

聚乙烯单链量子热输运的同位素效应

吴宇 蔡绍洪 邓明森 孙光宇 刘文江 岑超

Isotope effect on quantum thermal transport in a polyethylene chain

Wu Yu Cai Shao-Hong Deng Ming-Sen Sun Guang-Yu Liu Wen-Jiang Cen Chao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 116501 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.116501

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.116501>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I11>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

碳纳米管包裹的硅纳米线复合结构的热稳定性研究

Thermal stability of compound structure of silicon nanowire encapsulated in carbon nanotubes

物理学报.2016, 65(11): 116501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.116501>

类金刚石薄膜在硅基底上的沉积及其热导率

Deposition and thermal conductivity of diamond-like carbon film on a silicon substrate

物理学报.2016, 65(9): 096501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.096501>

异质结碳纳米管的热整流效率

Thermal rectification of heterojunction nanotubes

物理学报.2015, 64(21): 216501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.216501>

多约束纳米结构的声子热导率模型研究

A model for phonon thermal conductivity of multi-constrained nanostructures

物理学报.2015, 64(14): 146501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.146501>

基于稳态电热拉曼技术的碳纳米管纤维导热系数测量及传热研究

Thermal characterization of carbon nanotube fibers based on steady-state electro-Raman-thermal technique

物理学报.2015, 64(12): 126501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.126501>

聚乙烯单链量子热运输的同位素效应*

吴宇¹⁾²⁾ 蔡绍洪^{1)3)†} 邓明森³⁾⁴⁾ 孙光宇²⁾ 刘文江¹⁾³⁾ 岑超²⁾

1) (贵州大学大数据与信息工程学院, 贵阳 550025)

2) (贵州师范学院物理与电子科学学院, 应用物理研究所, 贵阳 550018)

3) (贵州财经大学贵州省经济系统仿真重点实验室, 贵阳 550025)

4) (贵州师范学院贵州省纳米材料模拟与计算重点实验室, 贵阳 550018)

(2017年1月20日收到; 2017年3月27日收到修改稿)

高分子导热材料的有效调控受到了日益广泛的关注. 应用密度泛函理论 (DFT)、中央插入延展 (central insertion scheme, CIS) 方法及非平衡格林函数 (NEGF) 理论, 对包含 432 个原子、长 18.533 nm 的聚乙烯单链量子热运输的同位素效应进行了研究. 计算结果表明, 室温下长 100 nm 的纯 ^{12}C 聚乙烯单链的热导率理论上限高达 $314.1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; 对于 ^{12}C 聚乙烯单链, 其他条件一定时, ^{14}C 掺杂引起的热导同位素效应比 ^{13}C 更为显著; 室温下纯 ^{12}C 聚乙烯单链中 ^{14}C 掺杂原子百分数为 50% 时同位素效应最显著, 此时平均热导比未掺杂时下降了 51%. 这对探索聚乙烯材料热运输的同位素影响机理具有十分积极的意义.

关键词: 聚乙烯单链, 量子热运输, 平均热导, 同位素效应

PACS: 65.80.-g, 66.30.hk, 61.41.+e

DOI: 10.7498/aps.66.116501

1 引言

随着纳米电子技术的进步, 有机聚合物分子器件的制备与应用取得了极大的进展. 目前世界上最小的发光二极管已由聚噻吩分子链实现^[1], 而良好的导热能力是提高其性能的必要条件. 事实上, 聚噻吩链具有十分优异的导热性能及良好的热稳定性^[2], 已用于汽车表面散热材料中. 有机聚合物分子链的导热能力及其可调控性受到了越来越广泛的关注.

聚合物块体通常被视为绝热材料, 热导率约为 $0.1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[3]. 室温下, 聚乙烯块体的热导率约为 $0.35 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[4]; 用纳米孔模板浸润法制备的聚乙烯纳米线阵列的热导率可比聚乙烯块体提高一个数量级, 室温下约为 $2.2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[5]; 而有序化程度更高的超高分子量聚乙烯材料, 表

现出更好的导热特性, 如沿纤维方向弹性模量为 134 GPa 的高强度聚乙烯在 140 K 温度下的热导率可达 $50 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. 超高分子量聚乙烯与环氧树脂组成的复合材料在 140 K 温度下的热导率可达 $100 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 已用于高温超导线圈的传导冷却^[6]. 文献^[7]理论探讨了聚乙烯单链与碳纳米管复合后导热性能的提升, 这些都与聚乙烯单链的热运输性质紧密相关.

实验发现, 超拉伸后晶体化的聚乙烯纳米纤维的热导率甚至可高达 $104 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[4], 比聚乙烯块体材料的热导率提高了约 300 倍, 远高于铅、镍、铁等一般金属的热导率, 与黄铜 (含锌 30%) 的热导率 $108.9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 相当^[8]. 这说明聚乙烯单链本身的热导率相当高, 影响聚乙烯块体热导率的主要因素是各聚乙烯单链的有序程度、晶链长度、杂质含量、缺陷以及微观接触状态等.

实际测试过程中接触形变、杂质、缺陷等因素

* 国家自然科学基金 (批准号: 11264005)、贵州省科学技术基金 (批准号: 黔科合 J 字 [2012]2292 号)、贵州省教育厅自然科学研究项目 (批准号: 黔教合 KY 字 [2014]307, 黔教科 2008057, 2007036) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: caish@mail.gufe.edu.cn

的存在, 会使测量得到的聚乙烯单链的热导率偏低, 因而实验确定纯 ^{12}C 聚乙烯单链热导率的上限难以实现. 另外, 单一因素 (如同位素掺杂) 条件下实现聚乙烯单链热导率的测定十分困难. 事实上, 同位素效应是影响材料热输运性质不容忽视的因素. 将 1.1% (原子百分数) 的 ^{13}C 同位素杂质从金刚石晶体中去除后, 热导率提高了 35% [9]. 石墨烯的热输运性能呈典型的各向异性 [10], 且受边缘形状、缺陷、应变等影响 [11–13], 其热输运的同位素效应在理论 [14–16] 和实验方面都有了较为深入的研究. 实验表明, 室温附近高纯度的 ^{12}C 石墨烯带掺入 50% 的 ^{13}C 原子后, 热导率几乎减半 [17]. 因此, 认识纯 ^{12}C 聚乙烯单链导热能力的理论上限并讨论影响其热物理性能的同位素因素十分必要.

目前对聚乙烯单链导热性能的理论研究多数集中于分子动力学 (MD) 方法 [3,6,18,19], 这对减少计算量大有裨益, 但 MD 方法的计算结果高度依赖于势函数的选择. 用不同的势函数 (Tersoff 势和 AIREBO 势) 研究同一石墨烯体系的热导同位素效应, 在某些掺杂比例下, 得到的热导率甚至相差 14% [20]. 即使采用同一种势函数 (AIREBO 势) 对聚乙烯单链的热导率进行研究, 结果差异也可能很大. 室温下, Green-Kubo 方法结合模态分解方法得到 40 nm 长度以上的聚乙烯单链热导率超过 $100 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [3], 而非平衡分子动力学 (NEMD) 方法计算得到 160 nm 长的聚乙烯单链热导率仅为 $57 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [7]. 因此, 采用第一性原理计算及非平衡格林函数 (NEGF) 方法对聚乙烯单链的导热能力及其影响因素进行系统研究十分必要. 文献 [21] 用密度泛函理论 (density func-

tional theory, DFT) 和 NEGF 方法计算了纯 ^{12}C 聚乙烯单链的声子透射谱, 但正如该文献所分析的那样, 由于计算误差的存在, 声子振动的旋转对称性被破坏, 声子透射谱低频极限欠准确; 另外, 由于没有采取频率校正工作, 得到的声子振动频率整体偏高. 本文第 2 节采用的对称性保持和频率校正方法有效地克服了上述两个缺点. 文献 [22] 系统回顾和总结了分子动力学和第一性原理方法结合非平衡格林函数研究低维纳米材料量子热输运的成果. 通常情况下, 同位素效应包含一定的随机因素, 若计算体系原子数目太少则难以体现统计效应, 而直接对包含数百个原子的聚乙烯单链力常数张量进行第一性原理计算, 则工作量极大, 给精确研究导热性能及其同位素效应带来了巨大的困难.

本文采用密度泛函理论、中央插入延展 (central insertion scheme, CIS) 方法 [23,24]、非平衡格林函数 [25,26] 理论在第一性原理的基础上研究了聚乙烯单链热导的同位素效应. 第 2 节详细介绍了本文计算聚乙烯单链热导及其同位素效应的过程, 我们可以看到该方法有效克服了级联散射模型和标度理论只能处理低浓度同位素杂质声子散射的不足. 第 3 节详细讨论了分别掺杂 ^{13}C 与 ^{14}C 元素后聚乙烯单链热导的同位素效应.

2 计算模型与方法

同位素掺杂的聚乙烯单链如图 1 所示. 在我们的计算模型中, 散射区包含 72 个聚乙烯单胞, 共计 432 个原子, 散射区长度 $L = 18.533 \text{ nm}$, 左、右两端为半无限长聚乙烯单链热极.

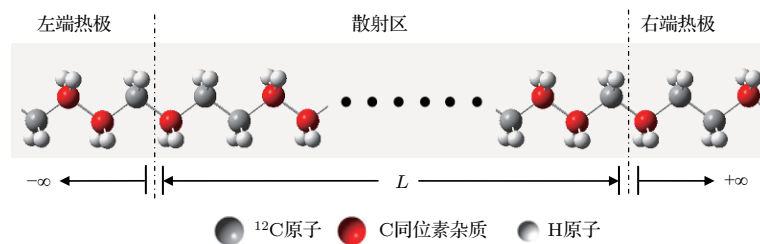


图 1 (网刊彩色) 聚乙烯单链随机同位素杂质构型示意图

Fig. 1. (color online) Illustration of a polyethylene chain which contains random isotope configurations.

由于研究的体系为纳米尺度, 声子平均自由程以内体系热导率与声子输运的长度成正比, 这与扩散运输的情况大相径庭, 此时的运输过程为弹性输

运, 体现出典型的量子输运特征, 通常用于描述扩散运输的傅里叶导热定律此时不再适用 [22,27–30]. 若忽略声子间相互作用与电、声子间相互作用, 且

考虑到同位素杂质随机分布的声子透射系数的统计平均效应, 平均热导率 K_{ph} 的 Landauer 公式为 [31,32]

$$K_{\text{ph}}(T) = \frac{\hbar^2}{2\pi k_{\text{B}} T^2} \int_0^\infty \omega^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_{\text{B}} T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_{\text{B}} T}\right) - 1\right]^2} \times \langle T_{\text{ph}}(\omega) \rangle d\omega, \quad (1)$$

式中 \hbar 为约化普朗克常数, k_{B} 为玻尔兹曼常数, ω 为声子频率, T 为体系的热力学温度, 声子透射系数 $T_{\text{ph}}(\omega)$ 计算公式为

$$T_{\text{ph}}(\omega) = \text{Tr}[\mathbf{\Pi}_{\text{L}}(\omega) G_{\text{C}}^{\text{r}}(\omega) \mathbf{\Pi}_{\text{R}}(\omega) G_{\text{C}}^{\text{a}}(\omega)], \quad (2)$$

式中 $G_{\text{C}}^{\text{r}}(\omega)$, $G_{\text{C}}^{\text{a}}(\omega)$ 分别为量子输运体系的滞后格林函数和超前格林函数, 描述声子通过中间散射区域的能力, $\mathbf{\Pi}_{\text{L}}(\omega)$, $\mathbf{\Pi}_{\text{R}}(\omega)$ 分别表示左、右热极的自能矩阵.

$$G_{\text{C}}^{\text{r}}(\omega) = [\omega^2 \mathbf{I} - \mathbf{D} - \mathbf{\Pi}_{\text{L}}(\omega) - \mathbf{\Pi}_{\text{R}}(\omega)]^{-1}, \quad (3)$$

式中 \mathbf{I} 为单位阵, \mathbf{D} 为散射区域的动力学矩阵, 定义为

$$D_{i\alpha, j\beta} = \frac{K_{i\alpha, j\beta}}{\sqrt{M_{i\alpha} M_{j\beta}}}, \quad (4)$$

式中 M 为原子质量, 力常数二阶张量 $K_{i\alpha, j\beta}$ 的定义为

$$K_{i\alpha, j\beta} = \left. \frac{\partial^2 E(R)}{\partial R_{i\alpha} \partial R_{j\beta}} \right|_{R=R_0} = \left. \frac{F_{j\beta}(Q_{i\alpha}) - F_{j\beta}(-Q_{i\alpha})}{2Q_{i\alpha}} \right|_{R=R_0}, \quad (5)$$

式中 i, j 为原子编号, $\alpha, \beta = \{x, y, z\}$ 表示空间的三个正交方向, E 为微观体系的总能量, $Q_{i\alpha}$ 为第 i 个原子 α 方向的小位移量, \mathbf{F} 为原子间的相互作用力, R 表示体系各原子的空间位形, $R_{i\alpha}$ 和 $R_{j\beta}$ 分别表示第 i 个原子的位置矢量在 α 方向上的投影和第 j 个原子的位置矢量在 β 方向的投影.

$$\mathbf{\Pi}_{\text{L}}(\omega) = \mathbf{D}_{\text{CL}} g_{\text{L}}(\omega) \mathbf{D}_{\text{LC}}, \quad (6)$$

$$\mathbf{\Pi}_{\text{R}}(\omega) = \mathbf{D}_{\text{CR}} g_{\text{R}}(\omega) \mathbf{D}_{\text{RC}}, \quad (7)$$

式中 \mathbf{D}_{CL} , \mathbf{D}_{LC} 与 \mathbf{D}_{CR} , \mathbf{D}_{RC} 分别为左、右热极与中间散射区域的耦合矩阵, 且 $\mathbf{D}_{\text{LC}} = \mathbf{D}_{\text{CL}}^{\text{T}}$, $\mathbf{D}_{\text{CR}} = \mathbf{D}_{\text{RC}}^{\text{T}}$. $g_{\text{L}}(\omega)$, $g_{\text{R}}(\omega)$ 分别是左、右热极的表面格林函数. 带宽函数 $\Gamma_{\text{L,R}} = -2\text{Im}\mathbf{\Pi}_{\text{L,R}}$ 由自能函数的虚部得到, 分别体现中间散射区域与左、右热极的耦合.

为了考虑同位素随机掺杂的平均效应, 我们对每一种特定的同位素掺杂比例, 选取 30 个随机同位素杂质构型, 逐一计算各随机构型下的透射系数 (100% 掺杂除外, 因为这实际就是纯聚乙烯单链, 透射系数和热导都不存在随机性, 此时平均热导与热导相同), 再取算术平均后得到该掺杂比例下的平均透射系数 $\langle T_{\text{ph}}(\omega) \rangle$ 以及平均热导 K_{ph} .

聚乙烯单链的优化和力常数张量的计算采用量子化学软件 Gaussian 09 [33]. DFT 计算选用杂化密度泛函 B3LYP 及 6-31G 基组, 优化后相继三个 C 原子构成的夹角为 113.466° , C—C 键长为 1.539 \AA ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$), C—H 键长为 1.101 \AA , 沿聚乙烯单链方向的晶格常数为 2.574 \AA , 与透射电子显微镜衍射图像测得的晶格常数 2.544 \AA 相当接近 [4]. 构建的超胞含 7 个单胞, 在周期性边界条件 (PBC) 下优化后得到体系能量最低的稳定几何结构, 并保证体系中各原子最大受力均小于 10^{-3} eV/\AA , 在此基础上, 计算体系的力常数张量, 并使最终获得的力常数张量保持原体系的物理对称性不发生改变 [34,35].

CIS 方法在高效计算大型准周期结构电子体系和量子输运中已经得到了广泛的验证和应用 [36–38]. 我们在获得超胞体系力常数张量的基础上, 通过 CIS 方法构造了 18.533 nm 聚乙烯单链体系的力常数张量, 极大地减小了计算量. 针对 DFT 用 B3LYP 杂化泛函和 6-31G 基组算出的振动频率通常比实验值偏高的情况, 对 CIS 方法得到的声子透射谱进行计算化学比较和基准数据库 (CC-CBDB) 的频率校正 [39]. 根据选用的泛函和基组, 校正因子取为 0.962, 则得到的声子透射谱以及热导值将和实验更加一致, 具有较高的准确性.

由于同位素杂质的出现, 声子在传播过程中会发生散射, 处理纳米体系声子与杂质散射时除了常见的级联散射模型之外 [40–42], 还有标度理论 [43,44]. 虽然这两种方法之间有些差异, 但二者都假定声子与各个同位素杂质的散射互相独立, 整个体系的散射可看作声子同各杂质单道散射的叠加. 这两种方法直观简便, 也能在一定程度上解释量子热输运的同位素效应, 但多道散射引起的关联效应被忽略 [41], 仅对于随机同位素杂质浓度较低 ($\leq 10\%$) 时才有比较准确的结果 [16,41].

为了克服该局限性, 我们在获得 18.533 nm 聚乙烯单链力常数张量的基础上, 直接随机抽样模拟

同位素杂质随机分布, 进而获得体系的动力学矩阵, 对聚乙烯单链在不同掺杂比例下的平均热导进行研究. 值得注意的是, 该方法完全从量子力学出发, 对声子与同位素杂质的散射条件不作任何限制, 将声子散射作为一个整体加以考虑, 理论上能较为准确完整地描述任意比例掺杂的热导同位素效应.

根据C原子的自然丰度, 先研究没有同位素杂质时纯净聚乙烯单链的热导, 即先考查以 ^{12}C 作为组分的纯净聚乙烯单链的热输运规律, 再研究分别单独掺入 ^{13}C , ^{14}C 杂质时热导的同位素效应.

3 结果与讨论

通过CIS方法将体系的力常数张量进行扩展, 极大地提高了计算效率, 从而可以在第一性原理精度上处理18.533 nm长聚乙烯单链的同位素掺杂声子散射问题. 这一计算量对DFT而言通常是难以直接实现的. 计算结果表明, 用CIS方法得到的18.533 nm长纯 ^{12}C 聚乙烯单链的声子透射谱, 和用密度泛函微扰理论(DFPT)方法计算的声子透射谱^[45]完全一致, 这印证了提出方法的正确性.

图2中纯 ^{12}C 聚乙烯单链声子透射谱呈典型的台阶特征, 量子化热导的基本单元为 $K_0 = \pi^2 k_B^2 T / (3h)$ (h 为普朗克常数)^[46], 由第一个量子化台阶特征可看出, 体系在低频极限时透射系数 $T_{\text{ph}} = 4$, 与一维无限长完好的纳米管或石墨烯带声子透射系数的理论低频极限一致, 这是由三个刚性平动自由度和一个绕一维轴线旋转的自由度决定的^[34]. 根据聚乙烯拉曼光谱的测定结果, CH_2 基团的不对称伸缩振动频率在振动体系中最高, 接近 3000 cm^{-1} , 与此相应, 图2中数据表明 CH_2 基团不对称伸缩振动频率约为 2925 cm^{-1} , 与拉曼光谱实验测定的 2882 cm^{-1} 基本一致^[47], 这也说明了频率校正工作的有效性. 掺入25%的 ^{13}C 同位素杂质后, 声子透射谱的台阶特征被严重破坏, 体现出杂质对声子的强烈散射, 各频段声子透射谱均出现了不同程度的削弱, 声子透射谱与横轴包围的面积明显变小, 声子透射能力显著下降.

为了考察各不同频率声子对热导的贡献, 将(1)式的被积函数在 $T = 500\text{ K}$ 条件下作无量纲化处理, 除以其在整个积分区间内的最大值, 得到不同频率声子对热导贡献的相对强度 $r(\omega)$. 现以

纯净 ^{12}C 聚乙烯单链的不同频率声子对热导的贡献为例, 从图3可以看出, 随着频率 ω 的增加, 如 $\omega > 1000\text{ cm}^{-1}$ 后, 声子对热导的贡献迅速减小, 高于 1500 cm^{-1} 的振动模式对热导几乎没有贡献. 由此可见, 低、中频段声子的透射能力对体系热导的贡献起决定作用, 而接近 3000 cm^{-1} 高频段声子对热导的贡献完全可以忽略不计.

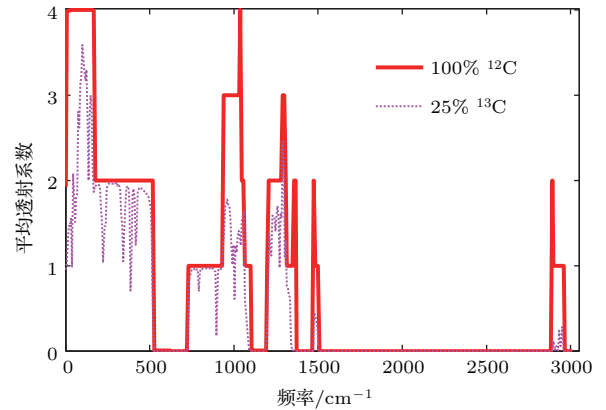


图2 100% ^{12}C 和25% ^{13}C 同位素掺杂的平均透射谱
Fig. 2. Average phonon transmission spectra of polyethylene chains with pure ^{12}C and with 25% ^{13}C isotope concentration.

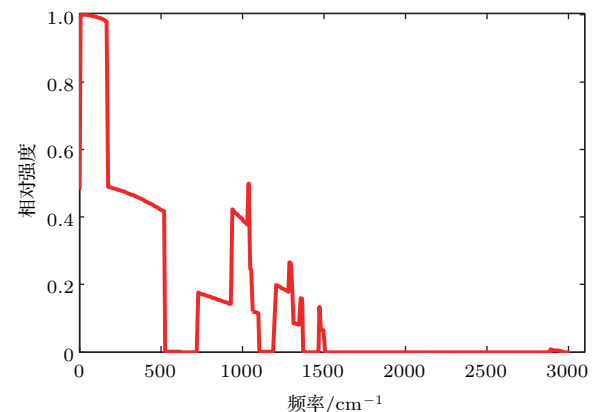


图3 $T = 500\text{ K}$ 时不同频率声子对热导贡献的相对强度
Fig. 3. The relative intensity of a phonon contributing to the thermal conductance at different frequencies at 500 K.

继续掺入50%的 ^{13}C 原子, 则声子透射谱与横轴包围的面积变得更小(图4). 再增加杂质浓度, 当聚乙烯单链中C原子全为 ^{13}C 时, 体系又重新成为纯净的聚乙烯单链, 此时透射谱重新恢复台阶化特征. 这恰好说明了同位素杂质概念的相对性, 如在纯 ^{12}C 聚乙烯单链中掺杂25%的 ^{13}C , 与纯 ^{13}C 聚乙烯单链中掺杂75%的 ^{12}C 是完全等价的, 低掺杂与高掺杂浓度的概念也完全是相对的, 故而标度

理论的观点存在局限. 该透射谱形状与纯净¹²C聚乙烯的透射谱非常相似, 只是整个谱向低频方向略微移动, 这是由体系力常数张量保持不变, 仅C原子量增加, 各声子振动频率稍稍降低引起的.

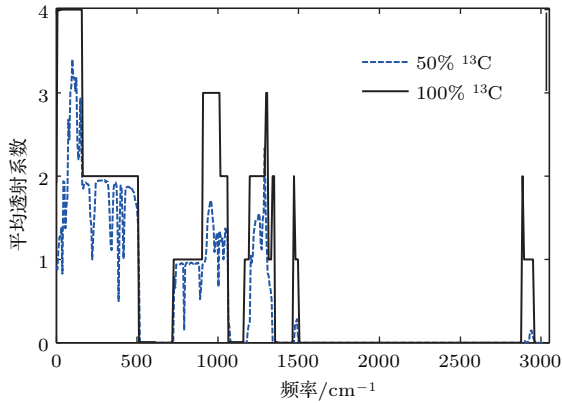


图4 50% ¹³C 同位素掺杂和100% ¹³C 的平均透射谱
Fig. 4. Average phonon transmission spectra of polyethylene chains with ¹³C isotope concentrations of 50% and 100%.

从图5可以看出, 随着体系温度的升高, 越来越多的声子振动模式被激发出来, 体系的平均热导随温度升高而单调增加, 但是增长率逐渐减小. 相同温度下, 对于纯¹²C聚乙烯单链, 随着¹³C掺杂浓度的逐渐增高, 体系的平均热导先变小, 后变大, 其中100% ¹²C与100% ¹³C的一对曲线、16.7% ¹²C与83.3% ¹³C的一对曲线十分接近, 而25% ¹²C与75% ¹³C的一对曲线几乎重合. 纯¹²C聚乙烯单链的热导只比纯¹³C聚乙烯单链略大. 相同温度下, 聚乙烯单链中¹²C, ¹³C各占50%时, 平均热导达到最小值.

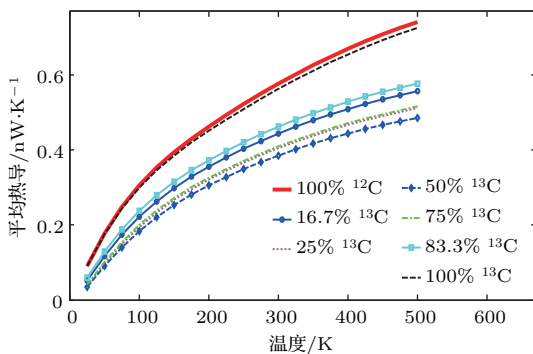


图5 (网刊彩色) 聚乙烯单链中各种同位素掺杂比例下的平均热导温度曲线
Fig. 5. (color online) Average thermal conductance versus temperature for polyethylene chains with different isotope compositions.

从图6可以看出, 在弹性输运条件下, 温度为300 K时, 纯¹²C聚乙烯单链的热导 $K_{ph} = 0.577 \text{ nW}\cdot\text{K}^{-1}$, 且不随链长改变, 在声子平均自由程内热导率 σ 与散射区长度 L 成正比, $\sigma = K_{ph}L/A$ [32], 其中 A 为聚乙烯单链的横截面积. 室温下石墨烯的声子平均自由程约为775 nm [48], 本文与文献[21]的观点一致, 即纯净的聚乙烯单链和石墨烯一样具有可观的弹性输运长度, 室温下声子平均自由程大于100 nm. 若取 $L = 100 \text{ nm}$, 根据聚乙烯晶体材料的测定结果 [49], 可得聚乙烯单链的横截面积 $A = 18.37 \text{ \AA}^2$. 从而得到室温下100 nm长的纯¹²C聚乙烯单链的热导率为 $314.1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. 由于计算过程中没有考虑聚乙烯单链中实际存在的缺陷、形变, 以及声子间相互作用等因素引起的声子散射, 因而该结果为100 nm长纯¹²C聚乙烯单链热导率的理论上限, 与文献[21]的结果 $310 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 基本一致.

室温下, 100 nm长纯¹²C聚乙烯单链的热导率约为聚乙烯块体热导率的100倍, 与金的热导率 $317 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [8] 相近. 这说明聚乙烯材料的有序和晶体化使其导热能力呈现了质的飞跃, 在有机高热导材料开发领域, 聚乙烯将有广阔的前景.

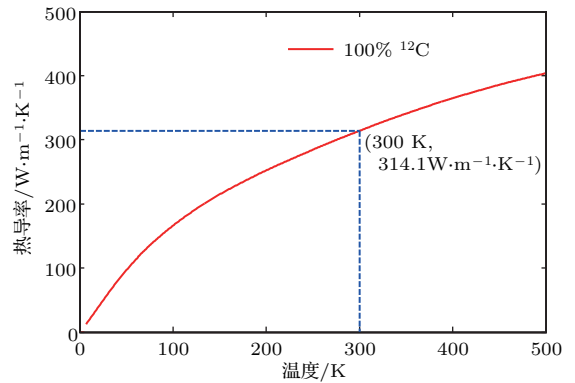


图6 $T = 300 \text{ K}$ 时100 nm纯¹²C聚乙烯单链的热导率
Fig. 6. Thermal conductivity of pure ¹²C polyethylene chain with a length of 100 nm at 300 K.

室温300 K条件下, ¹²C聚乙烯单链依次提高¹³C或¹⁴C的掺杂浓度时, 体系的平均热导先变小, 后变大, 最后与初始平均热导相近, 如图7所示. 该变化趋势与石墨烯带及硅纳米线热输运的同位素效应规律相似 [17,50,51]. 从图中可以看出, 相同掺杂比例下, ¹⁴C元素热导的同位素效应比¹³C元素更为显著. 聚乙烯单链¹²C, ¹³C热导的同位素效应在等比例掺杂时最为突出, 平均热导比纯净的¹²C聚

乙烯单链降低了33%; 同样, 聚乙烯单链 ^{12}C , ^{14}C 热导的同位素效应也在等比例掺杂时最为突出, 平均热导比未掺杂时降低了51%. 由此可见, 其他条件一定时, 聚乙烯单链同位素效应在等比例随机掺杂时声子散射最强烈, 此时单、多道散射并存, 呈现整体散射行为, 体系的平均热导出现最小值.

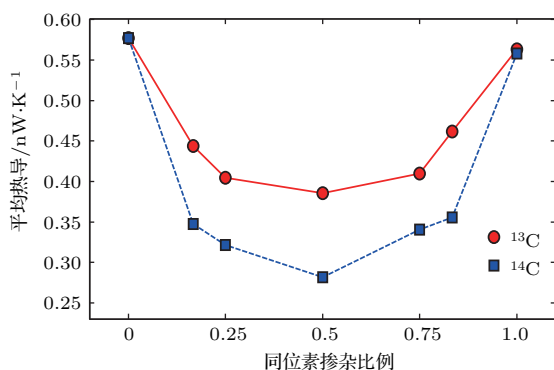


图7 $T = 300\text{ K}$ 时 ^{12}C 聚乙烯单链分别掺入不同比例 ^{13}C , ^{14}C 杂质的平均热导

Fig. 7. Average thermal conductance of isotope-doped polyethylene chains with various ^{13}C and ^{14}C ratios at 300 K.

聚乙烯热导的同位素效应可作为热导调节的一种实现方式. 从传热角度考虑, 可通过降低同位素杂质含量的方法, 提高聚乙烯的热导率, 这对设计聚乙烯高热导材料、有机太阳能电池之类的纳米电子器件颇为重要.

4 结 论

我们应用DFT, CIS和NEGF方法计算了室温下100 nm长纯 ^{12}C 聚乙烯单链的热导率的理论上限, 并在第一性原理精度上对聚乙烯单链在各同位素掺杂比例下, 声子单、多道散射共存的一般情形进行了研究, 克服了级联散射模型和标度理论只能处理低掺杂浓度($\leq 10\%$)的不足. 计算发现, 对于纯 ^{12}C 聚乙烯单链体系, ^{13}C 或 ^{14}C 杂质引起的热导同位素效应都在掺杂原子百分数为50%时最为显著. 这为认知聚乙烯材料导热性能的同位素影响提供了理论依据.

感谢中国人民大学物理系2011年暑期举办的量子输运理论和纳米电子学模拟国际研讨会暨第一届量子输运模拟讲习班, 以及那个炎夏挥汗付出的各位老师、同学, 特别是

不辞万里辛劳专程赶来的郭鸿老师, 朱煜、胡亦斌博士. 另外, 感谢南京师范大学赵玄机博士的深度讨论和大力帮助.

参考文献

- [1] Reecht G, Scheurer F, Speisser V, Dappe Y J, Mathevet F, Schull G 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 047403
- [2] Singh V, Bougher T L, Weathers A, Singh V, Bougher T, Weathers A, Cai Y, Bi K, Pettes M T, McMenamin S A, Lv W, Resler D P, Gattuso T R, Altman D H, Sandhage K H, Shi L, Henry A, Cola B A 2014 *Nature Nanotech.* **9** 384
- [3] Henry A, Chen G 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 235502
- [4] Shen S, Henry A, Tong J, Zheng R T, Chen G 2010 *Nature Nanotech.* **10** 1038
- [5] Cao B Y, Dong R Y, Kong J, Chen H, Xu Y, Rong Q L, Cai A 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 046501 (in Chinese) [曹炳阳, 董若宇, 孔杰, 陈恒, 徐雁, 容启亮, 蔡岸 2012 物理学报 **61** 046501]
- [6] Yamanaka A, Takao T 2011 *ISRN Mater. Sci.* **10** 5402
- [7] Liao Q W, Liu Z C, Liu W, Deng C C, Yang N 2015 *Sci. Rep.* **5** 16543
- [8] Stocker H 2004 *Physics Manual* (Beijing: Peking University Press) p700 (in Chinese) [斯托克 2004 物理手册 (北京: 北京大学出版社) 第700页]
- [9] Onn D G, Witek A, Qiu Y Z, Anthony T R, Banholzer W F 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 2806
- [10] Xu Y, Chen X B, Gu B L, Duan W H 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 233116
- [11] Xie Z X, Tang L M, Pan C N, Li K M, Chen K Q, Duan W H 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 073105
- [12] Xie Z X, Chen K Q, Duan W H 2011 *Phys. Condens. Matter.* **23** 315302
- [13] Si C, Liu Z, Duan W H, Liu F 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 196802
- [14] Tan Z W, Wang J S, Chee K G 2011 *Nano Lett.* **11** 214
- [15] Zhang H J, Lee G, Fonseca A F, Borders T L, Cho K 2010 *J. Nanomater.* **7** 537657
- [16] Sevinçli H, Sevik C, Çain T, Cunibert G 2013 *Nature. Sci. Rep.* **3** 1228
- [17] Chen S S, Wu Q Z, Mishra C, Kang J Y, Zhang H J, Cho K, Cai W W, Balandin A A, Ruoff R S 2012 *Nature Mater.* **10** 1038
- [18] Henry A, Chen G 2009 *Phys. Rev. B* **79** 144305
- [19] Hu G J, Cao B Y, Li Y W 2014 *Chin. Phys. Lett.* **31** 086501
- [20] Li X Q, Chen J, Yu C X, Zhang G 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 013111
- [21] Jiang J W, Zhao J H, Zhou K, Rabczuk T 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 124304
- [22] Chen X B, Duan W H 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 186302 (in Chinese) [陈晓彬, 段文晖 2015 物理学报 **64** 186302]
- [23] Gao B, Jiang J, Liu K, Wu Z Y, Lu W, Luo Y 2007 *J. Comput. Chem.* **29** 434
- [24] Jiang J, Liu K, Lu W, Luo Y 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 214711
- [25] Taylor J, Guo H, Wang J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 245407

- [26] Wang J S, Wang J, Lü J T 2008 *Eur. Phys. J. B* **62** 381
- [27] Hou Q W, Cao B Y, Guo Z Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7809 (in Chinese) [侯泉文, 曹炳阳, 过增元 2009 物理学报 **58** 7809]
- [28] Hua Y C, Dong Y, Cao B Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 244401 (in Chinese) [华钰超, 董源, 曹炳阳 2013 物理学报 **62** 244401]
- [29] Jia X F, Du L, Tang D H, Wang T L, Chen W H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 127202 (in Chinese) [贾晓菲, 杜磊, 唐冬和, 王婷岚, 陈文豪 2012 物理学报 **61** 127202]
- [30] Gu Y F, Wu X L, Wu H Z 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 248104 (in Chinese) [顾云凤, 吴晓莉, 吴宏章 2016 物理学报 **65** 248104]
- [31] Yamamoto T, Watanabe S, Watanabe K 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 075502
- [32] Mingo N, Yang L 2003 *Phys. Rev. B* **68** 245406
- [33] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al.* 2009 *Gaussian 09 Revision A.02*, Gaussian, Inc., Wallingford CT
- [34] Mingo N, Stewart D A, Broido D A, Srivastava D 2008 *Phys. Rev. B* **77** 033418
- [35] Nikolić B K, Saha K K, Markussen T, Thygesen K S 2012 *J. Comput. Electron.* **11** 78
- [36] Hu W P, Jiang J, Nakashima H, Luo Y, Kashimura Y, Chen K Q, Shuai Z, Furukawa K, Lu W, Liu Y Q, Zhu D B, Torimitsu K 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 027801
- [37] Jiang J, Gao B, Han T T, Fu Y 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 092110
- [38] Jiang J, Sun L, Gao B, Wu Z Y, Lu W, Yang J L, Luo Y 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 094303
- [39] NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database <http://cccbdb.nist.gov/vibscale-just.asp>
- [40] Datta S, Cahay M, McLennan M 1987 *Phys. Rev. B* **36** 5655
- [41] Savic I, Mingo N, Stewart D A 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 165502
- [42] Stewart D A, Savic I, Mingo N 2009 *Nano Lett.* **9** 81
- [43] Markussen T, Jauho A P, Brandbyge M 2009 *Phys. Rev. B* **79** 035415
- [44] Markussen T, Rurali R, Jauho A P, Brandbyge M 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 076803
- [45] Calzolari A, Jayasekera T, Kim K W, Nardelli M B 2012 *J. Phys. Condens. Matter* **24** 492204
- [46] Yamamoto T, Watanabe K 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 255503
- [47] Zavgorodnev Y V, Chvalun S N, Nikolaeva G Y, Sagitova E A, Pashinin P, Gordeyev S A, Prokhorov K A 2015 *J. Phys. Conf. Ser.* **594** 012010
- [48] Ghosh S, Calizo I, Teweldebrhan D, Pokatilov E P, Nika D L, Balandin A A, Bao W, Miao F, Lau C N 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 151911
- [49] Smith P, Chanzy H D, Rotzinger B P 1987 *J. Mater. Sci.* **22** 523
- [50] Jiang J W, Lan J H, Wang J S, Li B W 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 054314
- [51] Yang N, Zhang G, Li B W 2008 *Nano Lett.* **8** 276

Isotope effect on quantum thermal transport in a polyethylene chain*

Wu Yu¹⁾²⁾ Cai Shao-Hong^{1)3)†} Deng Ming-Sen³⁾⁴⁾ Sun Guang-Yu²⁾
Liu Wen-Jiang¹⁾³⁾ Cen Chao²⁾

1) (College of Big Data and Information Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

2) (School of Physics and Electronic Science, Institute of Applied Physics, Guizhou Normal University, Guiyang 550018, China)

3) (Guizhou Provincial Key Laboratory of Economic System Simulation, Guizhou University of Finance and Economics, Guiyang 550025, China)

4) (Guizhou Provincial Key Laboratory of Computational Nano-Material Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550018, China)

(Received 20 January 2017; revised manuscript received 27 March 2017)

Abstract

Effective control of thermal conductive property of polymeric materials is now attracting more and more attention from both the theoretical and the experimental aspects. Bulk polyethylene is regarded as a thermal insulator because its thermal conductivity is typically on the order of $0.35 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. However, recent studies demonstrate that a polyethylene chain has an extremely high thermal conductivity and the reported thermal conductivity of ultra-drawn polyethylene nanofibers is as high as $104 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, about 300 times higher than that of bulk polyethylene. In order to cast off this dilemma, several simulation methods are used to detect the unusually high thermal conductivity of a polyethylene chain. Molecular dynamics (MD) simulation results are highly sensitive to the choice of empirical potential or simulation method. Even using the same potential (AIREBO potential), the obtained thermal conductivity of a polyethylene chain is different. By combining the Green-Kubo method with a modal decomposition approach, equilibrium molecular dynamics (EMD) indicates that the thermal conductivity is able to exceed $100 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ while the polyethylene chain is longer than 40 nm at room temperature. Compared with the simulation result obtained by equilibrium molecular dynamics, the simulation result provided by using the non-equilibrium molecular dynamics (NEMD) method is only $57 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ for a 160-nm-long polyethylene chain at room temperature. We use the first-principles method to calculate the force constant tensor, and the characteristics of quantum thermal transport in a polyethylene chain can be revealed. In our algorithm, several shortcomings of molecular dynamics, i.e., different potential functions or simulation methods may lead to obviously different results for the same quantum thermal transport system, are overcome. Based on the density functional theory (DFT), the central insertion scheme (CIS) combined with nonequilibrium Green's function (NEGF) is used to evaluate the isotope effect on quantum thermal transport in a polyethylene chain, which includes 432 atoms in scattering region and has a length of 18.533 nm. It is found that the upper limit of thermal conductivity of a 100-nm-long pure ^{12}C polyethylene chain reaches a high value of $314.1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ at room temperature. Moreover, for the case of a pure polyethylene chain of ^{12}C , with other conditions unchanged, the reduction of average thermal conductance caused by ^{14}C impurity is more remarkable than that by ^{13}C . The most outstanding isotope effect on quantum thermal transport can be detected in the polyethylene chain. When the doping concentration of ^{14}C in ^{12}C is 50% at room temperature, the average thermal conductance will be reduced by 51%. It is of great significance for studying the mechanism of isotope effect on thermal transport in polyethylene.

Keywords: polyethylene chains, quantum thermal transport, average thermal conductance, isotope effect

PACS: 65.80.-g, 66.30.hk, 61.41.+e

DOI: 10.7498/aps.66.116501

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11264005), the Foundation of Science and Technology of Guizhou Province, China (Grant No. J[2012]2292), and the Natural Science Foundation of the Education Department of Guizhou Province, China (Grant Nos. [2014]307, 2008057, 2007036).

† Corresponding author. E-mail: caish@mail.gufe.edu.cn