

2015中国工程热物理年会

论文编号 153200

二聚并三噻吩分子晶体热导率计算

余晓翔，黄晓明*，杨诺*

<http://energy.hust.edu.cn/nanoheat/>

华中科技大学 能源与动力工程学院



内容

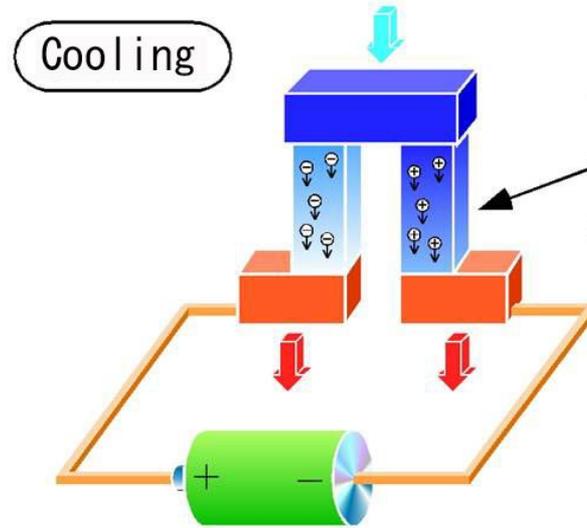
- 背景意义
- 研究方法
- 结果分析
- 总结

背景意义

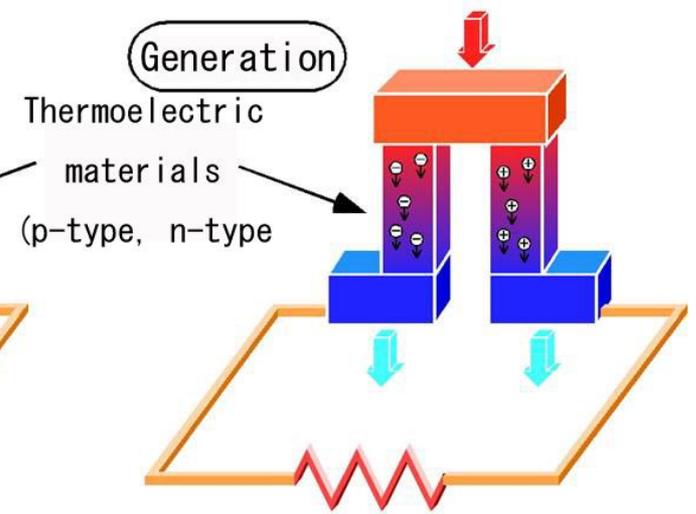
• 低品位热能利用

- 地热能
- 工业废热
- 尾气烟气

Peltier effect



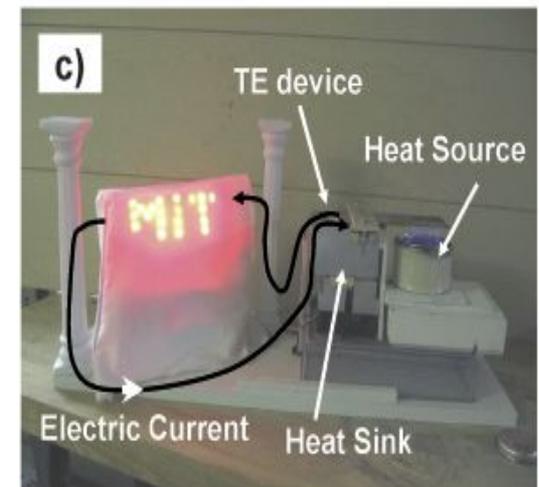
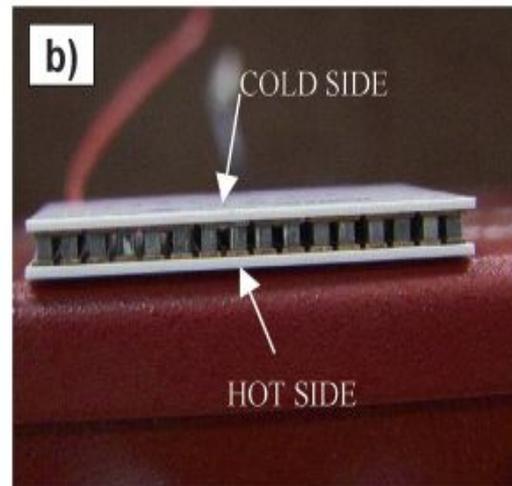
Seebeck effect



Energybandgap.com

• 热电效应

- Seebeck
- Peltier
- Thomson



Energy Environ. Sci. 2, 466 (2009).



研究重点

- 最大效率

$$\phi_{max} = \frac{T_C}{T_H - T_C} \frac{\sqrt{1 + ZT_M} - T_H/T_C}{\sqrt{1 + ZT_M} + 1}$$

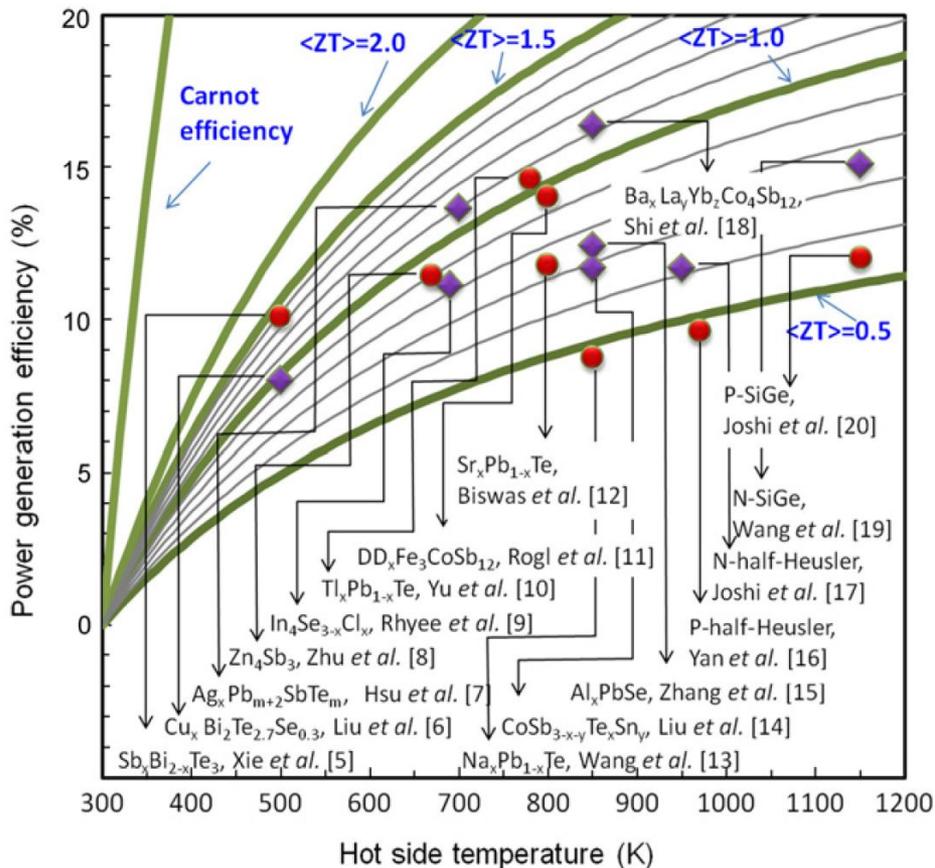
- 热电制冷

$$\eta_{max} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \frac{\sqrt{1 + ZT_M} + 1}{\sqrt{1 + ZT_M} + T_C/T_H}$$

- 温差发电

$$T_M = (T_H + T_C)/2$$

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T$$



- 热电优值

- $ZT \rightarrow \infty$, 接近卡诺循环效率
- 低热导率 – 良好电学性质
- 声子玻璃 – 电子晶体

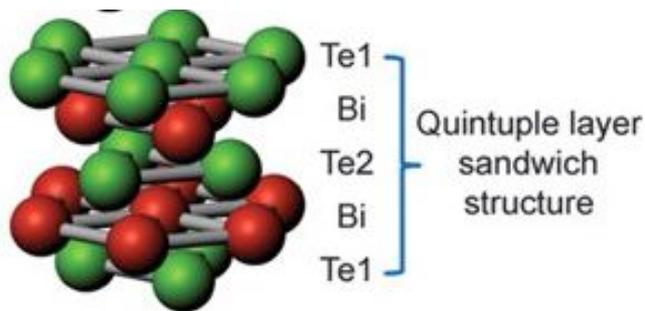
W. Liu, X. Yan, G. Chen, and Z. Ren, Nano Energy 1, 42 (2012).



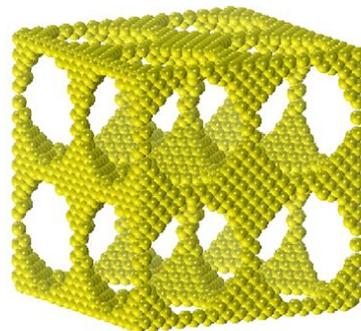
探索高ZT材料

- 无机半导体材料

- Bi_2Te_3
- Si 声子晶体
-



Science, 2009, 325(5937): 178-181



Nano Lett. 2014, 14, 1734-1738

良好电运输材料中实现低热导率



- 结构 — 复杂
- 过程 — 繁琐

低热导率材料中
实现良好的电运输

- 有机材料

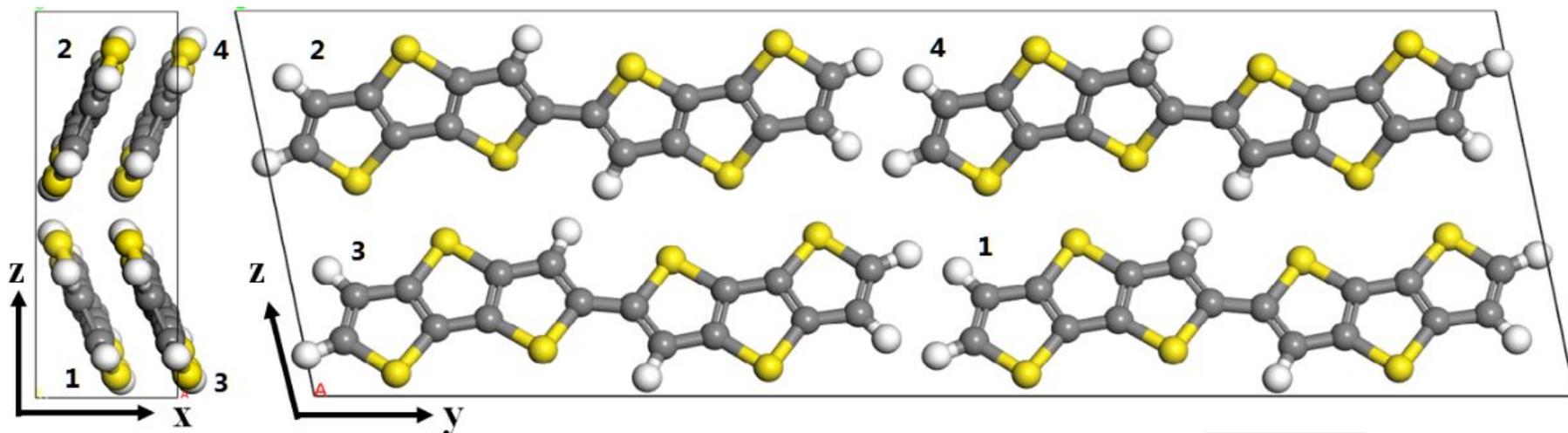
- 天然的低热导率
- 电运输性质？

- 有机半导体应用

- 有机光伏太阳能电池
- 发光二极管
- 场效应管



有机分子晶体



二聚并三噻吩 Bis(dithienothiophene) BDT



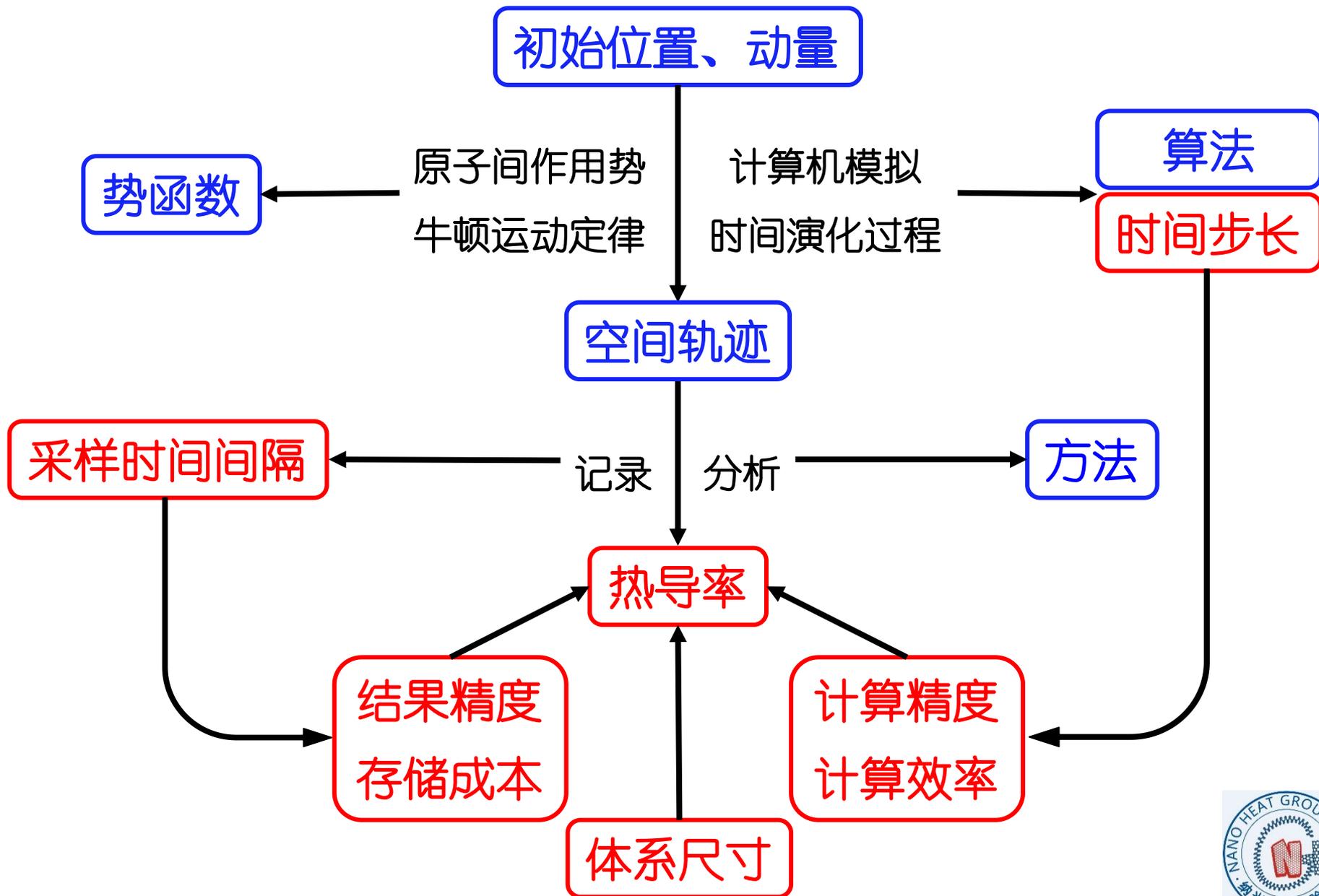
- 分子晶体 —— 范德华力 —— 低热导率体材料 $x y z$ 方向
- $\pi - \pi$ 堆积 —— 电子结构 —— 良好电运输性质 近似 x 方向

准确计算二聚并三噻吩有机分子晶体沿 $\pi - \pi$ 堆积方向的热导率

分子动力学模拟参数的影响



研究方法——分子动力学模拟



模拟细节

• 势函数

amber力场参数

- 键和角 — 简谐形式

截止半径 $2.5 \times \sigma_c$

- 分子间范德华力 — Lennard-Jones 势

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

• 平衡分子动力学方法

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

- Green-Kubo 公式

周期性边界条件

- 时间步长 **0.01 ~ 0.5 fs**

- 采样时间间隔 **0.5 ~ 8 fs**

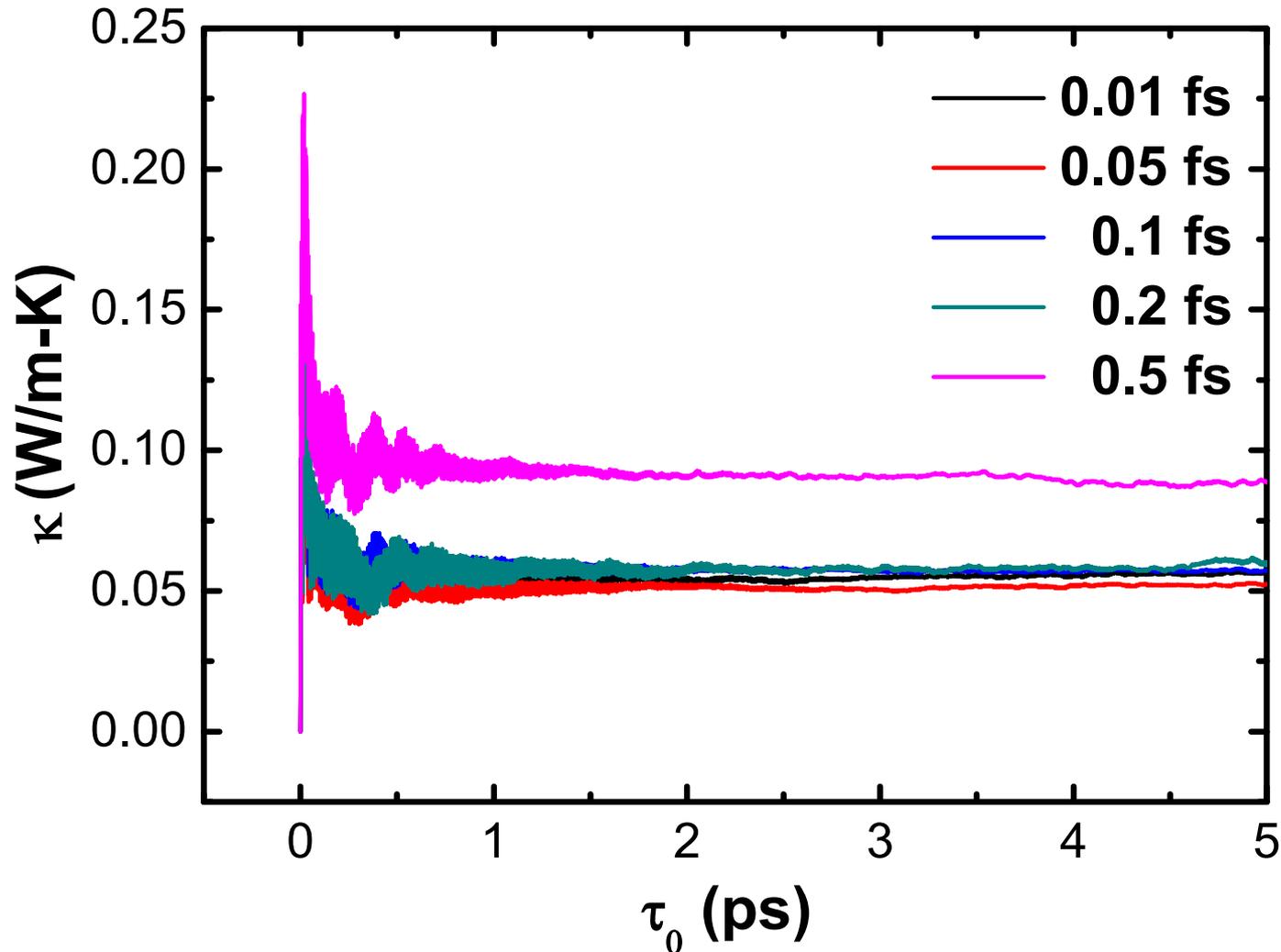
LAMMPS 软件

- 体系尺寸



结果与分析——时间步长

采样时间间隔 **0.5 fs**

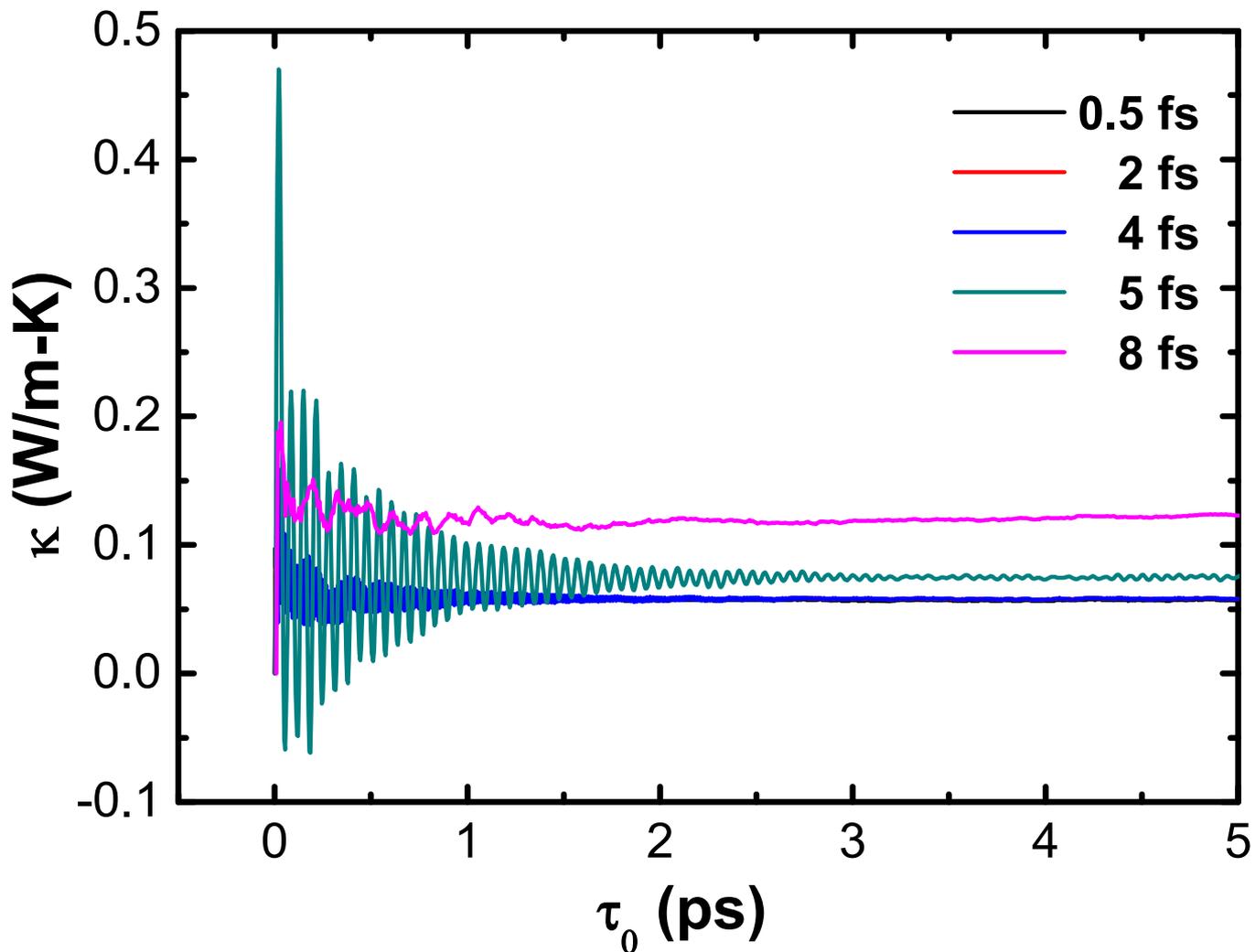


最佳时间步长 **0.1 fs**



结果与分析——采样时间间隔

时间步长 **0.1 fs**

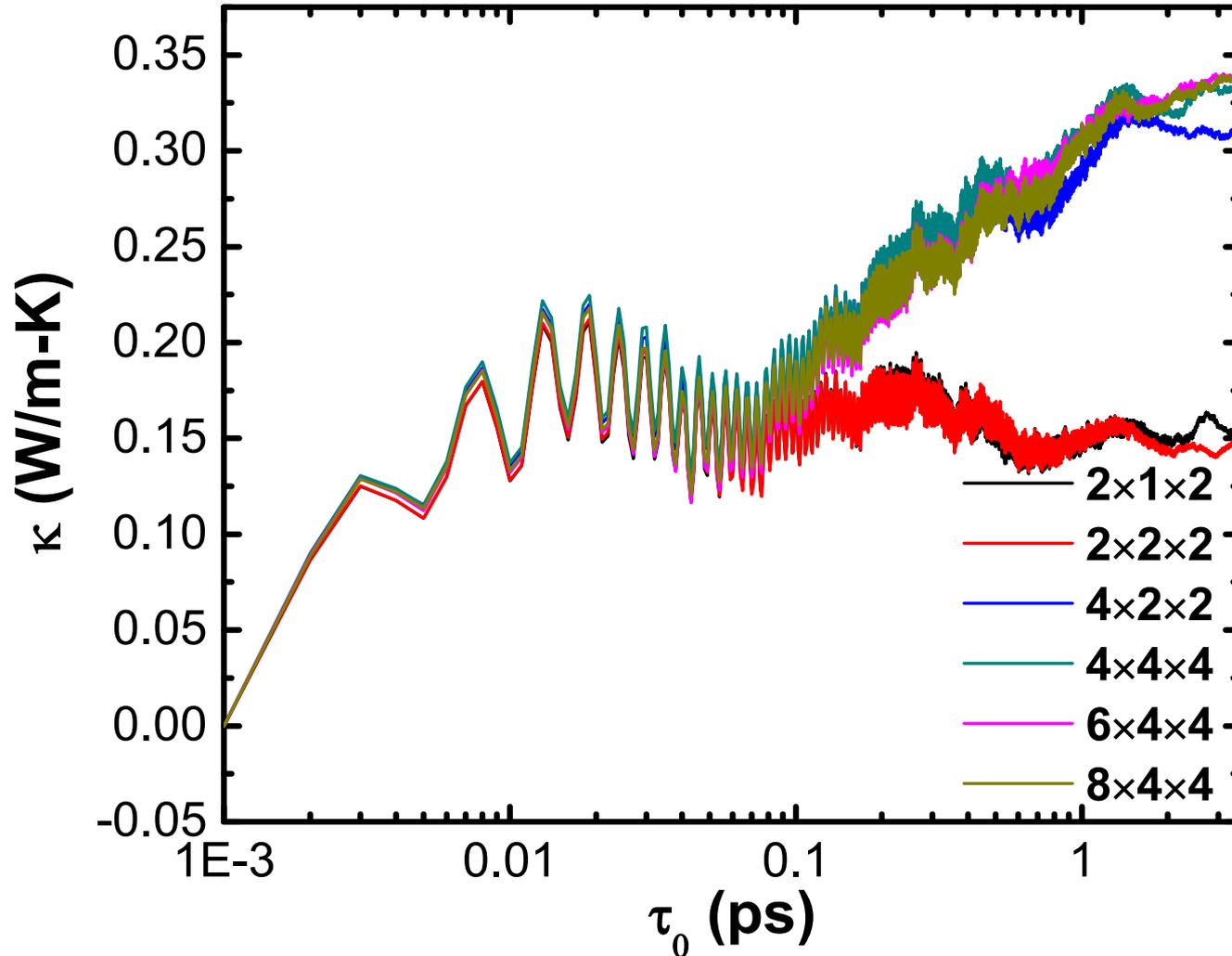


最佳采样时间间隔 **2 fs**



结果与分析——体系尺寸

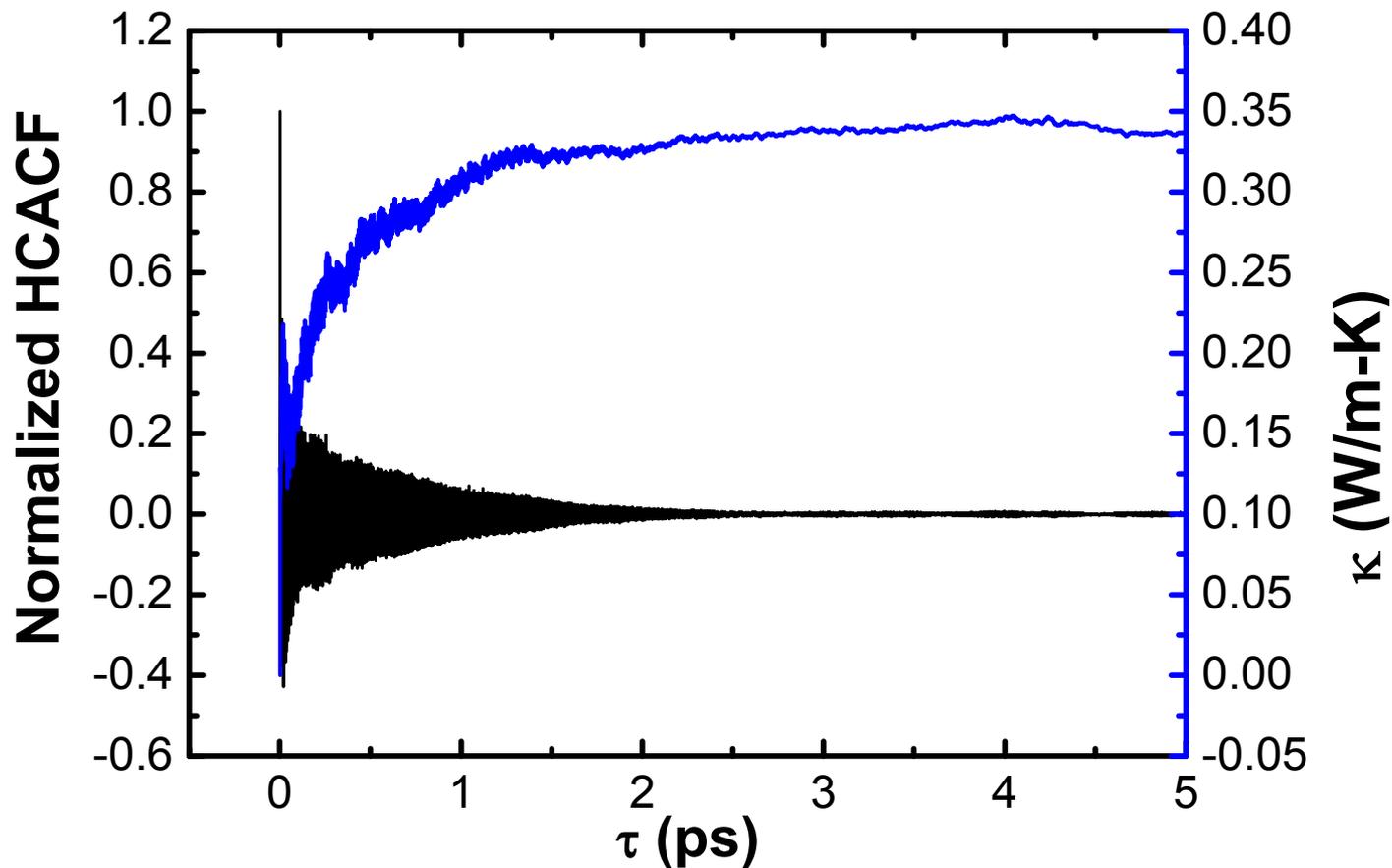
时间步长 **0.1 fs** 采样时间间隔 **2 fs**



收敛尺寸 **$6 \times 4 \times 4$** ($2.28 \times 13.4 \times 4.36 \text{ nm}^3$)



二聚并三噻吩有机分子晶体热导率



时间步长 **0.1 fs**

最佳采样时间间隔 **2 fs**

热导率 **0.34 ± 0.02 W/m-K**

体系尺寸 **$6 \times 4 \times 4$**



总结与进一步研究

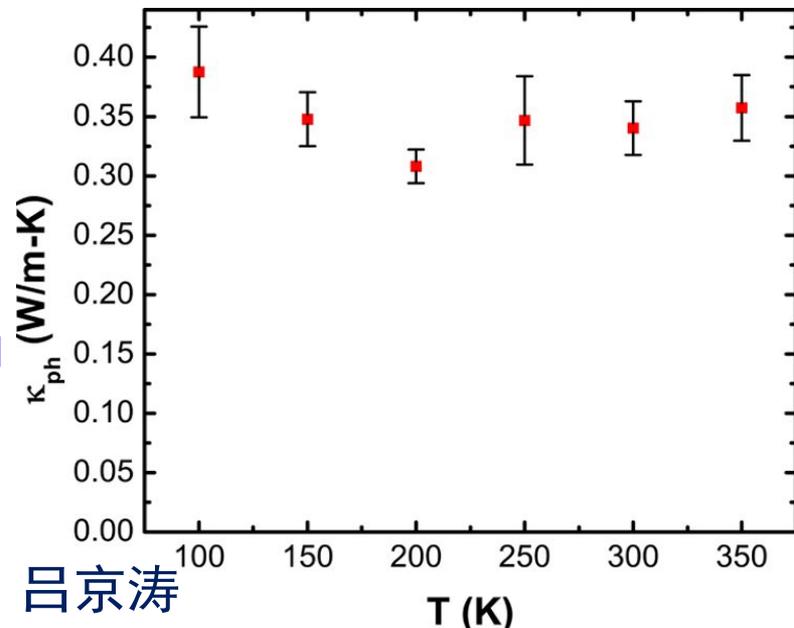
• 有机材料

- 低热导率体材料 —— 分子晶体 —— 范德华力
- 良好电输运性质 —— π - π 堆积 —— 电子结构

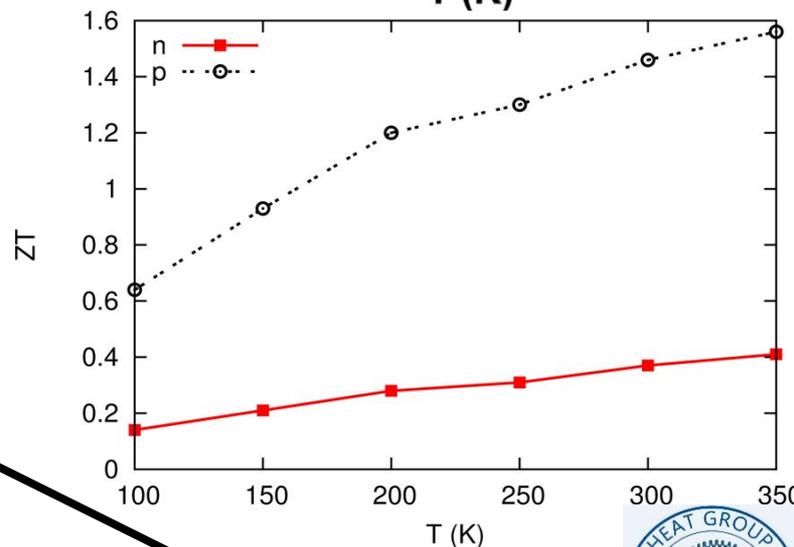
↓
二聚并三噻吩(BDT)
有机分子晶体
Bis(dithienothiophene)

• 热导率 **0.34 W/m-K**

- 最佳时间步长 **0.1 fs**
- 最佳采样时间间隔 **2 fs**
- 收敛体系尺寸 **$2.28 \times 13.4 \times 4.36 \text{ nm}^3$**



米雪娅 吕京涛



Nano Lett. 2015, 15, 5229–5234

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.nanolett.5b01491>



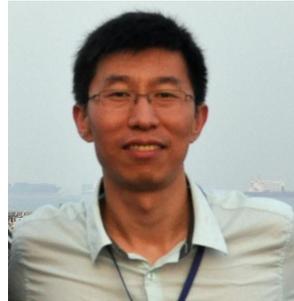
致谢

基金项目：国家自然科学基金资助项目（NO. 51576076），（NO. 51106057）

指导老师



杨诺 教授



吕京涛 教授



黄晓明 副教授

合作者

米雪娅



谢谢大家!

纳米传热实验室