni X, Jiang J-W, et al. How does folding modulate thermal conductivity of graphene? [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(9): 093107-4.
- [105] Hsu I K, Pettes M T, Bushmaker A, et al. Optical absorption and thermal transport of individual suspended carbon nanotube bundles [J]. *Nano Letters*, 2009, 9(2): 590-594.
- [106] Lindsay L, Broido D A. Theory of thermal transport in multilayer hexagonal boron nitride and nanotubes [J]. *Physical Review B*, 2012, 85(3): 035436.
- [107] Fujii M, Zhang X, Xie H, et al. Measuring the thermal conductivity of a single carbon nanotube [J]. *Physical Review Letters*, 2005, 95(6): 065502.
- [108] Yang J, Yang Y, Waltermire S W, et al. Enhanced and switchable nanoscale thermal conduction due to van der Waals interfaces [J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(2): 91-95.
- [109] Zhang Q, Liu C, Liu X, et al. Thermal transport in quasi-1D van der Waals crystal $Ta_2Pd_3Se_8$ nanowires: Size and length dependence [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(3): 2634-2642.
- [110] Sun T, Wang J, Kang W. Van der Waals interaction-tuned heat transfer in nanostructures [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(1): 128-33.
- [111] Su R, Yuan Z, Wang J, et al. Tunable heat conduction through coupled Fermi-Pasta-Ulam chains [J]. *Physical Review E*, 2015, 91(1): 012136.
- [112] Liu Y, Ma Y, Zhao Y, et al. Weaving of organic threads into a crystalline covalent

- organic framework [J]. *Science*, 2016, 351(6271): 365-369.
- [113] Liu Y, Ma Y, Yang J, et al. Molecular Weaving of Covalent Organic Frameworks for Adaptive Guest Inclusion [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018:
- [114] Tavakkoli K. G A, Nicaise S M, Gadelrab K R, et al. Multilayer block copolymer meshes by orthogonal self-assembly [J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 10518.
- [115] Henry A, Chen G, Plimpton S J, et al. 1D-to-3D transition of phonon heat conduction in polyethylene using molecular dynamics simulations [J]. *Physical Review B*, 2010, 82(14): 144308.
- [116] Ye Z-Q, Cao B-Y, Yao W-J, et al. Spectral phonon thermal properties in graphene nanoribbons [J]. *Carbon*, 2015, 93: 915-923.
- [117] Liao Q. Study of the dependence of the thermal conductivity of a single polyethylene chain on length, temperature, and mechanical strain using molecular dynamics simulations [J]. *International Journal of Energy for a Clean Environment*, 2014, 15(2): 1-9.
- [118] Yang N, Xu X, Zhang G, et al. Thermal transport in nanostructures [J]. *AIP Advances*, 2012, 2(4): 041410.
- [119] Parrish K D, Jain A, Larkin J M, et al. Origins of thermal conductivity changes in strained crystals [J]. *Physical Review B*, 2014, 90(23): 235201.
- [120] Wang L, Li B. Thermal memory: A storage of phononic information [J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101(26): 267203.
- [121] Liao B, Qiu B, Zhou J, et al. Significant reduction of lattice thermal conductivity by the electron-phonon interaction in silicon with high carrier concentrations: a first-principles study [J]. *Physical Review Letters*, 2015, 114(11): 115901.
- [122] Oyake T, Feng L, Shiga T, et al. Ultimate confinement of phonon propagation in silicon nanocrystalline structure [J]. *Physical Review Letters*, 2018, 120(4): 045901.
- [123] Liao B, Zhou J, Chen G. Generalized two-temperature model for coupled phonon-magnon diffusion [J]. *Physical Review Letters*, 2014, 113(2): 025902.
- [124] Tamm A, Caro M, Caro A, et al. Langevin dynamics with spatial correlations as a model for electron-phonon coupling [J]. *Physical Review Letters*, 2018, 120(18): 185501.
- [125] Ihle D. Electrical conductivity in the hubbard model including electron-phonon
-

- interaction [J]. *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*, 1977, 80(2): 619-628.
- [126] Waldecker L, Bertoni R, Hubener H, et al. Momentum-resolved view of electron-phonon coupling in multilayer WSe₂ [J]. *Physical Review Letters*, 2017, 119(3): 036803.
- [127] Ma W L, Yang C Y, Gong X, et al. Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology [J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, 15(10): 1617-1622.
- [128] Furchi M M, Pospischil A, Libisch F, et al. Photovoltaic effect in an electrically tunable van der Waals heterojunction [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(8): 4785-91.
- [129] Jin F-L, Li X, Park S-J. Synthesis and application of epoxy resins: A review [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 29: 1-11.
- [130] Kumar A, Sundararaghavan V, Browning A R. Study of temperature dependence of thermal conductivity in cross-linked epoxies using molecular dynamics simulations with long range interactions [J]. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2014, 22(2): 025013.
- [131] Burger N, Laachachi A, Ferriol M, et al. Review of thermal conductivity in composites: Mechanisms, parameters and theory [J]. *Progress in Polymer Science*, 2016, 61: 1-28.
- [132] Zhou W. Effect of coupling agents on the thermal conductivity of aluminum particle/epoxy resin composites [J]. *Journal of Materials Science*, 2011, 46(11): 3883-3889.
- [133] Gojny F H, Wichmann M H G, Fiedler B, et al. Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites [J]. *Polymer*, 2006, 47(6): 2036-2045.
- [134] Song S H, Park K H, Kim B H, et al. Enhanced thermal conductivity of epoxy-graphene composites by using non-oxidized graphene flakes with non-covalent functionalization [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(5): 732-737.
- [135] Kline D E. Thermal conductivity studies of polymers [J]. *Journal of Polymer Science*, 1961, 50(154): 441-450.
- [136] Henry A, Chen G. Anomalous heat conduction in polyethylene chains: Theory and
-

- molecular dynamics simulations [J]. *Physical Review B*, 2009, 79(14): 144305.
- [137] Koda T, Toyoshima T, Komatsu T, et al. Ordering simulation of high thermal conductivity epoxy resins [J]. *Polymer Journal*, 2012, 45(4): 444-448.
- [138] Zhou H, Bent S F. Fabrication of organic interfacial layers by molecular layer deposition: Present status and future opportunities [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2013, 31(4): 040801.
- [139] Varshney V, Patnaik S S, Roy A K, et al. A molecular dynamics study of epoxy-based networks: Cross-linking procedure and prediction of molecular and material properties [J]. *Macromolecules*, 2008, 41(18): 6837-6842.
- [140] Xin D, Han Q. Study on thermomechanical properties of cross-linked epoxy resin [J]. *Molecular Simulation*, 2015, 41(13): 1081-1085.
- [141] Demir B, Walsh T R. A robust and reproducible procedure for cross-linking thermoset polymers using molecular simulation [J]. *Soft Matter*, 2016, 12(8): 2453-2464.
- [142] Wu C, Xu W. Atomistic molecular modelling of crosslinked epoxy resin [J]. *Polymer*, 2006, 47(16): 6004-6009.
- [143] Shenogina N B, Tsige M, Patnaik S S, et al. Molecular modeling approach to prediction of thermo-mechanical behavior of thermoset polymer networks [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(12): 5307-5315.
- [144] Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics [J]. *Journal of Computational Physics*, 1995, 117(1): 1-19.
- [145] Maple J R, Dinur U, Hagler A T. Derivation of force fields for molecular mechanics and dynamics from *ab initio* energy surfaces [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1988, 85(15): 5350-5354.
- [146] Ganguli S, Roy A K, Anderson D P. Improved thermal conductivity for chemically functionalized exfoliated graphite/epoxy composites [J]. *Carbon*, 2008, 46(5): 806-817.
- [147] Robbins A B, Minnich A J. Crystalline polymers with exceptionally low thermal conductivity studied using molecular dynamics [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107(20): 201908.
- [148] Jiang J W, Yang N, Wang B S, et al. Modulation of thermal conductivity in kinked
-

- silicon nanowires: Phonon interchanging and pinching effects [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(4): 1670.
- [149] Xie H, Ouyang T, Germaneau É, et al. Large tunability of lattice thermal conductivity of monolayer silicene via mechanical strain [J]. *Physical Review B*, 2016, 93(7): 075404.
- [150] Xie K, Wei B. Materials and Structures for Stretchable Energy Storage and Conversion Devices [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(22): 3592-617.
- [151] Lei T, Guan M, Liu J, et al. Biocompatible and Totally Disintegrable Semiconducting Polymer for Ultrathin and Ultralightweight Transient Electronics [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2017, 114(20): 5107-5112.
- [152] Mao L, Tong J, Xiong S, et al. Flexible large-area organic tandem solar cells with high defect tolerance and device yield [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(7): 3186-3192.
- [153] Qiao W, Huang W, Liu Y, et al. Toward Scalable Flexible Nanomanufacturing for Photonic Structures and Devices [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(47): 10353-10380.
- [154] Cai Y, Huo L, Sun Y. Recent Advances in Wide-Bandgap Photovoltaic Polymers [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(22): 1605437.
- [155] Luo S-C. Conducting Polymers as Biointerfaces and Biomaterials: A Perspective for a Special Issue of Polymer Reviews [J]. *Polymer Reviews*, 2013, 53(3): 303-310.
- [156] Lipomi D J, Bao Z. Stretchable and ultraflexible organic electronics [J]. *MRS Bulletin*, 2017, 42(2): 93-97.
- [157] Zhou Y, Fuentes-Hernandez C, Shim J, et al. A Universal Method to Produce Low-Work Function Electrodes for Organic Electronics [J]. *Science*, 2012, 336(6079): 327-332.
- [158] Wei Q, Mukaida M, Kirihara K, et al. Recent Progress on PEDOT-Based Thermoelectric Materials [J]. *Materials*, 2015, 8(2): 732-750.
- [159] Liu T, Jiang F, Qin F, et al. Nonreduction-active hole-transporting layers enhancing open-circuit voltage and efficiency of planar perovskite solar cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(49): 33899-33906.
-

- [160] Jiang Y, Luo B, Jiang F, et al. Efficient colorful perovskite solar cells using a top polymer electrode simultaneously as spectrally selective antireflection coating [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(12): 7829-7835.
- [161] Wang Y, Zhu C, Pfattner R, et al. A Highly Stretchable, Transparent, and Conductive Polymer [J]. *Science Advances*, 2017, 3(3): e1602076.
- [162] Chen J, Wang D, Shuai Z. First-principles predictions of thermoelectric figure of merit for organic materials: Deformation potential approximation [J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2012, 8(9): 3338-47.
- [163] Wang D, Shi W, Chen J, et al. Modeling thermoelectric transport in organic materials [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(48): 16505-20.
- [164] Bubnova O, Crispin X. Towards Polymer-Based Organic Thermoelectric Generators [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(11): 9345-9362.
- [165] Russ B, Glaudell A, Urban J J, et al. Organic Thermoelectric Materials for Energy Harvesting and Temperature Control [J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1: 16050.
- [166] Shi W, Chen J, Xi J, et al. Search for organic thermoelectric materials with high mobility: The case of 2,7-dialkyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene derivatives [J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(8): 2669-2677.
- [167] Yue R, Xu J. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as promising organic thermoelectric materials: A mini-review [J]. *Synthetic Metals*, 2012, 162(11-12): 912-917.
- [168] Tourillon G, Garnier F. Effect of dopant on the physicochemical and electrical properties of organic conducting polymers [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1983, 87(13): 2289-2292.
- [169] Attar H A A, Monkman A P. Dopant Effect on the Charge Injection, Transport, and Device Efficiency of an Electrophosphorescent Polymeric Light-Emitting Device [J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 16(17): 2231-2242.
- [170] Liu C, Jang J, Xu Y, et al. Effect of Doping Concentration on Microstructure of Conjugated Polymers and Characteristics in n-Type Polymer Field-Effect Transistors [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(5): 758-767.
- [171] Huang J S, Miller P F, Wilson J S, et al. Investigation of the Effects of Doping and Post-Deposition Treatments on the Conductivity, Morphology, and Work Function of Poly (3,4-Ethylenedioxythiophene)/Poly (Styrene Sulfonate) Films [J]. *Advanced*
-

- Functional Materials, 2005, 15(2): 290-296.
- [172] Kim J Y, Jung J H, Lee D E, et al. Enhancement of electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents [J]. Synthetic Metals, 2002, 126(2-3): 311-316.
- [173] He F F, Cheng C L, Geng H, et al. Effect of Donor Length on Electronic Structures and Charge Transport Polarity for DTDPP-Based D-A Copolymers: A Computational Study Based on a Super-Exchange Model [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(25): 11985-11993.
- [174] Fabretto M, Jariego-Moncuñill C, Autere J-P, et al. High conductivity PEDOT resulting from glycol/oxidant complex and glycol/polymer intercalation during vacuum vapour phase polymerisation [J]. Polymer, 2011, 52(8): 1725-1730.
- [175] Bubnova O, Khan Z U, Malti A, et al. Optimization of the Thermoelectric Figure of Merit in the Conducting Polymer Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) [J]. Nature Materials, 2011, 10(6): 429-33.
- [176] Wei Q, Mukaida M, Naitoh Y, et al. Morphological change and mobility enhancement in PEDOT:PSS by adding co-solvents [J]. Advanced Materials, 2013, 25(20): 2831-6.
- [177] Kim G H, Shao L, Zhang K, et al. Engineered Doping of Organic Semiconductors for Enhanced Thermoelectric Efficiency [J]. Nature Materials, 2013, 12(8): 719-23.
- [178] Shi W, Zhao T, Xi J, et al. Unravelling Doping Effects on PEDOT at the Molecular Level: From Geometry to Thermoelectric Transport Properties [J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(40): 12929-12938.
- [179] Lee D, Sayed S Y, Lee S, et al. Quantitative Analyses of Enhanced Thermoelectric Properties of Modulation-Doped PEDOT:PSS/Undoped Si (001) Nanoscale Heterostructures [J]. Nanoscale, 2016, 8(47): 19754-19760.
- [180] Liu J, Wang X J, Li D Y, et al. Thermal Conductivity and Elastic Constants of PEDOT:PSS with High Electrical Conductivity [J]. Macromolecules, 2015, 48(3): 585-591.
- [181] Wei Q, Mukaida M, Kirihara K, et al. Experimental Studies on the Anisotropic Thermoelectric Properties of Conducting Polymer Films [J]. ACS Macro Letters, 2014, 3(9): 948-952.
-

- [182] Maeno S, Cannon J J, Shiga T, et al. Molecular Dynamics Study on Heat Conduction in Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2018, 57(10): 101601.
- [183] Cho B, Park K S, Baek J, et al. Single-Crystal Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Nanowires with Ultrahigh Conductivity [J]. Nano Letters, 2014, 14(6): 3321-7.
- [184] Aasmundtveit K E, Samuelsen E J, Pettersson L A A, et al. Structure of Thin Films of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) [J]. Synthetic Metals, 1999, 101(1-3): 561-564.
- [185] Kim E G, Bredas J L. Electronic Evolution of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) (PEDOT): From the Isolated Chain to the Pristine and Heavily Doped Crystals [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(50): 16880-9.
- [186] Sun H, Mumby S J, Maple J R, et al. An *ab Initio* CFF93 All-Atom Force Field for Polycarbonates [J]. Journal of the American Chemical Society, 1994, 116(7): 2978-2987.
- [187] Huige C J M, Altona C. Force-Field Parameters for Sulfates and Sulfamates Based on *Ab Initio* Calculations: Extensions of AMBER and CHARMM Fields [J]. Journal of Computational Chemistry, 1995, 16(1): 56-79.
- [188] Hu S, Chen J, Yang N, et al. Thermal Transport in Graphene with Defect and Doping: Phonon Modes Analysis [J]. Carbon, 2017, 116: 139-144.
- [189] Song Q, An M, Chen X, et al. Adjustable Thermal Resistor by Reversibly Folding a Graphene Sheet [J]. Nanoscale, 2016, 8(32): 14943-9.
- [190] Schelling P K, Phillpot S R, Keblinski P. Comparison of Atomic-Level Simulation Methods for Computing Thermal Conductivity [J]. Physical Review B, 2002, 65(14): 144306.
- [191] Liu J, Yang R. Length-Dependent Thermal Conductivity of Single Extended Polymer Chains [J]. Physical Review B, 2012, 86(10): 104307.
- [192] Zhang L, Thingna J, He D, et al. Nonlinearity Enhanced Interfacial Thermal Conductance and Rectification [J]. Europhysics Letters, 2013, 103(6): 64002.
- [193] Deng C, Yu X, Huang X, et al. Enhancement of Interfacial Thermal Conductance of SiC by Overlapped Carbon Nanotubes and Intertube Atoms [J]. Journal of Heat Transfer-Transactions of the Asme, 2017, 139(5): 054504.
- [194] Zhou Y, Xiong S, Zhang X, et al. Thermal Transport Crossover from Crystalline to

- Partial-Crystalline Partial-Liquid State [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 4712.
- [195] Krynicki K, Green C D, Sawyer D W. Pressure and temperature dependence of self-diffusion in water [J]. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 1978, 66: 199-208.
- [196] Shiomi J, Maruyama S. Molecular Dynamics of Diffusive-Ballistic Heat Conduction in Single-Walled Carbon Nanotubes [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2008, 47(4): 2005-2009.
- [197] Ong Z Y, Pop E, Shiomi J. Reduction of Phonon Lifetimes and Thermal Conductivity of a Carbon Nanotube on Amorphous Silica [J]. *Physical Review B*, 2011, 84(16): 165418.
- [198] Snyder G J, Toberer E S. Complex thermoelectric materials [J]. *Nature Materials*, 2008, 7(2): 105-14.
- [199] Chen G, Dresselhaus M S, Dresselhaus G, et al. Recent developments in thermoelectric materials [J]. *International Materials Reviews*, 2003, 48(1): 45-66.
- [200] Dubi Y, Di Ventra M. Colloquium: Heat flow and thermoelectricity in atomic and molecular junctions [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2011, 83(1): 131-155.
- [201] Hicks L D, Dresselhaus M S. Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor [J]. *Physical Review B*, 1993, 47(24): 16631-16634.
- [202] Mahan G D, Sofo J O. The best thermoelectric [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1996, 93(15): 7436-7439.
- [203] Li N, Ren J, Wang L, et al. Colloquium: Phononics: Manipulating heat flow with electronic analogs and beyond [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2012, 84(3): 1045-1066.
- [204] Hochbaum A I, Chen R, Delgado R D, et al. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires [J]. *Nature*, 2008, 451: 163.
- [205] Boukai A I, Bunimovich Y, Tahir-Kheli J, et al. Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials [J]. *Nature*, 2008, 451(7175): 168-171.
- [206] Markussen T, Jauho A-P, Brandbyge M. Surface-decorated silicon nanowires: a route to high-ZT thermoelectrics [J]. *Physical Review Letters*, 2009, 103(5): 055502.
- [207] Kiršanskas G, Li Q, Flensberg K, et al. Designing π -stacked molecular structures to
-

- control heat transport through molecular junctions [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(23): 233102.
- [208] 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.
- [209] Poudel B, Hao Q, Ma Y, et al. High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys [J]. *Science*, 2008, 320(5876): 634-8.
- [210] Biswas K, He J, Blum I D, et al. High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures [J]. *Nature*, 2012, 489: 414-418.
- [211] Yu B, Zebarjadi M, Wang H, et al. Enhancement of thermoelectric properties by modulation-doping in silicon germanium alloy nanocomposites [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(4): 2077-2082.
- [212] 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: 373-377.
- [213] Koumoto K, Wang Y, Zhang R, et al. Oxide thermoelectric materials: A nanostructuring approach [J]. *Annual Review of Materials Research*, 2010, 40(1): 363-394.
- [214] Parida B, Iniyar S, Goic R. A review of solar photovoltaic technologies [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(3): 1625-1636.
- [215] Thejo Kalyani N, Dhoble S J. Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology—A review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16(5): 2696-2723.
- [216] 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.
- [217] 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.
- [218] Zhang Q, Sun Y, Xu W, et al. Organic thermoelectric materials: Emerging green energy materials converting heat to electricity directly and efficiently [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(40): 6829-6851.
- [219] Leclerc M, Najari A. Green energy from a blue polymer [J]. *Nature Materials*, 2011,
-

- 10: 409.
- [220] Mateeva N, Niculescu H, Schlenoff J, et al. Correlation of Seebeck coefficient and electric conductivity in polyaniline and polypyrrole [J]. *Journal of Applied Physics*, 1998, 83(6): 3111-3117.
- [221] Pfeiffer M, Beyer A, Fritz T, et al. Controlled doping of phthalocyanine layers by cosublimation with acceptor molecules: A systematic Seebeck and conductivity study [J]. *Applied Physics Letters*, 1998, 73(22): 3202-3204.
- [222] Giri G, Verploegen E, Mannsfeld S C, et al. Tuning charge transport in solution-sheared organic semiconductors using lattice strain [J]. *Nature*, 2011, 480(7378): 504-8.
- [223] 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.
- [224] Hayashi K, Shinano T, Miyazaki Y, et al. Fabrication of iodine-doped pentacene thin films for organic thermoelectric devices [J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109(2): 023712.
- [225] Yuan Y, Giri G, Ayzner A L, et al. Ultra-high mobility transparent organic thin film transistors grown by an off-centre spin-coating method [J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3005.
- [226] Bilc D I, Hautier G, Waroquiers D, et al. Low-dimensional transport and large thermoelectric power factors in bulk semiconductors by band engineering of highly directional electronic states [J]. *Physical Review Letters*, 2015, 114(13): 136601.
- [227] Chang C, Wu M, He D, et al. 3D charge and 2D phonon transports leading to high out-of-plane ZT in n-type SnSe crystals [J]. *Science*, 2018, 360(6390): 778-783.
- [228] Duan X, Niu C, Sahi V, et al. High-performance thin-film transistors using semiconductor nanowires and nanoribbons [J]. *Nature*, 2003, 425: 274.
- [229] Gong C, Zhang X. Two-dimensional magnetic crystals and emergent heterostructure devices [J]. *Science*, 2019, 363(6428): eaav4450.
- [230] Dodabalapur A, Katz H E, Torsi L, et al. Organic heterostructure field-effect transistors [J]. *Science*, 1995, 269(5230): 1560-1562.
- [231] Britnell L, Gorbachev R V, Jalil R, et al. Field-effect tunneling transistor based on
-

- vertical graphene heterostructures [J]. *Science*, 2012, 335(6071): 947-950.
- [232] Withers F, Del Pozo-Zamudio O, Mishchenko A, et al. Light-emitting diodes by band-structure engineering in van der Waals heterostructures [J]. *Nature Materials*, 2015, 14(3): 301-306.
- [233] Burlingame Q, Coburn C, Che X, et al. Centimetre-scale electron diffusion in photoactive organic heterostructures [J]. *Nature*, 2018, 554(7690): 77-80.
- [234] Hopkins P E. Thermal transport across solid interfaces with nanoscale imperfections: Effects of roughness, disorder, dislocations, and bonding on thermal boundary conductance [J]. *ISRN Mechanical Engineering*, 2013, 2013: 1-19.
- [235] Cahill D G, Braun P V, Chen G, et al. Nanoscale thermal transport. II. 2003–2012 [J]. *Applied Physics Reviews*, 2014, 1(1): 011305.
- [236] Ong Z-Y, Pop E. Molecular dynamics simulation of thermal boundary conductance between carbon nanotubes and SiO₂ [J]. *Physical Review B*, 2010, 81(15): 155408
- [237] Zhang L, Keblinski P, Wang J-S, et al. Interfacial thermal transport in atomic junctions [J]. *Physical Review B*, 2011, 83(6): 064303.
- [238] Prasher R. Acoustic mismatch model for thermal contact resistance of van der Waals contacts [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(4): 041905.
- [239] Yang J, Waltermire S, Chen Y, et al. Contact thermal resistance between individual multiwall carbon nanotubes [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(2): 023109.
- [240] Yang J K, Shen M, Yang Y, et al. Phonon transport through point contacts between graphitic nanomaterials [J]. *Physical Review Letters*, 2014, 112(20): 205901.
- [241] Hirotsu J, Ikuta T, Nishiyama T, et al. Thermal boundary resistance between the end of an individual carbon nanotube and a Au surface [J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(31): 315702.
- [242] Zhou F, Persson A, Samuelson L, et al. Thermal resistance of a nanoscale point contact to an indium arsenide nanowire [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(6): 063110.
- [243] Pettes M T, Maassen J, Jo I, et al. Effects of surface band bending and scattering on thermoelectric transport in suspended bismuth telluride nanoplates [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(11): 5316-5322.
- [244] Yang F, Shtein M, Forrest S R. Controlled growth of a molecular bulk heterojunction
-

- photovoltaic cell [J]. *Nature Materials*, 2005, 4(1): 37-41.
- [245] Kao P-C, Chu S-Y, You Z-X, et al. Improved efficiency of organic light-emitting diodes using CoPc buffer layer [J]. *Thin Solid Films*, 2006, 498(1): 249-253.
- [246] Fujii A, Ohmori Y, Yoshino K. An organic infrared electroluminescent diode utilizing a phthalocyanine film [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1997, 44(8): 1204-1207.
- [247] Wang H B, Yan D H. Organic heterostructures in organic field-effect transistors [J]. *Npg Asia Materials*, 2010, 2(2): 69-78.
- [248] Tang Q, Li H, Song Y, et al. In situ patterning of organic single-crystalline nanoribbons on a SiO₂ surface for the fabrication of various architectures and high-quality transistors [J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(22): 3010-3014.
- [249] Zhong H, Lukes J R. Interfacial thermal resistance between carbon nanotubes: Molecular dynamics simulations and analytical thermal modeling [J]. *Physical Review B*, 2006, 74(12): 125403.
- [250] Wang Y, Ruan X, Roy A K. Two-temperature nonequilibrium molecular dynamics simulation of thermal transport across metal-nonmetal interfaces [J]. *Physical Review B*, 2012, 85(20): 205311.
- [251] Wilson R B, Feser J P, Hohensee G T, et al. Two-channel model for nonequilibrium thermal transport in pump-probe experiments [J]. *Physical Review B*, 2013, 88(14): 144305.
- [252] Incropera F P. *Principles of Heat and Mass Transfer* [M]. 7th Edition International Student Version. 1989.
- [253] Shao C, Jin Y, Pipe K, et al. Simulation of crystalline and amorphous copper phthalocyanine: Force field development and analysis of thermal transport mechanisms [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(19): 9861-9870.
- [254] Fennell C J, Gezelter J D. Is the Ewald summation still necessary? Pairwise alternatives to the accepted standard for long-range electrostatics [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2006, 124(23): 234104.
- [255] Sun F, Zhang T, Jobbins M M, et al. Molecular bridge enables anomalous enhancement in thermal transport across hard-soft material interfaces [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(35): 6093-9.
-

- [256] Tong T, Zhao Y, Delzeit L, et al. Height independent compressive modulus of vertically aligned carbon nanotube arrays [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(2): 511-515.
- [257] Greenwood J A, Tripp J H. The contact of two nominally flat rough surfaces [J]. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, 1970, 185(1): 625-633.
- [258] Derjaguin B V, Muller V M, Toporov Y P. Effect of contact deformations on the adhesion of particles [J]. *Progress in Surface Science*, 1994, 45(1-4): 131-143.
- [259] Maugis D. On the contact and adhesion of rough surfaces [J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1996, 10(2): 161-175.
- [260] Stekolnikov A A, Furthmüller J, Bechstedt F. Absolute surface energies of group-IV semiconductors: Dependence on orientation and reconstruction [J]. *Physical Review B*, 2002, 65(11): 115318.
- [261] Rumpf H. Particle technology [M]. Springer Science & Business Media, 2012.
- [262] Rabinovich Y I, Adler J J, Ata A, et al. Adhesion between nanoscale rough surfaces - I. Role of asperity geometry [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2000, 232(1): 10-16.
- [263] Houston M R, Howe R T, Maboudian R. Effect of hydrogen termination on the work of adhesion between rough polycrystalline silicon surfaces [J]. *Journal of Applied Physics*, 1997, 81(8): 3474-3483.
- [264] Persson B N, Scaraggi M. Theory of adhesion: Role of surface roughness [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2014, 141(12): 124701.
- [265] Pastewka L, Robbins M O. Contact between rough surfaces and a criterion for macroscopic adhesion [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2014, 111(9): 3298-3303.
- [266] Prodanov N, Dapp W B, Müser M H. On the contact area and mean gap of rough, elastic contacts: Dimensional analysis, numerical corrections, and reference data [J]. *Tribology Letters*, 2013, 53(2): 433-448.
- [267] Tang Q, Tong Y, Zheng Y, et al. Organic nanowire crystals combine excellent device performance and mechanical flexibility [J]. *Small*, 2011, 7(2): 189-193.
- [268] Kanari M, Kawamata H, Wakamatsu T, et al. Intermolecular elastic and plastic characteristics of organic phthalocyanine thin films evaluated by nanoindentation [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(6): 061921.
- [269] Kanari M, Karino Y, Wakamatsu T. Nanoindentation test for evaluating

- intermolecular elastic and plastic characteristics of copper phthalocyanine thin films [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2005, 44(11): 8249-8255.
- [270] Violano G, Afferrante L. On DMT methods to calculate adhesion in rough contacts [J]. Tribology International, 2019, 130: 36-42.
- [271] Persson B N. Elastoplastic contact between randomly rough surfaces [J]. Physical Review Letters, 2001, 87(11): 116101.
- [272] Afferrante L, Carbone G, Demelio G. Interacting and coalescing Hertzian asperities: A new multiasperity contact model [J]. Wear, 2012, 278-279: 28-33.
- [273] Gujrati A, Khanal S R, Pastewka L, et al. Combining TEM, AFM, and profilometry for quantitative topography characterization across all scales [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(34): 29169-29178.
- [274] Jacobs T D B, Junge T, Pastewka L. Quantitative characterization of surface topography using spectral analysis [J]. Surface Topography: Metrology and Properties, 2017, 5(1): 013001.
- [275] Ercolessi F, Tosatti E, Parrinello M. Au(100) surface reconstruction [J]. Physical Review Letters, 1986, 57(6): 719-722.
- [276] Brommer K D, Needels M, Larson B, et al. *Ab initio* theory of the Si(111)-(7×7) surface reconstruction: A challenge for massively parallel computation [J]. Physical Review Letters, 1992, 68(9): 1355-1358.
- [277] Bartok A P, De S, Poelking C, et al. Machine learning unifies the modeling of materials and molecules [J]. Science Advances, 2017, 3(12): e1701816.
- [278] Dodson B W. Simulation of Au(100) reconstruction by use of the embedded-atom method [J]. Physical Review B, 1987, 35(2): 880-882.

附录 1 攻读博士学位期间发表的学术论文

- [1] Hybrid thermal transport characteristics of doped organic semiconductor Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Tosylate [J]. **The Journal of Physical Chemistry C**, 2019, 123(43): 26735-26741. (第一作者)
- [2] Ultralow thermal conductance of the van der Waals interface between organic nanoribbons [J]. **Materials Today Physics**, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2019.100139>. (共同一作, 排序第二)
- [3] Enhancing the thermoelectric figure of merit by low-dimensional electrical transport in phonon-glass crystals [J]. **Nano Letters**, 2015, 15(8): 5229-5234. (共同一作, 排序第二)
- [4] High thermal conductivity of bulk epoxy resin by bottom-up parallel-linking and strain: a molecular dynamics study [J]. **The Journal of Physical Chemistry C**, 2018, 122(24): 13140-13147. (共同一作, 排序第二)
- [5] How does van der Waals confinement enhance phonon transport? **arXiv**, 2018, arXiv:1810.03820. (修改中) (共同一作, 排序第一)
- [6] Enhancement of interfacial thermal conductance of SiC by overlapped carbon nanotubes and intertube atoms [J]. **Journal of Heat Transfer**, 2017, 139(5): 054504. (共同一作, 排序第二)
- [7] Generalized two-temperature model for coupled phonons in nanosized graphene [J]. **Nano Letters**, 2017, 17(9): 5805-5810. (第二作者)
- [8] Unexpectedly high cross-plane thermoelectric performance of layered carbon nitrides [J]. **Journal of Materials Chemistry A**, 2019, 7(5): 2114-2121. (第三作者)
- [9] A cross-interface model for thermal transport across the interface between overlapped nanoribbons [J]. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2019, 21: 25072-25079. (第二作者)
- [10] Superior thermal conductivity of poly (ethylene oxide) for solid-state electrolytes: A molecular dynamics study [J]. **International Journal of Heat and Mass Transfer**,

- 2019, 137: 1241-1246. (第二作者)
- [11] Thermal conductivity of molybdenum disulfide nanotube from molecular dynamics simulations [J]. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, 2019, 145: 118719. (第三作者)
- [12] A review of thermal transport in low-dimensional materials under external perturbation: Effect of strain, substrate, and clustering [J]. **Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering**, 2017, 21(4): 201-236. (第二作者)
- [13] Phonon thermal transport properties of graphene periodically embedded with four- and eight-membered rings: A molecular dynamics study [J]. **ES Materials & Manufacturing**, 2019, 16: 16-21. (第二作者)
- [14] Thermally-responsive hydrogels poly (N-isopropyl acrylamide) as the thermal switch [J]. **The Journal of Physical Chemistry C**, 2019, 123(51): 31003-31010. (第五作者)

附录 2 攻读博士学位期间参加的学术会议

- [1] 二聚并三噻吩分子晶体热导率计算. 2015 年中国工程热物理学会学术年会, 大连, 2015. (口头报告)
 - [2] 交叉层积法对聚乙烯热导率的提高. 2016 年中国工程热物理学会学术年会, 北京, 2016. (张贴报告)
 - [3] Enhancement of interfacial thermal conductance of SiC by overlapped carbon nanotubes and intertube atoms. Phononics 2017: The 4th International Conference On Phononic Crystals/Metamaterials, Phonon Transport/Coupling And Topological Phononics, Changsha, China, 2017. (口头报告)
 - [4] π stacking 提高有机材料热电性能. 热传导研讨会, 扬州, 2017. (口头报告)
 - [5] 套管式碳纳米管提高碳化硅界面热导的研究. 2017 年中国工程热物理学会学术年会, 北京, 2017. (张贴报告)
 - [6] How van der Waals confinement enhances thermal conductivity in crosswise paved polyethylene laminate. The 16th International Heat Transfer Conference, Beijing, China, 2017. (张贴报告)
 - [7] Doping effects on thermal transport properties of PEDOT. The 16th International Heat Transfer Conference, Beijing, China, 2017. (张贴报告)
 - [8] Enhancing the thermoelectric figure of merit by low-dimensional electrical transport in phonon-glass crystals. The 16th International Heat Transfer Conference, Beijing, China, 2017. (张贴报告)
 - [9] Enhancement of interfacial thermal conductance of SiC by overlapped carbon nanotubes and intertube atoms. The 16th International Heat Transfer Conference, Beijing, China, 2017. (张贴报告)
 - [10] Unexpected high cross-plane thermoelectric performance in layered organic semiconductors. The 16th International Heat Transfer Conference, Beijing, China, 2017. (张贴报告)
 - [11] Thermal transport through cross contact interface. Phonons 2018 & PTES 2018 Joint
-

- Conference, Nanjing, China, 2018. (张贴报告)
- [12] Cross interface model for thermal transport through cross contact. 2018 Materials Research Society Fall Meeting, Boston, USA, 2018. (口头报告)
- [13] Hybrid thermal transport characteristics of doped organic semiconductor PEDOT:Tos. 热传导研讨会, 武汉, 2019. (张贴报告)

附录 3 攻读博士学位期间参与的科研项目

- [1] 国家自然科学基金项目（面上），51576076，“纳米结构声子晶体热电材料的理论和模拟计算研究”，2016.1-2019.12
- [2] 国家自然科学基金项目（青年），51606072，“核用碳化硅复合材料的界面热导优化及辐照环境下的导热机理研究”，2017.1-2019.12
- [3] 国家自然科学基金国际合作与交流项目，51711540031，“纳米结构声子晶体热电材料的研制”，2017.4-2019.12
- [4] 国家自然科学基金项目（面上），51776080，“超低导热材料中通过纳米结构的声子谱热输运机理研究及调控”，2018.1-2021.12