

专题: 热传导及其相关交叉领域研究

热传导及其相关交叉领域研究编者按

DOI: [10.7498/aps.73.030101](https://doi.org/10.7498/aps.73.030101)

从燧人氏钻木取火开始, 人类文明的发展就和“热能”息息相关, 对热现象的认识贯穿整个人类社会发展的历程. 全球约 60% 的能源都以废热的形式白白浪费. 热物理的进展对于我国最近强调的“碳达峰、碳中和”至关重要. 我国力争于 2030 年前二氧化碳排放达到峰值, 2060 年前实现碳中和. 而在利用的和废弃的能源中, 占比最大的都是热能. 关于热能的研究涉及材料、电子器件、生物、能源等诸多学科, 纳米工程的引入为热物理的进展注入了新的活力. 微纳米电子器件、电池中的过热问题会直接影响其性能和使用寿命, 成为 5G、量子计算、芯片、电动汽车等国家战略技术领域目前的研究热点. 人类对于纳米尺度和跨尺度中热物理的认知还是远远不够的. 因此, 物理、工程、材料、电子等多学科的交叉研究将在上述新兴领域大有用武之地.

鉴于热传导问题研究的挑战性与紧迫性, 受编辑部委托特组织本专题, 报道热传导领域最新进展和前沿态势. 陈亮、冯芒老师综述了基于离子阱中离子晶体的热传导的研究进展, 包括一维、二维和三维模型中温度分布和稳态热流的计算方法, 还讨论了无序度对离子晶体热导性的影响; 鲍华老师回顾了金属导热研究的历史, 并对最近十几年来金属导热的研究进行了总结, 特别是对基于第一原理电子-声子耦合模式分析的金属导热机理的研究进行了综述; 唐桂华老师基于宏观热流调控的思想, 提出了非封闭式热斗篷, 并用于高超声速飞行器头锥热防护. 希望本专题对读者了解此前沿领域有所帮助, 为热传导及其相关交叉领域领域的学术交流做一点贡献.

(客座编辑: 李保文 南方科技大学; 唐桂华 西安交通大学; 杨诺 华中科技大学)

SPECIAL TOPIC—Heat conduction and its related interdisciplinary areas

Preface to the special topic: Heat conduction and its related interdisciplinary areas

DOI: [10.7498/aps.73.030101](https://doi.org/10.7498/aps.73.030101)

专题: 热传导及其相关交叉领域研究

基于离子阱中离子晶体的热传导的研究进展*

李冀¹⁾ 陈亮^{2)†} 冯芒^{1)2)‡}

1) (广州工业技术研究院, 广州 511458)

2) (中国科学院精密测量科学与技术创新研究院, 武汉 430071)

(2023 年 10 月 28 日收到; 2023 年 11 月 23 日收到修改稿)

热传导现象是物理学中最重要的研究课题之一, 特别是近年来, 随着对单分子器件研究的不断深入, 人们越来越关注低维(一维和二维)微观系统的热传导问题. 离子阱中的离子晶体处于真空环境中, 没有与外部环境进行能量交换, 其晶体结构和温度可以通过电场和光场精确操控, 为研究低维晶体在经典或量子状态下的热传导提供了理想的实验平台. 本文综述了近年来离子晶体中热传导的理论研究, 包括一维、二维和三维模型中温度分布和稳态热流的计算方法, 以及在不同维度离子晶体构型下热流与温度分布的特性. 此外, 还讨论了无序度对离子晶体热导性的影响.

关键词: 离子阱, 离子晶体, 热传导, 结构相变**PACS:** 37.10.Ty, 05.60.-k, 05.70.Fh**DOI:** 10.7498/aps.73.20231719

1 引言

热传导是物理学中的一个基本现象, 它描述了当物质受到加热或冷却时, 热量在物质内部以及物质之间传递的机制. 对热传导的研究有助于深入了解宏观现象和微观动力学之间的联系. 例如, 一维模型中的热传导作为一个典型的研究对象, 可以帮助我们理解热量传输过程中的非线性和混沌等复杂现象^[1]. 对热传导的深入研究可以揭示热量传输的内在机理和数学模型, 为实际应用提供理论依据和指导.

在经典系统中, 热传导遵循傅里叶定律, 该定律阐述了热流密度与空间中温度场之间的相互关系. 假设在三维空间中存在一个宏观系统, 在某一特定时刻 t , 系统空间的温度分布可用 $T(\mathbf{q}, t)$ 来描述. 其中, 向量 $\mathbf{q}(x, y, z)$ 表示系统内的某个空间位

置, x, y 和 z 分别表示三维坐标轴上的坐标. 根据傅里叶定律, 在此情况下, 热流密度 $\mathbf{J}(\mathbf{q}, t)$ 可以表示为^[2]

$$\mathbf{J}(\mathbf{q}, t) = -\kappa \nabla T(\mathbf{q}, t), \quad (1)$$

其中 κ 为系统的导热系数. 为了理解温度场在时间维度上的变化规律, 这里定义系统在三维空间内的能量分布为 $u(\mathbf{q}, t)$. 将方程 (1) 代入连续性方程 $\partial u / \partial t + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0$ ^[3] 得

$$\frac{\partial T(\mathbf{q}, t)}{\partial t} = \frac{\nabla \cdot [\kappa \nabla T(\mathbf{q}, t)]}{c}, \quad (2)$$

其中 $c = \partial u / \partial T$ 是系统的比热容. 方程 (2) 也被称为热扩散方程, 它描述了宏观系统中能量转移的规律. 傅里叶定律是从大量宏观系统实验中总结出的经验定律, 其基本假设是系统中的粒子在进行热量交换时主要依靠的输运过程是扩散. 也就是说, 粒子通过与周围粒子的随机碰撞来进行能量的交换. 从声子的角度来看, 这可以理解为数量多的声子向

* 国家自然科学基金 (批准号: U21A20434)、广州市重点实验室 (批准号: 202201000010) 和广州市科技计划 (批准号: 202201011727) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liangchen@wipm.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: mangfeng@wipm.ac.cn

数量少的声子的方向扩散. 然而, 当系统的尺寸和维度减小到一定程度后, 粒子之间的热交换过程可能不再符合扩散输运的规律. 例如, 热交换过程可能会变为弹道输运^[4], 此时粒子在进行能量交换时没有发生碰撞, 并且可以忽略声子之间的相互作用. 在这种情况下, 热传导不再符合傅里叶定律.

为了深入了解低维系统中热传导的特性, 科学家们针对两种简单模型进行了研究. 其中一种模型是谐波晶体, 另一种则是 FPU (Fermi-Pasta-Ulam) 晶体. 在这两种模型中, 假定晶体包含有限颗粒, 并且晶体两端与两个不同温度且温度恒定的热库相接触. 这些粒子在空间中以固定点为中心进行简谐振动, 同时它们仅仅与相邻的粒子进行相互作用. 当两个粒子之间的相互作用势表示为 $U(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_l) = \frac{1}{2}(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_l)^2 + \frac{\beta}{4}(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_l)^4$ 时, 其为 FPU 晶体, 其中 β 为非谐参数; i, l 表示两个粒子的编号; $\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_l$ 表示粒子在空间上的位置. 而当 $U(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_l) = \frac{1}{2}(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_l)^2$ 时, 称为谐波晶体. 综述文献^[3,5] 详尽地介绍了相关研究, 展示了当前的研究现状和未来的发展趋势. 人们通常以系统的稳态热流 $J \sim N^a$ 作为评判热传导特性的重要标准. 其中, N 代表模型中的粒子数, 而 a 是一个常数. 在傅里叶定律的适用范围内, 系统的热流应满足 $a = -1$ ^[6,7]. 对于这两种晶体, 当系统处于三维状态时, 其稳态热流遵循傅里叶定律. 然而, 当系统维度降低至二维或一维时, 参数 a 不再等于 1, 这表明热传导特性发生了变化. 对于一维谐波晶体, 当系统处于有序状态, 即所有粒子的质量或粒子之间相互作用力等参数均相同时, 其稳态热流与系统大小 N 无关, 此时 $a = 0$ ^[4,8]. 给系统中的粒子的质量引入无序因素后, 例如系统中粒子质量并不全相等, a 的值可能为 $-3/2$ ^[9,10] 或者为 $-1/2$ ^[11,12]. 针对 FPU 晶体, 人们发现了一个有趣的特性: 当 FPU 晶体的温度低于某个阈值时, 其热传导特性会与谐波晶体极为相似^[13].

离子晶体是由囚禁在离子阱中的多个离子组成的晶体, 本综述主要探讨离子晶体中的热传导特性. 这类晶体因其独特的性质而备受关注: 在真空中, 囚禁的离子晶体与外部环境没有能量交换, 其晶体结构和温度可以通过电场和光场进行精确操控^[14-16]. 这为研究低维晶体在经典或量子状态下的热传导提供了理想的实验平台. 在离子晶体

中, 离子之间的距离相对于其他晶体材料要大得多, 这使得离子间的相互作用主要是库仑力. 这种情况下, 离子会与晶体中所有其他离子进行能量交换. 通过调节系统的参数, 可以使离子晶体呈现出不同维度的构型, 例如直线构型 (一维)、之字构型 (二维) 或螺旋构型 (三维)^[17], 这些不同维度构型的离子晶体为研究热传导提供了丰富的模型.

本综述的结构安排如下: 第 2 节详细阐述热传导研究中常用的一些基本原理和方法; 第 3 节分别采用一维、二维和三维模型来计算离子晶体中的热传导, 并展示离子晶体的结构相变与温度分布以及与热流的关系; 第 4 节在三维离子晶体热传导模型中加入无序度的情况下, 探讨离子晶体中热传导的特殊表现和规律; 第 5 节介绍一些离子晶体中与热传导相关的实验, 并总结目前在离子晶体中对热传导研究的主要成果.

2 离子晶体热传导模型

本文的研究对象是两端与不同温度的热库接触的离子晶体模型, 期望获得该系统在稳态情况下的热流密度以及温度分布. 离子晶体中的热传导研究通常借助郎之万方程来描述系统中每个离子的运动. 此方程原用于描述布朗运动, 其中摩擦力和随机噪声项在热传导情境中可对应于热库对离子的作用, 可以证明, 此系统的稳态是唯一的^[18]. 通过对稳态下离子晶体的深入分析, 可以得到热流密度、温度分布等关键信息.

该模型涉及两类离子, 其中一类离子与热库接触, 而另一类离子则不与热库接触. 为了计算模型的稳态, 有两种常用的方法可供选择: RLL (Rieder Lebowitz Lieb) 法和 LEGF (Langevin equations and Green's function) 法. RLL 法是由 Rieder, Lebowitz 和 Lieb 三人首次提出的^[4], LEGF 法是由 Ford, Kac 和 Mazur 三人首次提出^[19], 并且在后续工作^[2,20-23] 中得到了发展. 这两种方法的主要区别在于如何处理这两类离子. LEGF 法通过哈密顿量进行区分, 将总哈密顿量分别按照这两类离子写出各自独立的哈密顿量. 相对而言, RLL 法是在运动方程的层面对两者进行区分, 即根据不同的离子采用不同的运动方程.

下面基于 RLL 方法介绍一些基本原理. 首先定义模型中离子的数量为 N , 离子的质量为 m , 那

么离子晶体的哈密顿量可以写为

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{q}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{l \neq i}^N U(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_l), \quad (3)$$

其中 $\mathbf{p}_i$ 表示第 i 个离子的动量, $V(\mathbf{q}_i)$ 表示离子在阱势场中的势能, 而 $U(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_l)$ 则表示离子 i 与离子 l 之间的相互作用势能. 此时, 可以将离子受到的来自阱势场和其他离子的力表示为 $\mathbf{f}_i = -\partial H / \partial \mathbf{q}_i$. 假设第 1 个离子与高温热库 L 接触, 第 N 个离子与低温热库 R 相接触. 那么系统的运动方程为

$$\frac{\partial \mathbf{p}_i}{\partial t} = \begin{cases} \mathbf{f}_i - \frac{\gamma_L \mathbf{p}_i}{m} + \boldsymbol{\eta}_L(t), & i = 1, \\ \mathbf{f}_i, & i = 2, 3, \dots, N-1, \\ \mathbf{f}_i - \frac{\gamma_R \mathbf{p}_i}{m} + \boldsymbol{\eta}_R(t), & i = N, \end{cases} \quad (4)$$

其中, $\gamma_{L,R}$ 表示热库 L 或 R 对离子的摩擦系数, $\boldsymbol{\eta}_{L,R}(t)$ 表示热库 L 或 R 对离子的随机力. 接下来, 需要用离散形式定义热流, 首先定义由第 i 个离子流向第 l 个离子的瞬态的热流密度为 $j_{i \rightarrow l}$, 其内涵是第 i 个离子向第 l 个离子做功的功率, 即:

$$j_{i \rightarrow l} = \frac{\partial U(\mathbf{q}_l - \mathbf{q}_i)}{\partial \mathbf{q}_i} \frac{\mathbf{p}_i + \mathbf{p}_l}{2m}. \quad (5)$$

定义热库 L, R 对第 1, N 个离子的作用力为 $\mathbf{f}_L, \mathbf{f}_R$, 那么热库流向离子的热流可以表示为

$$j_L = \mathbf{f}_L \frac{\mathbf{p}_1}{m}, \quad j_R = \mathbf{f}_R \frac{\mathbf{p}_N}{m},$$

为了利用连续性方程, 定义第 i 个离子上的能量密度为 [3,24]

$$\varepsilon(\mathbf{q}_i) = \frac{p_i^2}{2m} + V(\mathbf{q}_i) + \frac{1}{2} \sum_{l \neq i}^N U(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_l), \quad (6)$$

于是, 连续性方程的离散形式可以表示为 [3,24]

$$\frac{\partial \varepsilon(\mathbf{q}_i)}{\partial t} = \begin{cases} \sum_{l \neq i}^N j_{i \rightarrow l} + j_L, & i = 1, \\ \sum_{l \neq i}^N j_{i \rightarrow l}, & i = 2, 3, \dots, N-1, \\ \sum_{l \neq i}^N j_{i \rightarrow l} + j_R, & i = N. \end{cases} \quad (7)$$

当处于稳态的时候离子晶体的热流不再变化, 即 $\partial \varepsilon(\mathbf{q}_i) / \partial t = 0$, 使用 $\langle \dots \rangle$ 表示物理量的平均值, 可得

$$\begin{cases} \sum_{l \neq i}^N \langle j_{i \rightarrow l} \rangle + \langle j_L \rangle = 0, & i = 1, \\ \sum_{l \neq i}^N \langle j_{i \rightarrow l} \rangle = 0, & i = 2, 3, \dots, N-1, \\ \sum_{l \neq i}^N \langle j_{i \rightarrow l} \rangle + \langle j_R \rangle = 0, & i = N. \end{cases} \quad (8)$$

此时的总热流就是离子晶体与热库之间的热流, 使用 $\langle \mathbf{J} \rangle$ 代表系统稳态下的总热流, 可得

$$\langle \mathbf{J} \rangle = \langle j_L \rangle = -\langle j_R \rangle = \sum_{l \neq 1}^N \langle j_{1 \rightarrow l} \rangle = -\sum_{l \neq N}^N \langle j_{N \rightarrow l} \rangle. \quad (9)$$

根据温度与能量的关系 $E = \frac{3}{2} k_B T$, 稳态下离子晶体的温度分布的离散形式可以表示为

$$T_i = \frac{1}{2mk_B} \langle p_i^2 \rangle. \quad (10)$$

3 离子晶体中的热传导

离子阱系统中, 产生与离子晶体接触的热库有两种方式. 离子晶体被离子阱势场囚禁在真空中, 其与外界交换能量的方式通常有两种: 离子阱势场的作用和激光的作用. 在与离子阱势场的作用中, 通过调整阱势场的频率、幅度以及离子在势场中的位置, 可以对离子晶体产生不同程度的加热作用. 在与激光的相互作用中, 通过调整激光的功率和频率, 可以对离子晶体产生不同程度的加热和冷却效果. 因此, 在实验中可以通过这两种方式在离子晶体的两边产生不同温度的热库: 1) 改变离子晶体两端最边缘的若干个离子所处的囚禁势场, 这样会使这两类离子受到来自阱的不同的加热作用, 此时的囚禁势场相当于两个不同温度的热库; 2) 让两端最边缘的若干个离子分别受到两束不同参数的激光照射, 此时激光就能被视作一个等效的热库. 因为使用激光产生热库的方案更容易实现, 在接下来的章节中, 讨论的模型都以激光作为热库. 本节将详细介绍并探讨文献 [25–28] 针对不同维度模型中的离子晶体热流的研究成果.

3.1 一维模型

考虑一维模型, N 个离子沿 x 轴线性排列, 由于离子阱势场的限制, 每个离子均以固定位置为

中心做简谐振动, 用 ω_x 表示离子的宏运动频率. 设 x_i^0 表示第 i 个离子简谐振动的中心坐标, 而 $\mathbf{x}_i$ 和 $\mathbf{p}_i$ 表示其相对于运动中心 x_i^0 的相对位移和动量. 根据海森伯-郎之万方程 (Heisenberg-Langevin equation)^[29,30], 系统的运动方程为

$$\begin{cases} \frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial t} = \mathbf{p}_i, \\ \frac{\partial \mathbf{p}_i}{\partial t} = -\sum_{l=1}^N \mathbf{A}_{il} \mathbf{x}_l - \rho_i \mathbf{p}_i + \sqrt{2\rho_i} \zeta_i(t), \end{cases} \quad (11)$$

其中 ρ_i 表示热库对离子的摩擦系数, $\zeta_i(t)$ 表示热库对离子的随机力. $\mathbf{A}_{il}$ 表示离子之间相互作用力的耦合矩阵, 其表达式为^[25]

$$A_{ii} = \omega_x^2 - \sum_{l \neq i} \frac{1}{|x_l^0 - x_i^0|^3}, \quad A_{il} = \frac{1}{|x_l^0 - x_i^0|^3}, \quad l \neq i.$$

假设离子晶体两端的热库为 Markovian 型热库, 那么 $\zeta_i(t)$ 满足以下条件 ($\hbar = 1$):

$$\begin{cases} \zeta_i(t) = -i\sqrt{\frac{\omega_x}{2}}(b_i(t) - b_i^\dagger(t)), \\ \langle b_i^\dagger(t_1)b_l(t_2) \rangle = T_i^B \delta_{il} \delta(t_1 - t_2), \end{cases} \quad (12)$$

其中 δ 表示德尔塔函数, 并且假设所有离子的振动频率都为 ω_x ; T_i^B 表示热库的平均声子数; b_i 表示玻色场算子. 将 $\langle b_i^\dagger(t_1)b_l^\dagger(t_2) \rangle = 0$ 和 $\langle b_i(t_1)b_l(t_2) \rangle = 0$ 代入 (12) 式, 可得^[25]

$$\langle \zeta_i(t_1)\zeta_l(t_2) \rangle = \omega_x \left(T_i^B + \frac{1}{2} \right) \delta_{il} \delta(t_1 - t_2). \quad (13)$$

通过对角化, 方程 (11) 的解具有以下矩阵形式:

$$\mathbf{q}(t) = e^{-\Omega t} \mathbf{q}(0) + \int_0^t d\tau e^{\Omega(\tau-t)} \boldsymbol{\eta}(\tau), \quad (14)$$

其中,

$$\mathbf{q}(t) = \begin{bmatrix} \mathbf{x}_1(t) \\ \mathbf{x}_2(t) \\ \vdots \\ \mathbf{x}_N(t) \\ \mathbf{p}_1(t) \\ \mathbf{p}_2(t) \\ \vdots \\ \mathbf{p}_N(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \{\mathbf{x}_i(t)\} \\ \{\mathbf{p}_i(t)\} \end{bmatrix},$$

$$\boldsymbol{\eta}(t) = \begin{bmatrix} \{0\} \\ \{\sqrt{2\rho_i}\zeta_i(t)\} \end{bmatrix},$$

$$\Omega = \begin{bmatrix} \{0\} & -\mathbf{I} \\ \{\mathbf{A}_{il}\} & \{\rho_i\delta_{il}\} \end{bmatrix},$$

$\mathbf{x}_i(t)$ 和 $\mathbf{p}_i(t)$ 为第 i 个离子在 t 时刻的位移和动量, $\mathbf{I}$ 为单位矩阵, Ω 为一个大小为 $2N \times 2N$ 的矩阵.

在时刻 t , 第 i 个离子的温度可以表示为 $T_i(t) = \frac{1}{2}(\omega_x \langle \mathbf{x}_i^2(t) \rangle + \langle \mathbf{p}_i^2(t) \rangle / \omega_x - 1)$, 当时间 $t \rightarrow \infty$ 时, 可以得到离子的稳态温度 $T_i^s = T_i(t \rightarrow \infty)$.

在文献 [25] 中, 采用了上述方法对包含 100 个离子的模型在不同 ρ 的取值下的温度分布进行了计算. 当两个热库位于离子晶体边缘时, 离子晶体中的温度分布如图 1 所示. 显然, 图中的温度分布不符合傅里叶定律. 对于符合傅里叶定律的系统, 其温度分布应该呈现从高温点逐渐下降到低温点的线性分布, 然而在图 1 的分布中, 与热库接触的离子和未与热库接触的离子间的温度存在显著的跃阶现象, 且所有未与热库接触的离子的温度分布几乎完全一致. 这种温度分布的出现, 可以归因于热库将热量传递到离子晶体的速率远低于离子晶体内部热传导的速度.

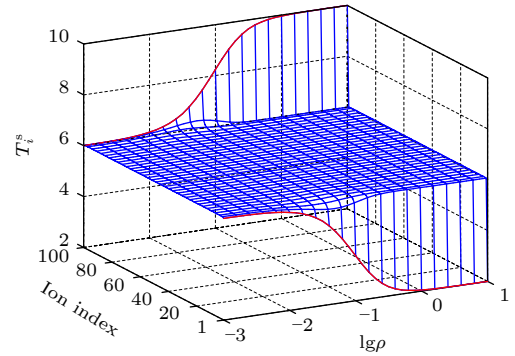


图 1 ρ 值不同时, 由 100 个离子组成的离子晶体在稳态下的温度分布^[25], 其中离子的温度 T_i^s 由平均声子数来表示. 第 1 个离子和第 100 个离子与热库相接触, 由图中的红线表示, 其他的离子由蓝线表示

Fig. 1. Temperature distribution of an ion crystal composed of 100 ions under different ρ in stable state, where temperature distribution T_i^s measured by the mean thermal phonon number. The 1st and the 100th ions are in contact with the thermal bath, indicated by the red line in the figure, while other ions are indicated by the blue line. The figure is taken from Ref. [25].

在另一种情况下, 如图 2 所示, 将高温热库移到离子晶体的中央, 此时的温度分布将会分为两部分. 位于两个热库之间的部分将维持在一个相对较低的温度, 而位于高温热库另一侧的部分则展现出较高的温度. 值得注意的是, 这两个温度之间的

差距会随着热导率的降低而逐渐减小并最终趋于一致. 从上述计算结果可以看出, 相较于符合傅里叶分布的宏观系统, 一维离子晶体的温度稳态分布具有多种不同寻常的模式.

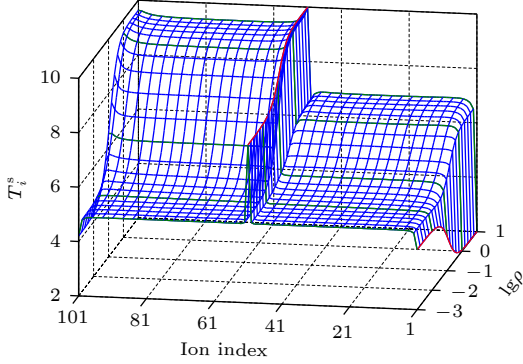


图 2 由 101 个离子组成的离子晶体在稳态下的温度分布^[25], 其中离子的温度 T_i^s 由平均声子数来表示. 第 1 个离子和第 51 个离子与热库相接触. 与热库相接触的离子由图中的红线表示, 其他的离子由蓝线表示

Fig. 2. Temperature distribution of an ion crystal composed of 101 ions under different ρ in stable state, where temperature distribution T_i^s measured by the mean thermal phonon number. The first ion and the 51st ion are in contact with the thermal bath. Ions in contact with the thermal bath are indicated by the red line in the figure, while other ions are indicated by the blue line. The figure is taken from Ref. [25].

3.2 二维模型

接下来, 我们将探讨更为复杂的二维模型. 在二维模型中, 离子晶体能够发生结构相变, 从一维的直线构型转变为二维的之字构型. 将模型的两个维度分别定义为 x 轴和 y 轴, 离子在这两个轴向上的宏运动频率分别为 ω_x 和 ω_y . 定义该模型中的离子数量为 N , 离子的质量为 m , 所带电荷为 Q . 另外定义 $\mathbf{q}_i$ 和 $\mathbf{p}_i$ 为离子相对坐标零点的位移和动量, $q_{x,i}, q_{y,i}$ 和 $p_{x,i}, p_{y,i}$ 分别为它们在两个坐标轴上的投影. 于是系统的哈密顿量可以写为^[26]

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N (p_{x,i}^2 + p_{y,i}^2) + \mathcal{V}, \quad (15)$$

$$\mathcal{V} = \frac{m}{2} \sum_{i=1}^N (\omega_x^2 q_{x,i}^2 + \omega_y^2 q_{y,i}^2) + \frac{Q^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{l \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_l|}. \quad (16)$$

可以看出, 该模型中的离子振动中心位置并不固定, 因此当选取不同的离子阱参数时, 离子晶体

将呈现出不同的构型. 在二维模型中, 离子的运动方程可以写为^[26]

$$\begin{cases} \frac{dq_{\mu,i}}{dt} = \frac{p_{\mu,i}}{m}, \\ \frac{dp_{\mu,i}}{dt} = -\left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial q_{\mu,i}} + \frac{\eta_{\mu,i}}{m} p_{\mu,i}\right) + \sqrt{2D_{\mu,i}} \frac{dW_{\mu,i}}{dt}, \end{cases} \quad (17)$$

其中 μ 表示 x 或 y ; $\eta_{\mu,i}$ 和 $D_{\mu,i}$ 表示来自热库的摩擦系数和扩散系数; $W_{\mu,i}$ 与热库对离子的随机力 $\varepsilon_{\mu,i}(t)$ 有关, 并且随机力满足条件 $\langle \varepsilon_{\mu,i}(t) \rangle = 0$ 和 $\langle \varepsilon_{\mu,i}(t) \varepsilon_{\mu,i}(t') \rangle = 2D_{\mu,i} \delta(t - t')$. 热库是由激光对离子的作用产生的, 在弱光强的条件下可得^[26]

$$\begin{cases} \eta_{\mu,i} = -4\hbar k_{\mu,i}^2 I_{\mu,i} \frac{(2\Delta_{\mu,i}/\Gamma)}{(1 + 4\Delta_{\mu,i}^2/\Gamma^2)^2}, \\ D_{\mu,i} = \hbar^2 k_{\mu,i}^2 I_{\mu,i} \frac{\Gamma}{(1 + 4\Delta_{\mu,i}^2/\Gamma^2)}, \end{cases} \quad (18)$$

式中 $I_{\mu,i}$ 是个无量纲的量, 它表示作用在第 i 个离子上的相对光强; $k_{\mu,i}$ 表示激光的波数; $\Delta_{\mu,i} = \omega_{\mu,i}^{\text{laser}} - \omega_0^{\text{laser}}$ 表示激光的失谐, 其中激光的频率为 $\omega_{\mu,i}^{\text{laser}}$, 激光对应离子的两个能级 (基态和激发态) 之间的跃迁频率为 ω_0^{laser} ; Γ 为这两个能级中的激发态的自然线宽.

假设激光只与 x 轴上投影坐标最大和最小的几个离子相互作用, 分别产生两个不同温度的热库, 而其他离子则不与激光发生相互作用. 用 $U(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_l|)$ 代表离子之间的相互作用势, $V(\mathbf{q}_i)$ 代表离子阱的势场, 离子的能量密度可以表示为^[3,24]

$$\varepsilon_i = \frac{1}{2m} (p_{x,i}^2 + p_{y,i}^2) + V(\mathbf{q}_i) + \frac{1}{2} \sum_{l \neq i}^N U(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_l|), \quad (19)$$

$$V(\mathbf{q}_i) = \frac{m}{2} (\omega_x^2 q_{x,i}^2 + \omega_y^2 q_{y,i}^2), \quad (20)$$

$$U(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_l|) = \frac{Q^2}{8\pi\epsilon_0 (|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_l|)}. \quad (21)$$

定义从第 i 个离子流向第 l 个离子的热流密度为

$$j_{i \rightarrow l} = \frac{1}{2m} \sum_{\mu=\{x,y\}} \frac{\partial U(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_l|)}{\partial q_{\mu,i}} (p_{\mu,i} + p_{\mu,l}). \quad (22)$$

激光与第 i 个离子作用, 使这个离子与热库产生了接触, 热库流向第 i 个离子的热流密度为

$$j_{B \rightarrow i} = \sum_{\mu=\{x,y\}} \frac{p_{\mu,i}}{m} \left(-\frac{\eta_{\mu,i}}{m} p_{\mu,i} + \varepsilon_{\mu,i} \right). \quad (23)$$

定义热流的方向是由编号较小的离子流向编号较

大的离子. 对于单个离子来说, 其自身的能量变化等于流向离子的能量密度减去流出离子的能量密度. 因此, 第 i 个离子的连续性方程的离散形式可以写成:

$$\frac{d\varepsilon_i}{dt} = \sum_{l<i} j_{l \rightarrow i} - \sum_{l>i} j_{i \rightarrow l} + j_{B \rightarrow i}. \quad (24)$$

在稳态情况下, 流入离子的能量与流出离子的能量相等, 因此由 (24) 式, 稳态下的连续性方程可以改写成:

$$\sum_{l<i} \langle j_{l \rightarrow i} \rangle + \langle j_{B \rightarrow i} \rangle = \sum_{l>i} \langle j_{i \rightarrow l} \rangle, \quad (25)$$

式中的 $\langle j_{B \rightarrow i} \rangle$ 可以由 Novikov 定律^[31] 得到

$$\langle j_{B \rightarrow i} \rangle = \frac{1}{m^2} \sum_{\mu=\{x,y\}} (-\eta_{\mu,i} \langle p_{\mu,i}^2 \rangle + m D_{\mu,i}). \quad (26)$$

为了得到通过离子晶体的总热流 $\mathbf{J}(t)$, 需要把单个离子的连续性方程扩展成整个离子晶体的连续性方程^[3,24]:

$$\frac{\partial \varepsilon(\mathbf{q}, t)}{\partial t} + \nabla \mathbf{j}(\mathbf{q}, t) = \sum_{i=1}^N j_{B \rightarrow i}(t) \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}_i), \quad (27)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon(\mathbf{q}, t) &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i(t) \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}_i), \\ \mathbf{j}(\mathbf{q}, t) &= \sum_{i=1}^N \mathbf{j}_i(t) \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}_i), \end{aligned} \quad (28)$$

其中 $\varepsilon(\mathbf{q}, t)$ 代表离子晶体的能量密度; $\mathbf{j}(\mathbf{q}, t)$ 代表离子晶体的热流密度; $\mathbf{j}_i(t)$ 代表经过第 i 个离子的热流密度, 其表达式可以通过傅里叶分析得到^[26]

$$\mathbf{j}_i(t) = \mathbf{q}_i \left(\frac{d\varepsilon_i}{dt} - j_{B \rightarrow i} \right) + \varepsilon_i \frac{d\mathbf{q}_i}{dt}. \quad (29)$$

将热流密度 $\mathbf{j}(\mathbf{q}, t)$ 在整个离子晶体范围内进行积分, 得到通过离子晶体的总热流 $\mathbf{J}(t)$:

$$\mathbf{J}(t) = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \mathbf{p}_i + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{l=1}^i (\mathbf{q}_{i+1} - \mathbf{q}_l) j_{l \rightarrow i+1}. \quad (30)$$

利用 Novikov 定理写出稳态下离子晶体总热流的表达式^[31]:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{J} \rangle &= - \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{q}_i j_{B \rightarrow i} \rangle \\ &= \frac{1}{m^2} \sum_{i=1}^N \sum_{\mu=\{x,y\}} (\eta_{\mu,i} \langle p_{\mu,i}^2 \mathbf{q}_i \rangle - m D_{\mu,i} \langle \mathbf{q}_i \rangle). \end{aligned} \quad (31)$$

稳态时离子晶体中的温度分布可以表示为

$$T_i = \frac{1}{2mk_B} \sum_{\mu=\{x,y\}} \langle p_{\mu,i}^2 \rangle. \quad (32)$$

文献^[26] 采用数值模拟方法计算了包含 $N = 30$ 个离子的离子晶体在不同构型下的稳态热流和温度分布, 其中编号为 $i = 1, 2, 3$ 和 $i = N - 2, N - 1, N$ 的离子分别受到相同功率不同失谐量的两束激光照射, 而其他离子不与激光相互作用. 离子晶体的结构相变过程用序参量 α 来表示, 其定义见文献^[26]. 在文献^[26] 采用的数值模拟条件下, $\alpha = 13$ 时, 离子晶体为直线构型, 随着 α 逐渐减小, 离子晶体相变为之字构型. 在离子晶体为直线构型时, 离子沿着 x 轴排列. 在直线构型到之字构型的结构相变过程中, 离子晶体的温度分布如图 3 所示, 其中温度分布梯度逐渐增大. 在直线构型中, 离子晶体温度分布规律与一维模型计算结果一致, 数值模拟结果显示离子晶体中间部分的温度为两个热库的平均值. 在之字构型中, 离子晶体温度分布更接近符合傅里叶定律的宏观系统.

在二维模型中, 离子的振动模式从一维 (x 方向) 拓展到了二维 (x 和 y 方向). 这两个方向的宏运动频率越接近, 离子晶体的构型就越接近之字构型, 反之, 则更接近直线构型. 图 4 给出了离子晶体在两种构型之间的相变过程中热流的变化趋势. 随着 α 值的不断增大, 离子晶体从之字构型相变到直线构型. 在这个过程中, 热流逐渐增加. 当 $\alpha = 13$ 时, 离子晶体完成了从之字构型到直线构型的完全转变, 热流达到最大值. 然而, 随着 α 值的继续增大, 热流量开始逐渐下降, 但是下降速度较为缓慢. 这种现象出现的原因在于离子晶体从之字构型向直线构型相变的过程中, 离子之间的距离减小, 导致离子之间的相互作用力增强, 这使得离子晶体中的热流增大. 另外, 在相变点附近, 离子热运动产生的噪声增大, 这种噪声能够减小离子晶体中的非平衡性影响^[32], 也使得热流增强.

3.3 三维模型

在三维模型中, 将研究对象扩展到螺旋构型, 为此, 需要首先计算出在三维情况下离子晶体内的稳态热流和温度分布的表达式. 定义离子晶体中一共有 N 个离子, 且质量都为 m , 则系统的哈密顿量可以写为

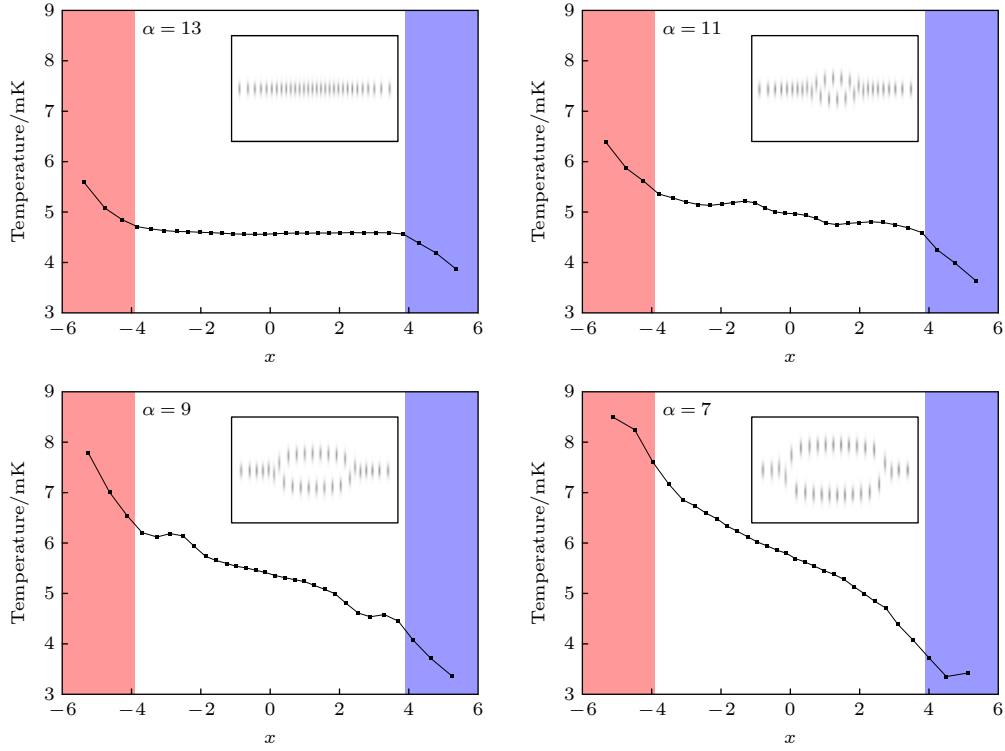


图 3 处于不同构型下的离子晶体在 x 方向上的温度分布 [26], 其中 α 表示结构相变的序参量. 两个颜色不同的区域中的离子和不同参数的激光相互作用. 插图表示离子晶体的构型

Fig. 3. Temperature distribution of ion crystals vs. the distance x in different configurations, where α represents the order parameter of structural phase transition, and the two regions with different colors represent ions interacting with the laser. The insets show the configurations of ion crystals. The figure is taken from Ref. [26].

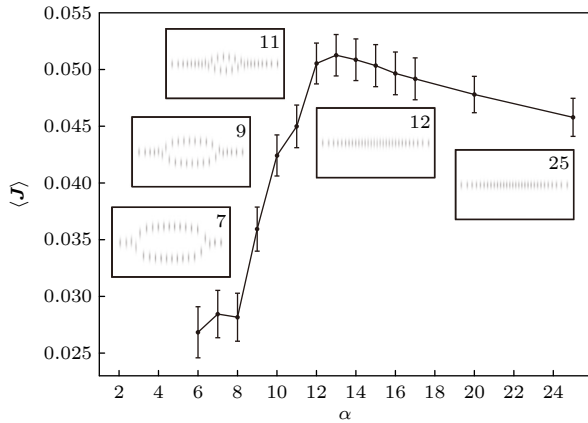


图 4 处于不同构型下的离子晶体的稳态热流 [26], 其中 α 表示结构相变的序参量. 插图表示离子晶体的构型

Fig. 4. Heat flux of ion crystals in different configurations, where α represents the order parameter of structural phase transition. The insets show the configurations of ion crystals. The figure is taken from Ref. [26].

$$H = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{l \neq i}^N U(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_l|) + V(\mathbf{q}_i) \right], \quad (33)$$

其中 $\mathbf{q} = (q_{x,i}, q_{y,i}, q_{z,i})$ 是三维空间中的坐标, $\mathbf{p} = (p_{x,i}, p_{y,i}, p_{z,i})$ 是三维空间中的动量. 定义 $\mu = (x,$

$y, z)$ 代表坐标轴上的 3 个方向. 两束激光分别与离子晶体两端的离子相互作用, 使离子晶体与两个温度不同的热库 L 和 R 相接触. 定义离子晶体中的第 1 个到第 N_L 个离子与热库 L 相接触, 第 N_R 个到第 N 个离子与热库 R 相接触, 其他的离子不与热库接触. 此时, 离子的运动方程可以写为

$$\begin{cases} \frac{d\mathbf{q}_{\mu,i}}{dt} = \frac{\mathbf{p}_{\mu,i}}{m}, & i = 1, \dots, N, \\ \frac{d\mathbf{p}_{\mu,i}}{dt} = A_L + \sqrt{2D_{\mu,i}^L} \frac{dW_{\mu,i}^L}{dt}, & i = 1, \dots, N_L, \\ \frac{d\mathbf{p}_{\mu,i}}{dt} = g_{\mu,i} + \sum_{l \neq i}^N f_{\mu}^{il}, & i = N_L + 1, \dots, N_R - 1, \\ \frac{d\mathbf{p}_{\mu,i}}{dt} = A_R + \sqrt{2D_{\mu,i}^R} \frac{dW_{\mu,i}^R}{dt}, & i = N_R, \dots, N, \end{cases} \quad (34)$$

$$A_L = g_{\mu,i} + \sum_{l \neq i}^N f_{\mu}^{il} - \frac{\eta_{\mu,i}^L}{m} p_{\mu,i}, \quad (35)$$

$$A_R = g_{\mu,i} + \sum_{l \neq i}^N f_{\mu}^{il} - \frac{\eta_{\mu,i}^R}{m} p_{\mu,i}, \quad (36)$$

其中, $g_{\mu,i} = -\partial V(\mathbf{q}_i)/\partial q_{\mu,i}$ 表示离子受到 μ 方向的囚禁势场力, $f_{\mu}^{il} = -f_{\mu}^{li} = -\partial U(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_l|)/\partial q_{\mu,i}$ 表示第 l 个离子施加在第 i 个离子上的力在 μ 方向上的投影, $\eta_{\mu,i}^{L,R}$ 表示热库 L, R 的摩擦系数, $D_{\mu,i}^{L,R}$ 表示热库的扩散系数. 假设热库的随机力 $\varepsilon_{\mu,i}^{L,R}$ 满足高斯噪声, 即 $\langle \varepsilon_{\mu,i}^{L,R}(t) \rangle = 0$, 那么 $D_{\mu,i}^{L,R}$ 与 $\varepsilon_{\mu,i}^{L,R}$ 的关系可以写为

$$\langle \varepsilon_{\mu,i}^{L,R}(t) \varepsilon_{\beta,l}^{L,R}(t') \rangle = 2D_{\mu,i}^{L,R} \delta_{\mu,\beta} \delta_{i,l} \delta(t - t'). \quad (37)$$

利用涨落耗散定理 [33], $D_{\mu,i}^{L,R}$ 与 $\eta_{\mu,i}^{L,R}$ 的关系可以写为

$$\eta_{\mu,i}^{L,R} = \frac{1}{2k_B T^{L,R}} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \varepsilon_{\mu,i}^{L,R}(t) \varepsilon_{\mu,i}^{L,R}(t + \tau) \rangle d\tau = \frac{D_{\mu,i}^{L,R}}{k_B T^{L,R}}. \quad (38)$$

$$j_{B \rightarrow i} = \begin{cases} \sum_{\mu} \frac{p_{\mu,i}}{m} \left(-\frac{\eta_{\mu,i}^L}{m} p_{\mu,i} + \varepsilon_{\mu,i}^L(t) \right), & i = 1, \dots, N_L, \\ 0, & i = N_L + 1, \dots, N_R - 1, \\ \sum_{\mu} \frac{p_{\mu,i}}{m} \left(-\frac{\eta_{\mu,i}^R}{m} p_{\mu,i} + \varepsilon_{\mu,i}^R(t) \right), & i = N_R, \dots, N, \end{cases} \quad (42)$$

其中 $G(\lambda)$ 为满足以下条件的任意函数 [34]:

$$\delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}_l) - \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}_i) = \nabla \int_0^1 \frac{dG(\lambda)}{d\lambda} \delta[\mathbf{q} - G(\lambda)] d\lambda,$$

$$G(1) = \mathbf{q}_i, \quad G(0) = \mathbf{q}_l.$$

利用 (39) 式、(41) 式和 (42) 式, 可以写出连续性方程:

$$\frac{\partial \varepsilon(\mathbf{q}, t)}{\partial t} + \nabla j(\mathbf{q}, t) = \sum_{i=1}^N j_{B \rightarrow i}(t) \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}_i). \quad (43)$$

通过对 $j(\mathbf{q}, t)$ 积分, 可得系统的热流:

$$\mathbf{J}(t) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i}{m} \varepsilon_i + \frac{1}{4} \sum_{i=1}^N \sum_{l \neq i}^N \frac{1}{m} (\mathbf{p}_i + \mathbf{p}_l) \mathbf{f}^{il}(\mathbf{q}_i + \mathbf{q}_l). \quad (44)$$

在稳态下, 系统的平均热流与热库流向系统的热流相等, 于是稳态热流可以写为

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{J} \rangle &= - \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{q}_i j_{B \rightarrow i} \rangle = \frac{1}{m^2} \sum_k \sum_{\mu} \eta_{\mu,k}^{B_k} \langle \mathbf{q}_k p_{\mu,k}^2 \rangle \\ &\quad - \frac{1}{m} \sum_k \sum_{\mu} \langle \mathbf{q} p_{\mu,k} \varepsilon_{\mu,k}^{B_k}(t) \rangle, \end{aligned} \quad (45)$$

其中 k 代表所有与热库接触的离子的编号, B_k 代

接下来计算系统的稳态热流, 首先定义系统的能量密度为

$$\varepsilon(\mathbf{q}, t) = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i(t) \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}_i), \quad (39)$$

$$\varepsilon_i = \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V(\mathbf{q}_i) + \frac{1}{2} \sum_{l \neq i}^N U(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_l|). \quad (40)$$

根据 (34) 式和 (39) 式, 可以推出系统的热流密度 $j(\mathbf{q}, t)$ 和热库流向离子的热流密度 $j_{B \rightarrow i}$ 分别为 [28]

$$\begin{aligned} j(\mathbf{q}, t) &= \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i}{m} \varepsilon_i \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}_i) + \frac{1}{4} \sum_{i=1}^N \sum_{l \neq i}^N \frac{1}{m} (\mathbf{p}_i + \mathbf{p}_l) \mathbf{f}^{il} \\ &\quad \times \int_0^1 d\lambda \frac{dG(\lambda)}{d\lambda} \delta[\mathbf{q} - G(\lambda)], \end{aligned} \quad (41)$$

表与编号为 k 的离子接触的热库. 考虑 Novikov 定律 [31], 利用 (34) 式和 (37) 式, 稳态热流的表达式可化为

$$\langle \mathbf{J} \rangle = \frac{1}{m^2} \sum_k \sum_{\mu} \left[\eta_{\mu,k}^{B_k} \langle \mathbf{q}_i p_{\mu,k}^2 \rangle - m D_{\mu,k}^{B_k} \langle \mathbf{q}_k \rangle \right]. \quad (46)$$

文献 [28] 用上述方法计算了不同构型下离子晶体的热流. 在三维模型中, 由于运动模式增加了一维, 离子晶体的构型需要用另一种方式表达. 假设离子晶体处于直线构型时沿着 x 方向, 用 $\omega_{x,y,z}$ 表示离子在 3 个方向的宏运动频率, 并定义 $\omega_y = n_y \omega_x$, $\omega_z = n_z \omega_x$, 那么可以用 (n_y, n_z) 表示离子的构型. 图 5 显示了在文献 [28] 的计算参数下, n_y 和 n_z 取值不同时离子晶体结构相变的相图.

离子晶体在不同构型下的温度分布如图 6(a) 所示, 其中直线构型和之字构型的温度分布规律与二维模型的计算结果相似. 螺旋构型的温度分布相比之字构型更接近宏观状态下符合傅里叶定律的温度分布. 从图 6(b) 可以看出, 螺旋构型的离子晶体中温度梯度基本保持不变, 而不像之字构型中的温度梯度不断变化.

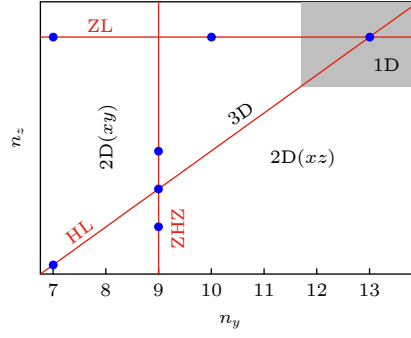


图 5 在不同 n_y 和 n_z 的取值下, 离子晶体结构相变的相图 [28]. 用 L (linear), Z (zigzag) 和 H (helical) 这三个字母代表离子晶体的直线构型、之字构型和螺旋构型. 沿 HL 线, (n_y, n_z) 值的变化会产生直线构型和螺旋构型之间的结构相变. 沿 ZL 线, (n_y, n_z) 值的变化会产生直线构型与之字构型之间的结构相变. 沿 ZHZ 线, (n_y, n_z) 值的变化会产生从之字构型到螺旋构型再到之字构型的结构相变. 图中的灰色区域代表直线构型. 在灰色区域之外, HL 线之上的区域代表处于 $x-y$ 平面上的之字构型, 在 HL 线之下的区域代表处于 $x-z$ 平面上的之字构型, HL 线上为螺旋构型

Fig. 5. Phase diagram of ion crystal structural phase transitions under different values of n_y and n_z . L (linear), Z (zigzag), and H (helical) represent the linear, zigzag, and helical configurations of ion crystal. ZL line, HL line and ZHZ line represent the zigzag-linear transition, helical-linear transition and zigzag-helical-zigzag transition. The gray region in the figure represents the linear configuration. Outside of the gray region, the region above the HL line represents the zigzag configuration lying in the $x-y$ plane, while the region below the HL line represents the zigzag configuration lying in the $x-z$ plane. The region on the HL line represents the helical configuration. The figure is taken from Ref. [28].

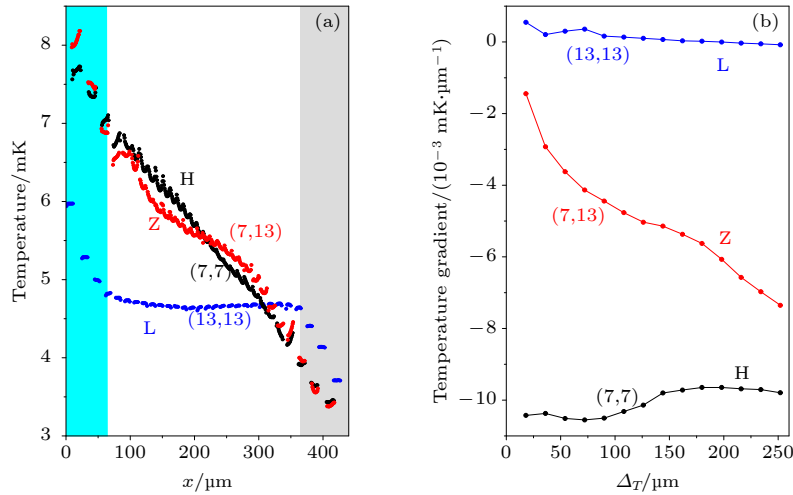


图 6 在离子数 $N = 30$ 的离子晶体中, 不同构型的离子晶体的稳态温度分布 [28], 图中 L 代表直线构型、Z 代表之字构型、H 代表螺旋构型, 图中的参数为 (n_y, n_z) (a) 3 种不同构型的离子晶体在稳态下的温度分布, 两个颜色不同的区域中的离子和不同参数的激光相互作用; (b) 在稳态下, 3 种不同构型的离子晶体不与激光接触的部分的温度梯度分布, 其中 Δ_T 代表与系统中心的距离

Fig. 6. Temperature distribution of ion crystals with 30 ions with different configurations in stable state, where L represents linear configuration, Z represents zigzag configuration, and H represents helical configuration. The labels indicate the values of (n_y, n_z) : (a) Temperature distribution of three different configurations of ion crystals in stable state, where two different colors represent ions interacting with the laser; (b) distribution of temperature gradients in the parts of ion crystals with three different configurations that are not in contact with the laser in stable state, where Δ_T represents the distance from the center of the system. The figure is taken from Ref. [28].

在保持 $n_y = n_z$ 的前提下, 离子晶体可以直接从直线构型相变到螺旋构型, 而这两个构型之间的相变过程中的温度分布和热流与直线构型与之字构型之间的相变相似. 图 7 给出了当 (n_y, n_z) 的值沿着图 5 中的 ZHZ 线变化时离子晶体的温度分布和热流的变化情况. 从图 7 可以看出, 离子晶体无

论是处于 $x-z$ 平面的之字构型还是处于 $x-y$ 平面的之字构型, 其热流均小于处于螺旋构型时的热流. 此外, 还发现 n_y 和 n_z 的差值越大, 热流越小. 这是由于 y 和 z 两个维度之间的不平衡导致的非线性效应阻碍了热流的传导 [28].

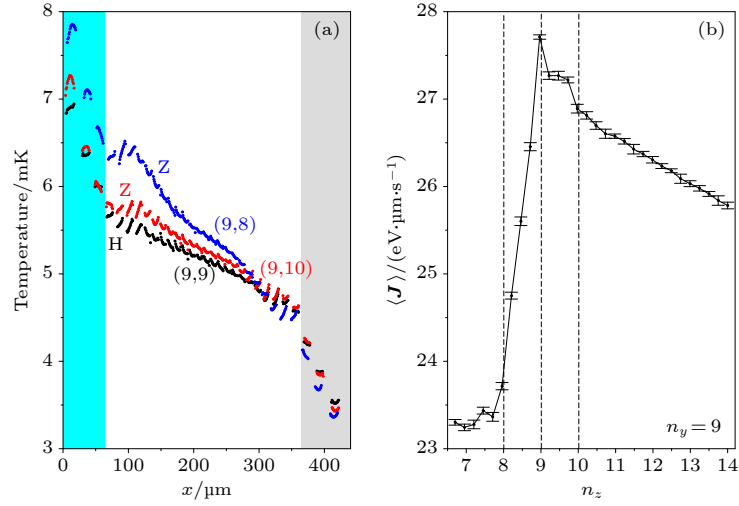


图 7 在离子数 $N = 30$ 的离子晶体中, 离子晶体从处于 x - z 平面的之字构型相变到螺旋构型再相变到处于 x - y 平面的之字构型的过程中的温度分布和热流变化^[28] (a) 离子晶体在结构相变过程中的 3 种典型的温度分布, 两个颜色不同的区域中的离子和不同参数的激光相互作用, 图中 Z 代表之字构型, H 代表螺旋构型, 图中的参数为 (n_y, n_z) ; (b) 在 n_y 保存不变时, n_z 不断增大的过程中的热流变化

Fig. 7. Temperature distribution and heat flux changes in an ion crystal with 30 ions during the process of zigzag-helical-zigzag transition where Z represents zigzag configuration and H represents helical configuration: (a) Three typical temperature distributions of the ion crystal during the structural phase transition process, where two different colors represent ions interacting with the laser; the labels indicate the values of (n_y, n_z) ; (b) changes in heat flux during the process of increasing n_z while keeping n_y constant. The figure is taken from Ref. [28].

4 热流与无序度之间的关系

在研究谐波晶体的热流中, 无序度是一个重要的因素, 通常无序度的变化会导致热流的变化. 本节将讨论一种能够解析计算离子晶体稳态热流的方法, 并使用该方法在离子晶体中引入无序度. 同时, 分析无序度对离子晶体中热流的影响.

首先, 需要写出系统的哈密顿量 H , 其表达式为 $H = H_S + H_E + H_{\text{int}}$, 由 3 个部分组成. 其中, 结构哈密顿量 H_S 和环境哈密顿量 H_E 分别表示不与热库接触和与热库接触的两类离子的哈密顿量, 相互作用哈密顿量 H_{int} 表示前面这两类离子之间相互作用的哈密顿量^[27,35]. 定义系统中有 N 个不与热库接触的离子, $\mathbf{X} = (q_1, \dots, q_{3N})^T$ 表示这些离子在 x, y, z 这 3 个方向上的坐标, 其中 T 表示矩阵转置. $\mathbf{P} = (p_1, \dots, p_{3N})^T$ 表示离子在 3 个方向的动量, 用 $\mathbf{V}$ 表示离子之间的耦合矩阵. 于是系统的结构哈密顿量可以写为

$$H_S = \frac{1}{2m} \mathbf{P}^T \mathbf{P} + \frac{1}{2} \mathbf{X}^T \mathbf{V} \mathbf{X}. \quad (47)$$

另一方面, 用 (e) 表示与离子接触的热库, 每个热库与 $N^{(e)}$ 个离子接触. 假设离子晶体的两边

分别与热库 L 和 R 接触, 那么 $(e) = (L)$ 或 (R) . 于是系统的环境哈密顿量可以写为

$$H_E = \sum_e H_E^{(e)}, \quad (48)$$

$$H_E^{(e)} = \sum_{k=1}^{N^{(e)}} \left(\frac{p_k^{(e)2}}{2m_k^{(e)}} + \frac{m_k^{(e)} \omega_k^{(e)2} q_k^{(e)2}}{2} \right), \quad (49)$$

其中下标 k 表示受到热库影响的离子, $q_k^{(e)}$ 和 $p_k^{(e)}$ 表示在热库 (e) 的影响下离子的坐标和动量, $m_k^{(e)}$ 和 $\omega_k^{(e)}$ 表示离子的质量和振动频率. 用 $C_{ik}^{(e)}$ 表示与热库 (e) 接触的离子和未接触热库的离子之间的耦合系数, 于是系统的相互作用哈密顿量可以写为

$$H_{\text{int}} = \sum_e \sum_{i,k} C_{ik}^{(e)} q_i q_k^{(e)}. \quad (50)$$

根据文献^[35], 热库的性质由 ξ 和 ν 决定, 表达式分别为

$$\xi(\tau) = \int_0^\infty \sum_e \frac{I^{(e)}(\omega) \cos(\omega\tau)}{\omega} d\omega, \quad (51)$$

$$\nu(\tau) = \hbar \int_0^\infty \sum_e I^{(e)}(\omega) \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T^{(e)}}\right) \cos(\omega\tau) d\omega. \quad (52)$$

假设热库的类型为 Ohmic 热库, 此时

$$I^{(e)}(\omega) = \frac{2}{\pi} \xi_0 P^{(e)} \frac{\omega \Lambda^2}{\Lambda^2 + \omega^2}, \quad (53)$$

其中 Λ 表示高频截止频率, ξ_0 表示弛豫率, $P^{(e)}$ 表示与热库 (e) 接触的离子在坐标轴上的投影. $\hat{G}(s)$ 是系统格林函数 (Green's function) 的拉普拉斯变换 (Laplace transform), 其表达式为

$$\hat{G}(s) = \frac{1}{s^2 m \mathbf{I} + V_R + 2s\hat{\xi}(s)},$$

$$\hat{\xi}(s) = \frac{\xi_0(P^{(L)} + P^{(R)})\Lambda}{s + \Lambda}, \quad V_R = V - 2\xi(0),$$

其中 $\mathbf{I}$ 是单位矩阵. 系统稳态下的各种物理量都可通过 $\hat{G}(s)$ 来表示, 令 $\sigma^{(0,0)} = \langle \mathbf{X} \mathbf{X}^T \rangle$, $\sigma^{(1,1)} = \langle \mathbf{P} \mathbf{P}^T \rangle$, $\sigma^{(0,1)} = \text{Re} [\langle \mathbf{X} \mathbf{P}^T \rangle]$, 均可以表示为 [6,35]

$$\sigma^{n,l} = \int_0^\infty i^{l-n} (m\omega)^{n+l} \hat{G}(i\omega) \hat{\nu}(\omega) \hat{G}(-i\omega) d\omega, \quad (54)$$

其中 $\hat{\nu}(\omega)$ 是 $\nu(\omega)$ 的傅里叶变换, m 表示离子质量, 由 (54) 式可以推导出稳态热流的表达式 [35]:

$$\langle \mathbf{J} \rangle = \pi \int_0^\infty d\omega \text{tr} \left(\mathbf{I}^{(L)}(\omega) \hat{G}(i\omega) \mathbf{I}^{(R)}(\omega) \hat{G}(-i\omega) \right) \times \hbar \omega \left[\coth \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T^{(L)}} \right) - \coth \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T^{(R)}} \right) \right]. \quad (55)$$

通过对 (54) 式和 (55) 式进行积分, 就可以得到稳态下的热流等物理量. 文献 [27,36,37] 提供了一种方法, 能够解析地计算积分. 首先计算 $\hat{G}(s)$ 的 $6N$ 个特征值 $\{s_\varphi\}$ 和对应的特征向量 $\{r_\varphi\}$. 根据文献 [38], $\hat{G}(s)$ 可以被写成:

$$\hat{G}(s) = \sum_{\varphi=1}^{6N} \frac{s_\varphi}{s - s_\varphi} r_\varphi r_\varphi^T, \quad (56)$$

并且满足以下条件:

$$\hat{G}^{-1}(s_\varphi) r_\varphi = 0. \quad (57)$$

于是 (54) 式的积分可以被写为 [27]

$$\sigma^{n,l} = 2\xi_0 \text{Re} \left[\frac{m^{n+l}}{i^{l-n+1}} \sum_{\varphi, \beta=1}^{6N} \omega_\varphi^{n+l+1} \omega_\beta \frac{r_\varphi^T A \xi_\beta}{\omega_\varphi + \omega_\beta} r_\varphi r_\beta^T \right], \quad (58)$$

其中 $A = 2k_B(T^{(L)} P^{(L)} + T^{(R)} P^{(R)})$, 并且 $\omega_\varphi = -is_\varphi$.

(55) 式的积分可以被写为 [27]

$$\langle \mathbf{J} \rangle = 4\xi_0^2 \Delta \sum_{\varphi, \beta=1}^{6N} \frac{\omega_\varphi^3 \omega_\beta}{\omega_\varphi + \omega_\beta} \times \left(r_\varphi^T P^{(L)} \xi_\beta \right) \left(r_\beta^T P^{(R)} \xi_\varphi \right), \quad (59)$$

其中 $\Delta = -2ik_B(T^{(L)} - T^{(R)})$.

文献 [27] 采用上述方法计算了离子晶体在不同构型下的热导率 κ_L 与无序度间的关系, 其中 κ_L 的定义为 $\langle \mathbf{J} \rangle = \kappa_L(T^{(L)} - T^{(R)})/L$, L 为离子晶体的长度. 上述模型虽然是三维, 但是也能计算出一维 (直线构型) 和二维 (之字构型) 情况下离子晶体受到无序度的影响. 研究者在耦合矩阵 $\mathbf{V}$ 中引入无序度, 具体操作如下: 随机选取离子晶体中的一半离子, 将其耦合矩阵对应值进行改变 $V_{ii} \rightarrow (1 \pm d)V_{ii}$, 其中 d 为表示无序度的参数. 在文献 [27] 中, 根据数值计算得到了以下结论: 无序度和离子晶体的长度均会对离子晶体的热导率产生影响. 对于一维情况 (直线构型), 当无序度 $d = 0.005$ 且离子晶体长度较小时, 热导率基本不受无序度的影响. 然而, 当晶体长度继续增加, 热导率出现了明显的下降. 对于无序度 $d = 0.02$ 的情况, 热导率受到无序度影响的离子晶体的长度的阈值相对于 $d = 0.005$ 减小了约一半, 并且当晶体长度足够大时, 热导率下降到了接近 0. 对于二维情况 (之字构型), 当 $d = 0.001$ 时, 热导率就明显受到了无序度的影响, 随着离子晶体长度的增加, 热导率会下降到接近 0. 当 d 的值提高到 0.02 时, 热导率会在更小的晶体长度处下降到接近 0. 对于三维情况 (螺旋构型), 热导率受到无序度的影响也很明显, 但是热导率没有出现下降到 0 的趋势.

除了离子晶体, 研究者也在其他低维系统对无序度进行了研究. 文献 [39] 在一维 FPU 晶体中探讨了无序度与热流之间的关系, 他们通过给晶体中的粒子引入不同质量来产生无序度. 数值模拟结果显示, 在高温或大尺寸的 FPU 晶体中, 无序度对热流的影响较弱. 只有在晶体尺寸较小且温度较低的情况下, 无序度才会对热流产生显著影响, 此时无序度越高, 热流越小. 文献 [6] 在二维和三维的谐波晶体中考察了无序度与热流的关系, 他们同样通过给粒子赋予不同的质量来产生无序度. 对于二维谐波晶体, 热流受到无序度和晶体尺寸的共同影响. 无序度或晶体尺寸越大, 热流越小. 当无序度和晶体尺寸达到一定值时, 热流会降低至接近零. 然而, 对于三维谐波晶体, 热流受无序度和晶体尺寸的影响较小. 尽管无序度和晶体尺寸的增加会使热流减小, 但热流并未呈现出趋于零的趋势.

5 总结

本文简要介绍了离子晶体中热传导的研究进

展, 包括一维、二维和三维模型中温度分布和稳态热流的计算方法, 以及在不同维度的离子晶体构型下热流与温度分布的特性. 此外, 还介绍了无序度对离子晶体热导性的影响. 在没有引入无序的情况下, 直线构型的离子晶体具有最高的导热性, 其次是螺旋构型, 最后是之字构型. 产生这一现象的原因是: 在离子晶体中运动模式不平衡导致的非线性效应会阻碍热流的传导. 直线构型具有最少的运动模式 (仅为一维), 因此其导热性最佳. 之字构型和螺旋构型都包含 3 个运动模式, 它们之间的区别在于之字构型的 3 个运动模式均不相等, 而螺旋构型中有两个维度的运动模式是相等的. 因此, 之字构型的导热性要小于螺旋构型.

在引入无序的情况下, 无序会导致离子晶体的热导性下降, 其中之字构型受到的影响最大. 当离子晶体中的离子数量较少时 (25 个以下), 直线构型受到影响最小; 而当离子数量较多时 (120 个以上), 螺旋构型受到的影响最小. 如果将离子晶体中轴向运动的不平衡也视为一种无序, 那么这也能够解释离子晶体中之字构型的导热率最低.

实验上已经成功构造出了离子晶体的多种构型, 比如直线构型、之字构型^[40]、螺旋构型^[41]和带拓扑结的之字构型^[42]. 实验上也实现了离子晶体在不同构型之间的结构相变^[43], 而且观察到温度对离子晶体构型的影响^[44,45]. 但是到目前为止, 还没有实验对上述理论描述的稳态下离子晶体的热传导进行直接验证, 主要原因在于: 目前在离子阱系统中, 用于测量离子温度的方法 (扫描离子荧光线条型或测量离子边带谱线等) 都不适用于稳态下的离子晶体. 比如, 在使用扫描离子荧光线条型的方法时, 需要使用一束不断改变失谐的激光持续照射离子, 这相当于离子晶体与一个额外的热库相接触并且破坏了稳态. 而扫描离子边带谱线的方法虽然不会破坏稳态, 但是只能准确测量运动能量低于 20 个声子数的离子体系, 相对来说, 稳态下离子体系至少会有几百个声子数. 目前最有希望对稳态进行无破坏测量的技术是通过使用 CCD 拍摄离子照片来识别离子的温度^[46]. 在离子阱系统中已经有研究者在热传导方向进行了相关的实验, 比如在文献^[47,48]中, 用脉冲激光加热离子晶体中的一个离子, 然后测量了热量在离子晶体中的传播 (扩散、反射等) 规律.

目前对有关低维系统热传导的理论已经在实验

室中有所应用, 比如在离子阱中的协同冷却技术, 这种技术能够在只对离子晶体中的一个离子进行冷却的情况下, 降低离子晶体中所有离子的温度^[49,50]. 对于离子晶体, 存在两种非常有效的冷却方法, 分别是 EIT (electromagnetically-induced-transparency) 冷却^[51]和偏振梯度冷却^[52]. 对离子晶体热传导的深入研究有助于更好地理解这几种冷却方法的冷却过程以及所能达到的极限冷却温度. 在离子晶体以外的低维系统中, 为了测量热流, 研究者们发展出了多种实验技术. 文献^[53]新发展出一种加工技术, 能够制造尺寸小于 100 nm 的独立三维结构, 通过应用这个技术, 制造了绝缘热导体和热传感器, 并测量了纳米线的热导率. 文献^[54]发明了一种悬挂装置, 这种装置能够用于探测无基底接触的纳米管中的热流.

在宏观系统中, 根据变换热力学的理论, 科学家们已经成功研发出能够控制热量流动方向的超构材料, 例如热二极管. 同样地, 在低维系统中也能够制造出类似功能的微观热二极管. 文献^[55]在实验中成功使用纳米管制造出了微米级别的热二极管, 整流参数约为 7%. 而文献^[56]在理论上模拟了由 15 个离子构成的离子晶体组成的热二极管, 他们让离子晶体处于直线构型, 并调整每个离子所在的势阱, 使势阱的频率依次递增. 将处于此状态的离子晶体的左右两端与热库接触, 理论计算结果显示, 当左边的热库温度高于右边的热库时的热流与左边的热库温度低于右边热库时的热流存在明显的差异. 理论上, 这种热二极管的整流参数最高可达 80%.

参考文献

- [1] Li B, Wang L, Hu B 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 223901
- [2] Dhar A, Roy D 2006 *J. Stat. Phys.* **125** 801
- [3] Dhar A 2008 *Adv. Phys.* **57** 457
- [4] Rieder Z, Lebowitz J L, Lieb E 1967 *J. Math. Phys.* **8** 1073
- [5] Dhar A, Dandekar R 2015 *Physica A* **418** 49
- [6] Chaudhuri A, Kundu A, Roy D, Dhar A, Lebowitz J L, Spohn H 2010 *Phys. Rev. B* **81** 064301
- [7] Saito K, Dhar A 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 040601
- [8] Dhar A 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 5882
- [9] Casher A, Lebowitz J L 1971 *J. Math. Phys.* **12** 1701
- [10] Rich M, Visscher W M 1975 *Phys. Rev. B* **11** 2164
- [11] Rubin R J, Greer W L 1971 *J. Math. Phys.* **12** 1686
- [12] Verheggen T 1979 *Commun. Math. Phys.* **68** 69
- [13] Hu B, Li B, Zhao H 2000 *Phys. Rev. E* **61** 3828
- [14] Wang P, Luan C Y, Qiao M, Um M, Zhang J, Wang Y, Yuan X, Gu M, Zhang J, Kim K 2021 *Nat. Commun.* **12** 233

- [15] Kielpinski D, Monroe C, Wineland D J 2002 *Nature* **417** 709
- [16] Leibfried D, Blatt R, Monroe C, Wineland D 2003 *Rev. Mod. Phys.* **75** 281
- [17] Schiffer J P 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 818
- [18] Eckmann J P, Pillet C A, Rey-Bellet L 1999 *Commun. Math. Phys.* **201** 657
- [19] Ford G W, Kac M, Mazur P 1965 *J. Math. Phys.* **6** 504
- [20] Zürcher U, Talkner P 1990 *Phys. Rev. A* **42** 3278
- [21] Saito K, Takesue S, Miyashita S 2000 *Phys. Rev. E* **61** 2397
- [22] Dhar A, Shastri B S 2003 *Phys. Rev. B* **67** 195405
- [23] Segal D, Nitzan A, Hänggi P 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 6840
- [24] Lepri S, Livi R, Politi A 2003 *Phys. Rep.* **377** 1
- [25] Lin G D, Duan L M 2011 *New J. Phys.* **13** 075015
- [26] Ruiz A, Alonso D, Plenio M B, del Campo A 2014 *Phys. Rev. B* **89** 214305
- [27] Freitas N, Martinez E A, Paz J P 2016 *Phys. Scr.* **91** 013007
- [28] Ruiz-García A, Fernández J J, Alonso D 2019 *Phys. Rev. E* **99** 062105
- [29] Gardiner C, Zoller P 2010 *Quantum Noise: A Handbook and Non-Markovian Quantum Stochastic Methods with Applications to Quantum Optics* (3rd Ed.) (Berlin: Springer) pp42–89
- [30] Walls D F, Milburn G J 2010 *Quantum Optics* (2nd Ed.) (Berlin: Springer) pp112–117
- [31] Novikov E A 1965 *Sov. Phys. JETP* **20** 1290
- [32] Plenio M B, Huelga S F 2008 *New J. Phys.* **10** 113019
- [33] Kubo R 1966 *Rep. Prog. Phys.* **29** 255
- [34] Piccirelli R A 1968 *Phys. Rev.* **175** 77
- [35] Martinez E A, Paz J P 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 130406
- [36] Freitas N, Paz J P 2014 *Phys. Rev. E* **90** 042128
- [37] Freitas N, Paz J P 2014 *Phys. Rev. E* **90** 069903
- [38] Tisseur F, Meerbergen K 2001 *SIAM Rev.* **43** 235
- [39] Li B, Zhao H, Hu B 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 63
- [40] Birkel G, Kassner S, Walther H 1992 *Nature* **357** 310
- [41] Dubin D H E, O'Neil T M 1999 *Rev. Mod. Phys.* **71** 87
- [42] Pyka K, Keller J, Partner H L, Nigmatullin R, Burgermeister T, Meier D M, Kuhlmann K, Retzker A, Plenio M B, Zurek W H, del Campo A, Mehlstäubler T E 2013 *Nat. Commun.* **4** 2291
- [43] Yan L L, Wan W, Chen L, Zhou F, Gong S J, Tong X, Feng M 2016 *Sci. Rep.* **6** 21547
- [44] Li J, Yan L L, Chen L, Liu Z C, Zhou F, Zhang J Q, Yang W L, Feng M 2019 *Phys. Rev. A* **99** 063402
- [45] Liu Z C, Chen L, Li J, Zhang H, Li C B, Zhou F, Su S L, Yan L L, Feng M 2020 *Phys. Rev. A* **102** 033116
- [46] Srivathsan B, Fischer M, Alber L, Weber M, Sondermann M, Leuchs G 2019 *New J. Phys.* **21** 113014
- [47] Ramm M, Pruttivarasin T, Häffner H 2014 *New J. Phys.* **16** 063062
- [48] Mao Z C, Xu Y Z, Mei Q X, Zhao W D, Jiang Y, Cheng Z J, Chang X Y, He L, Yao L, Zhou Z C, Wu Y K, Duan L M 2022 *Phys. Rev. A* **105** 033107
- [49] Zuo Y N, Han J Z, Zhang J W, Wang L J 2019 *Appl. Phys. Lett.* **115** 061103
- [50] Li M, Zhang Y, Zhang Q Y, Bai W L, He S G, Peng W C, Tong X 2023 *Chin. Phys. B* **32** 036402
- [51] Qiao M, Wang Y, Cai Z, Du B, Wang P, Luan C, Chen W, Noh H R, Kim K 2021 *Phys. Rev. Lett.* **126** 023604
- [52] Joshi M K, Fabre A, Maier C, Brydges T, Kiesenhofer D, Hainzer H, Blatt R, Roos C F 2020 *New J. Phys.* **22** 103013
- [53] Tighe T S, Worlock J M, Roukes M L 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 2687
- [54] Kim P, Shi L, Majumdar A, McEuen P L 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 215502
- [55] Chang C W, Okawa D, Majumdar A, Zettl A 2006 *Science* **314** 1121
- [56] Simón M A, Martínez-Garaot S, Pons M, Muga J G 2019 *Phys. Rev. E* **100** 032109

SPECIAL TOPIC—Heat conduction and its related interdisciplinary areas

Research progress of heat transport in trapped-ion crystals^{*}Li Ji¹⁾ Chen Liang^{2)†} Feng Mang^{1)2)‡}¹⁾ (*Guangzhou Institute of Industrial Technology, Guangzhou 511458, China*)²⁾ (*Innovation Academy for Precision Measurement Science and Technology, CAS, Wuhan 430071, China*)

(Received 28 October 2023; revised manuscript received 23 November 2023)

Abstract

Heat transport is one of the most important research topics in physics. Especially in recent years, with the in depth study on single-molecule devices, heat transport in low-dimensional (i.e. one- and two-dimensional) microsystems has received more and more attention. In the research of Fermi-Pasta-Ulam crystals and harmonic crystals, it is widely accepted that heat conduction in low-dimensional system does not follow Fourier's law. Due to the lack of the equipment that can directly measure heat current, it has been proven to be a challenging task to carry out relevant experiments. Ion crystal in ion trap is located in vacuum and does not exchange energy with the external environment. The crystal structure and temperature can be accurately controlled by electric field and optical field, providing an ideal experimental platform for studying thermal conduction in low-dimensional crystals in classical state or quantum state. Herein we summarize the recent theoretical research on thermal conduction in ion crystals, including the methods of calculating temperature distribution and steady-state heat current in one-dimensional, two-dimensional, and three-dimensional models, as well as the characteristics of heat current and temperature distribution under different ion crystal configurations. Because the nonlinear effect caused by the imbalance among three dimensions hinders the heat transport, the heat current in ion crystal is largest in the linear configuration while smallest in the zig-zag configuration. In addition, we also introduce the influence of disorder on the thermal conductivity of ion crystal, including the influence on the heat current across various ion crystal configurations such as the linear, the zig-zag and the helical configuration. Notably, the susceptibility of ion crystal to disorder increases with crystal size increasing. Specifically, the zig-zag ion crystal configuration exhibits the largest susceptibility to disorder, whereas the linear configuration is least affected. Finally, we provide a concise overview of experimental studies of the heat conduction in low-dimensional systems. Examination of the heat conduction in ion crystal offers a valuable insight into various cooling techniques employed in ion trap systems, including sympathetic cooling, electromagnetically induced transparency cooling, and polarization gradient cooling. Just like macroscopic thermal diodes made by thermal metamaterials, it is possible that the microscopic thermal diodes can also be made in low-dimensional systems.

Keywords: ion trap, ion crystals, heat transport, structural phase transition**PACS:** 37.10.Ty, 05.60.-k, 05.70.Fh**DOI:** 10.7498/aps.73.20231719

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. U21A20434), the Key Laboratory of Guangzhou, China (Grant No. 202201000010), and the Science and Technology Project of Guangzhou, China (Grant No. 202201011727).

[†] Corresponding author. E-mail: liangchen@wipm.ac.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: mangfeng@wipm.ac.cn

专题: 热传导及其相关交叉领域研究

金属导热理论的研究进展与前沿问题*

王奥¹⁾²⁾ 盛宇飞¹⁾²⁾ 鲍华^{1)2)†}

1) (上海交通大学溥渊未来技术学院, 上海 200240)

2) (上海交通大学密西根学院, 上海 200240)

(2023 年 7 月 17 日收到; 2023 年 9 月 19 日收到修改稿)

金属是人类使用最广泛的材料之一. 相对于对金属力学性能的研究, 金属导热性能的相关研究较为匮乏. 对金属导热机制的理解往往还依赖于一百多年前建立的威德曼-弗朗兹定律. 金属导热和电子输运有密切联系, 同时又与晶格振动有关. 深入理解金属导热机制, 不但对材料应用意义重大, 而且有利于提高对导热基本理论的认识. 本文回顾了金属导热研究的历史, 并对最近十几年来金属导热的研究进行了总结, 特别是对基于第一原理电子-声子耦合模式分析的金属导热机理的研究进行了综述. 此外, 本文也对金属导热理论的未来发展方向进行了探讨.

关键词: 热导率, 电子导热, 声子导热, 洛伦兹数**PACS:** 72.15.Eb, 74.25.fc, 63.20.kd, 73.63.-b**DOI:** 10.7498/aps.73.20231151

1 引言

金属材料是人类使用的最广泛的材料之一. 在诸多应用场景下, 例如换热器^[1,2]、电子封装等^[3], 金属的导热性能至关重要. 另一方面, 从基本的固体理论的角度来说, 金属的导热理论也是固体物理学的重要分支^[4]. 因此, 对金属的导热性能研究在工程和理论方面都具有重要意义. 目前, 对金属导热机理的理解仍主要基于一百多年前的威德曼-弗朗兹定律^[5,6] (Wiedemann-Franz law). 该定律指出, 金属的热导率 κ 与电导率 σ 之间成正比关系, 即 $\kappa/\sigma = LT$, 其中 L 为洛伦兹常数, 而 T 为温度^[5,6]. 金属电导率和热导率的正比关系最早在 1853 年被威德曼和弗朗兹通过实验发现^[7]. 1881 年, Lorenz^[8] 优化了该实验定律, 并提出金属热导率与电导率和温度的乘积成正比. 1900 年, Drude^[9] 基于自由电子气模型推导出了这一比例系数, 得到的数值为

$1.11 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$, 这一结果远低于实验测量值. 1928 年 Sommerfeld^[10] 基于量子力学模型重新推导, 得到了与实验吻合良好的比例系数, 即理论标准洛伦兹数 $L_0 = 2.44 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$ (Sommerfeld value)^[10]. 该理论获得了极大的成功, 可以解释多数常见金属的实验测量结果. 例如铜的洛伦兹数为 $2.31 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$ ^[6], 铝的洛伦兹数为 $2.10 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$ ^[6]. 然而, 推导出上述标准洛伦兹数需要一些基本假设, 包括: 电子必须为完全的自由电子; 电子在导电和导热过程的散射机制必须完全一致; 晶格导热贡献必须远小于电子导热. 上述条件在绝大多数金属中都不是严格成立的. 事实上, 实验上也发现了部分金属的洛伦兹数与标准值存在显著偏差, 如钨的洛伦兹数为 $3.27 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$ ^[6], 远大于 L_0 . 更多的实验结果表明, 不同材料室温下的实测洛伦兹数在 L_0 的 0.81 倍到 1.76 倍之间^[6].

从金属电子导热理论的建立到近年来, 对金属导热的研究相对较少. 在 20 世纪 80 年代前后, 部

* 国家自然科学基金 (批准号: 52122606) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hua.bao@sjtu.edu.cn

分工作对金属热导率进行了实验测量,并试图从实验上分离金属中的电子和声子的导热贡献^[11-15].理论方面在1958和1979年发展的Klemens模型^[16]和Slack方程^[17],均只考虑了声子-声子非简谐相互作用而忽略了声子和电子的相互作用,因而不适用于计算金属体系的声子热导率.1986年Klemens和Williams^[18]基于长波声子近似和自由电子气模型,通过引入电声耦合常数项改进了原本用于半导体和绝缘体的声子导热解析模型,并估算了多种单质金属的声子热导率.然而,金属导热中仍有一些基本问题没有得到很好的解决,其中一个为声子导热在不同金属中的贡献大小问题,另一个为威德曼-弗朗兹定律的成立条件.文献^[6,11,19]认为金属中的声子导热贡献不超过10%.对于威德曼-弗朗兹定律的成立条件,一般认为在室温区是成立的,而在中低温区的结果表明洛伦兹数会明显的偏离 L_0 ^[6,20,21].因为这些导热的基础理论问题未能得到完整的解决,因此难以基于理论开展相关领域的工程问题,如基于金属导热特性设计金属制备工艺.

由于实验手段的限制,特别是分离电子和声子导热具有现实上的困难,上述问题很难通过实验手段回答.近年来,随着第一性原理计算方法的发展,

特别是基于EPW^[22]的电子声子耦合计算理论工具的发展,使得从量子力学基本原理出发计算热载流子的散射过程并结合玻尔兹曼输运方程计算电子和声子的热导率成为了可能.过去十余年,金属热导率的计算研究获得了显著的进展.在各种理论方法中,基于模态分析的方法成为了研究主流.这一方法计算各个电子/声子模态的比热容、群速度和弛豫时间,进而获得热导率^[23-27].此方法不仅可以对热导率进行准确预测,与此时还包含了大量热载流子的微观信息,为发掘深层次金属导热机制提供了工具.金属导热的计算过程中最为关键的是量化金属中电子以及声子的散射过程.多种散射源可以引起声子的散射,例如声子-声子散射^[28],声子-电子散射(声电散射)^[22],声子-缺陷散射^[29]等.电子热输运中同样存在多种类型的散射,例如电子-声子散射(电声散射)^[30]、电子-电子散射^[31]、电子-缺陷散射^[32]等.本文将主要关注三声子散射与电声和声电散射作用.一方面已有大量的理论研究表明考虑这两种类型的散射作用可以得到与实验吻合良好的室温附近的热导率^[25,33,34].另一方面针对其余的散射过程诸如电子-缺陷散射等,现有的研究较少,计算框架还不成熟,有待未来进一步探索.如图1(a)所示,本文考虑了三声子散射与电声

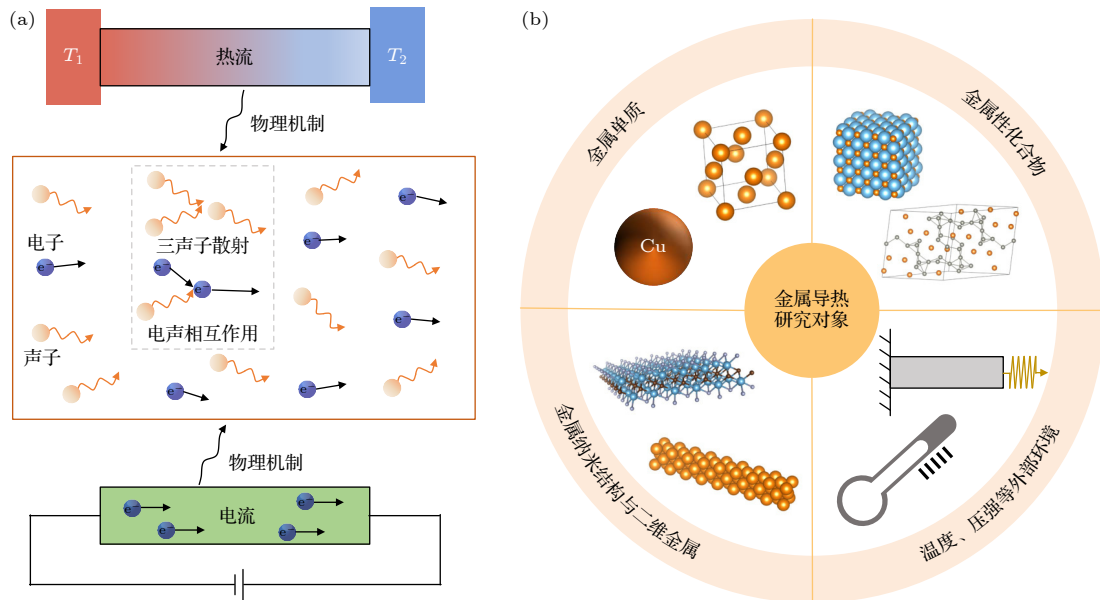


图1 (a) 金属导热与导电的微观物理过程示意图,包括三声子散射和电声相互作用;(b) 金属导热主要研究对象,包括金属单质、金属性化合物、金属纳米结构与二维金属的导热,以及金属导热受到不同外界因素诸如温度、压强等的影响

Fig. 1. (a) Microscopic physical process of electron thermal transport and electrical transport, including three-phonon scattering and electron-phonon interaction; (b) the main research objects for thermal transport in metals, including the thermal transport in elemental metals, metallic compounds, metallic nanostructure, and two-dimensional metals; as well as the effect of external environments, such as temperature and pressure on thermal conductivity.

和声电散射机制. 金属导热具体研究对象亦本文的整体结构如图 1(b) 所示. 本文将介绍最近十几年来, 针对这些研究内容和对象, 金属导热理论的研究进展和最新成果, 并探讨相关领域未来的研究方向和发展趋势.

2 金属导热特性以及电子和声子对导热的贡献

2.1 金属单质的导热

金属单质结构简单且应用场景广泛, 因而首先得到了大量的理论研究. 2016 年 Jain 与 McGaughey^[25] 对金、银、铝三种金属中的热导率进行了理论计算, 采用晶格动力学方法获得了三声子散射率, 密度泛函微扰理论获得声电散射率. 计算得到金、银、铝的热导率分别为 278, 374, 252 W/(m·K), 和实验结果偏差均小于 13%, 证明了本方法的合理性. 此外, 这一工作也讨论了声子导热的贡献, 并发现金、银、铝的室温声子热导率分别为 2, 4, 6 W/(m·K). 这与半导体硅中 140 W/(m·K) 的声子热导率相比明显偏低, 这是因为相对硅而言, 金、银、铝中的声子散射通道较多, 化学键的非简谐性相对较强. 另一方面, 金、银、铝在室温下声子导热对总热导率的贡献占比均小于 3%, 相对电子导热贡献而言较低. 同年 Wang 等^[35] 针对金属中的

声子导热问题, 继续对 6 种金属——金、银、铜、铝、铂、镍进行了理论计算. 通过对比分析, 他们发现金、银、铜、铝的声子热导率基本不受电子散射的影响, 而铂和镍的声子热导率则因声电散射的作用分别下降约 20% 和 30%. 这是因为声电散射强度与费米能处的电子态密度直接相关, 声电散射中需要两个电子态参与, 且二者的动量差要等于参与散射声子的动量以满足守恒定律, 因此费米能处电子态密度高的金属中有更多的电子态满足散射动量关系, 增加声子的散射通道. 铂和镍在费米能处的电子态密度相对金、银、铜、铝而言较大, 因此声电散射较强. 2019 年, Tong 等^[34] 进一步探究了金属中的声子导热, 对 11 种典型单质金属进行了计算. 研究发现只考虑三声子散射时, 声子热导率为 3—30 W/(m·K), 考虑声电散射后, 数值范围下降至 3—18 W/(m·K). 整体上过渡金属中的声电散射对声子导热的抑制作用强于贵金属, 这是因为过渡金属中费米能处的电子态密度较大且声子频率较高. 电子导热方面, 锰与钛的电子热导率为 5 W/(m·K) 和 25 W/(m·K), 其余金属单质的电子热导率普遍高于 70 W/(m·K), 金、银、铜的电子热导率则是达到了 273—451 W/(m·K). 基于计算获得的电子和声子的热导率, 如图 2(a) 所示, 该研究进一步发现, 这些单质金属中的声子导热占总热导率的 1%—40%. 此外, 这一工作也计算了电导率并

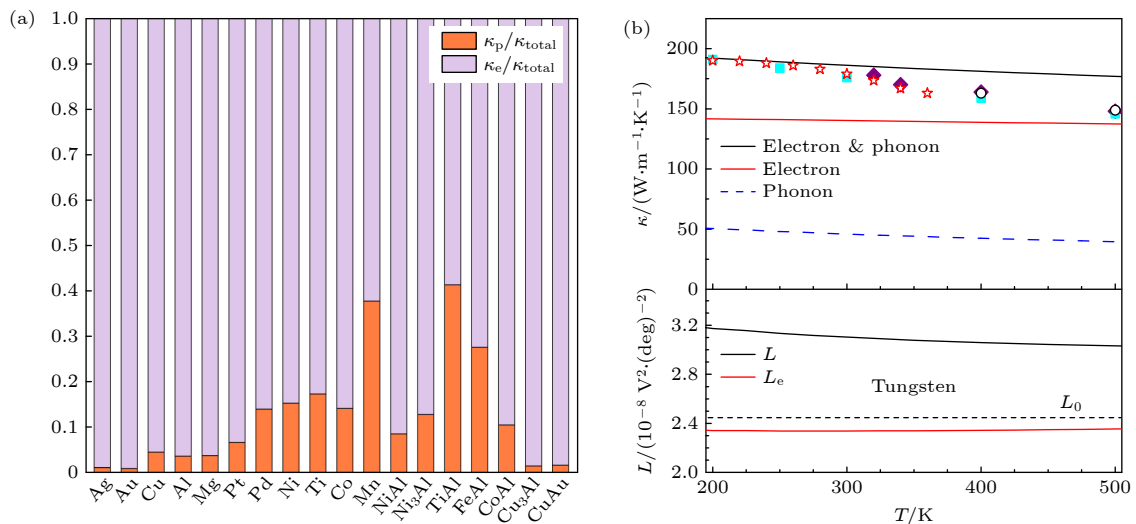


图 2 (a) 300 K 下部分金属中电子与声子导热对总热导率的贡献占比^[34]; (b) 200—500 K 下钨的声子热导率、电子热导率及总热导率与实验的对比 (上图), 考虑总热导率与只考虑电子热导率下钨的洛伦兹数 (下图)^[24], 虚线所示 L_0 为标准洛伦兹数

Fig. 2. (a) Percentage of electron and phonon thermal conductivity contributing to total thermal conductivity for several metals^[34]. (b) The phonon, electron, and total thermal conductivity of tungsten compared with experiments from 200 to 500 K (upper panel); the Lorenz number of tungsten considering total thermal conductivity versus considering electronic thermal conductivity (lower panel)^[24], the dashed line is the standard Lorenz number L_0 .

确定了洛伦兹数. 除了钚、镍、锰的室温洛伦兹数偏离标准值 28%, 24%, 14%, 其余单质金属的洛伦兹数相对标准值的偏离均不超过 9%. 2019 年, Chen 等^[24]则在计算中发现过渡金属钨的洛伦兹数要高于标准值 30%. 如图 2(b) 所示, 这是因为其声子热导率为 46 W/(m·K), 占总热导率的 25%. 去除声子导热后的洛伦兹数则接近标准值. 他们同时发现, 与常规的声子热导率随温度呈反比例下降这一规律不同, 图 2(b) 中可见钨的声子热导率基本不随温度变化. 这是因为钨中的三声子散射弱于声电散射, 因此基本不随温度变化的声电散射主导了声子的导热. 2020 年 Wen 等^[36]在过渡金属钼中发现了相似的现象并得出相同的结论. 为了分析不同晶相对导热的影响, 2022 年 Li 等^[37]选取了六方相贵金属金、银、铜进行了计算. 该研究发现六方相金、银、铜的热导率接近于常见立方相, 约为 200—280 W/(m·K), 且声子对导热的贡献小于 5%. 综上所述, 在金属单质导热的研究中发现, 金、银、铜、铝中电子是主要的热载流子, 声子导热的贡献低于 5%. 部分过渡金属如钨中声子导热对总热导率的贡献可达 25%, 并导致洛伦兹数偏离标准值 30% 左右. 此外, 单质金属中费米面上的电子密度在一定程度上可反映声电散射对声子导热的作用强度.

2.2 金属性化合物的导热

金属性化合物为两种及以上元素构成的金属性材料. 金属性化合物种类繁多, 应用广泛, 但也正因其元素和结构种类多样, 其导热的物理机制更为复杂. 本节将介绍两种典型的金属性化合物导热

的研究进展. 首先对金属间化合物的导热研究进行介绍. 金属间化合物是由多种金属元素组成的晶体, 它作为第 2 相普遍存在于合金中, 对合金的改性和导热起到重要作用^[38]. 2018 年 Tong 等^[39]计算发现, NiAl 和 Ni₃Al 的导热机制类似. 图 3(a) 以 NiAl 为例, 展示了其 100—1000 K 下电子和声子热导率. NiAl 在 300 K 下声子导热对总热导率贡献占比约 17%, 且这一比例随温度上升而下降. 此外, 该研究发现声电散射在声子导热中起到了重要作用. 在 100 K 下, 声电散射使得 NiAl 和 Ni₃Al 的声子热导率分别下降 55% 和 75%, 但高于 600 K 时, 声电散射对声子导热的作用则不明显. 2020 年 Giri 等^[33]计算了 CuAu, Cu₃Au 和 CuAu₃ 的电子热导率, 并发现它们的数值低于单质 Cu 和 Au, 且这 3 种 Cu-Au 金属间化合物的电声相互作用强度强于单质 Cu 和 Au. 此外, 部分金属间化合物导热还呈现出了各向异性. 例如, 2020 年 Liu 等^[40]发现 Cu-Al 金属间化合物的声子导热受各向异性的杨氏模量影响而呈现了各向异性; 2022 年 Daeu-mer 等^[41]则发现 Cu-Sn 金属间化合物的电子导热因各向异性的电子能带而呈现各向异性. 另一方面, 针对部分金属间化合物复杂原胞的情况, 2023 年 Wang 等^[42]对原胞内含超过十个原子的 Mg-Zn 金属间化合物 MgZn₂ 和 Mg₄Zn₇ 进行了计算. 如图 3(b) 所示, 研究发现当金属间化合物的晶胞足够复杂时, 总热导率基本不随温度变化, 且 300 K 下声子对导热的贡献小于 4%. 这一较低的声子导热贡献一方面是因为金属键相较共价键和离子键而言较弱, 另一方面因为与声子导热直接关联的声学德拜温度随元胞原子数增加而下降. 综上所述,

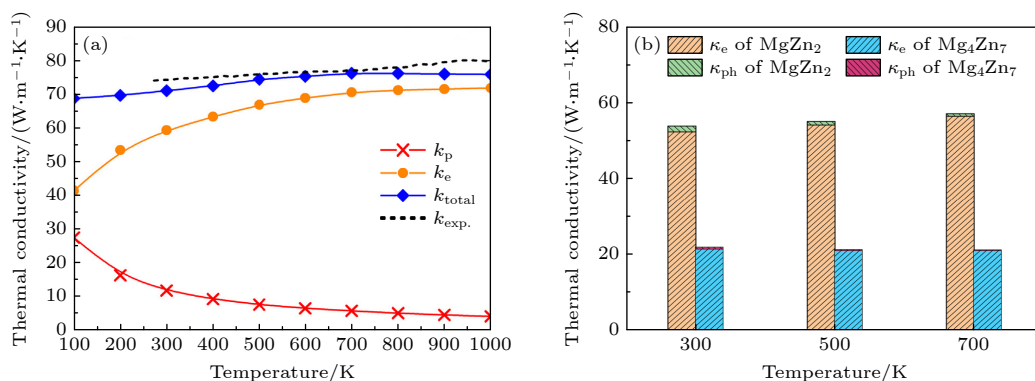


图 3 (a) NiAl^[39], (b) MgZn₂ 和 Mg₄Zn₇^[42] 中的声子热导率、电子热导率和总热导率随温度的变化

Fig. 3. Variation of phonon thermal conductivity, electron thermal conductivity, and total thermal conductivity with temperature for (a) NiAl^[39], (b) MgZn₂ and Mg₄Zn₇^[42].

金属性化合物中的声子导热贡献占比与原胞的复杂度有关, 原胞相对简单的 Ni-Al 化合物在 300 K 下声子导热贡献为 17%, 而在原胞多于十个原子的 Mg-Zn 化合物中, 300 K 下声子的导热贡献则低于 4%。此外, 部分金属性化合物中声子和电子导热存在各向异性。

金属性陶瓷 (金属碳化物、氮化物和硼化物) 是一种硬质耐高温材料, 适用于极端环境, 其导热性质对性能提升十分重要, 得到了学界广泛关注。下面介绍金属性陶瓷的导热研究进展。2018 年 Li 等^[43]发现 NbC 和 TiC 的声子热导率的温度依赖关系不同。如图 4(a) 所示, TiC 的声子热导率随温度增加而下降, 遵循常规的反比例规律, 而 NbC 的声子热导率则基本不随温度变化。相比 TiC, NbC 中特殊的声子温度依赖关系是因为其声电散射较强而三声子散射较弱, 弱温度依赖的声电散射主导了声子的热输运过程。从图 4(a) 还可以看出, NbC 中三声子散射强度较弱, 体现在只考虑三声子散射和声子-同位素散射时, 其声子热导率为 3000 W/(m·K), 远高于 TiC 中 82 W/(m·K) 的数值。该研究分析表明这是因为 Nb 与 C 的原子质量差异大于 Ti 和 C 的质量差异, 导致了 NbC 中声子带隙相对较大, 因此 NbC 的声子散射相空间低于 TiC。另一方面, 声电散射对 NbC 声子热导率的影响明显强于 TiC。NbC 中较强的声电散射是因为其电子费米面为嵌套结构 (nesting), 如

图 4(a) 所示, 因此其声电散射相空间高于 TiC。这一工作进一步发现了 VC 和 TaC 中均存在类似于 NbC 的声子导热规律。在随后 2020 年的一些研究中, 对于 WC, MoC^[44]以及金属氮化物 TiN, HfN^[45]和金属硼化物 ZrB₂, TiB₂^[46]这几种金属性陶瓷材料, 均发现了类似于 NbC 的声子导热规律, 并有着相同的机理。此外, 2020 年的部分工作中讨论了声子导热对总热导率的贡献占比。WC, NbC, TiN, HfN 的^[44,45]计算数据表明, 电子和声子的室温热导率分别处于 43—69 W/(m·K) 和 20—131 W/(m·K) 的范围, 声子导热对热导率的贡献为 26%—74%。为进一步分析金属陶瓷中的电子导热, 以 TiN 为例, 图 4(b), (c) 给出了其电子及声子热导率, 电导率和洛伦兹数的计算结果。电子及总热导率基本不随温度变化。使用总热导率计算洛伦兹数时, 室温数值将高于标准值 60% 左右。而使用电子热导率计算洛伦兹数时, 室温洛伦兹数则高于标准值 10%, 并随温度升高而升高, 最终平稳在 1.3 L_0 附近^[45]。基于以上对声子导热的物理理解, 2021 年 Kundu 等^[47]找到了一种具有高室温热导率 (~1000 W/(m·K)) 的 θ 相 TaN。其三声子散射规律与 NbC 等金属陶瓷相似, 但因 θ 相 TaN 费米能处电子态密度趋近于零, 降低了声电散射相空间, 因此由声电散射引起的声子热导率下降不超过 20%, 这也导致了 θ 相 TaN 具有较高的室温声子热导率。2021 年 Liu 等^[48]发现六方 NbN 中室

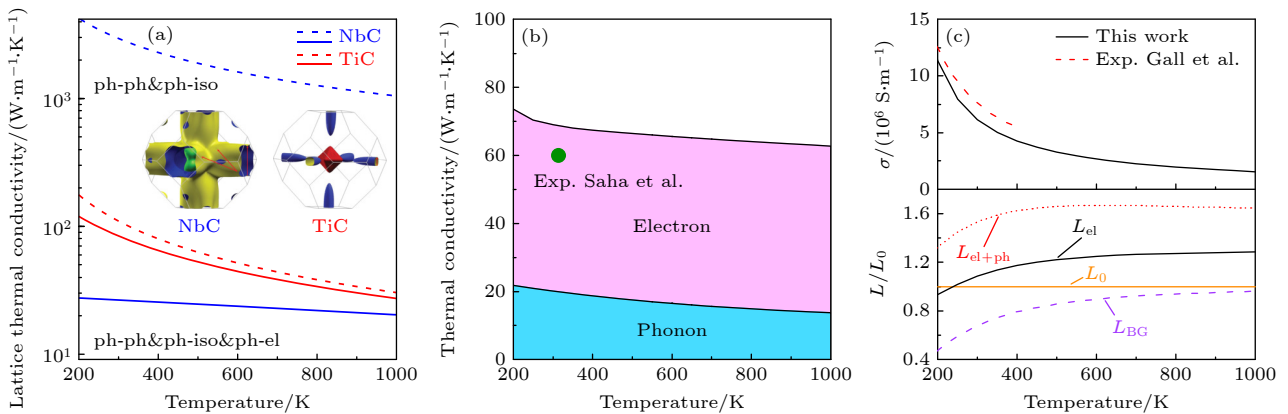


图 4 (a) 200—1000 K 下只考虑声子-声子和声子-同位素散射 (虚线), 与同时考虑声子-声子、声子-同位素散射和声电散射 (实线) 下 NbC 和 TiN 的声子热导率^[43], 插图为二者的电子费米面; (b) 200—1000 K 下 TiN 的声子热导率、电子热导率、总热导率随温度的变化^[45]; (c) 200—1000 K 下 TiN 的电导率与洛伦兹数随温度的变化^[45]

Fig. 4. (a) Phonon thermal conductivity for NbC and TiC limited by phonon-phonon and phonon-isotope scattering (dashed curve), phonon-phonon, phonon-isotope, and phonon-electron scattering (solid curve) from 200 to 1000 K^[43]. Inset: The Fermi surfaces of NbC and TiC. (b) The phonon thermal conductivity, electron thermal conductivity, and total thermal conductivity of TiN from 200 to 1000 K^[45]. (c) The Lorenz number of TiN from 200 to 1000 K^[45].

温声子热导率小于 $5 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$. 这是因为虽然 Nb 和 N 的原子质量有数倍的差异, 六方 NbN 声子谱的带隙却远低于 NbC, 因此不同于 NbC, 六方 NbN 中的三声子散射没有受到明显抑制. 综上所述, 在部分金属性陶瓷中发现了相似的物理现象: 三声子散射受到抑制, 声电散射使声子热导率数值有数量级的降低, 导致声子热导率基本不随温度变化. 金属性陶瓷中声子热输运对热导率可贡献 26%—74%. 此外, 部分研究发现如果能减弱声电散射或增强三声子散射, 将会使声子热导率明显上升或下降.

表 1 列出了上述不同金属中的电子和声子热导率. 综合以上 2.1 和 2.2 节可见, 整体上金属的洛伦兹数偏离标准值的原因是高占比的声子导热. 而高占比声子导热的金属一般有两个特点, 即硬度较高和费米能处电子态密度较低. 同时满足这两个条件时, 三声子散射和声电散射同时受到抑制, 因此声子热导率数值和相对总热导率的占比高.

表 1 金属中的电子与声子热导率
Table 1. Electron and phonon thermal conductivity in metals.

金属	300 K 下热导率/ $(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$			声子导热占比/%
	总热导率	电子热导率	声子热导率	
Au	278 ^[25]	276 ^[25]	2 ^[25]	0.7
Ag	374 ^[25]	370 ^[25]	4 ^[25]	1.1
Al	252 ^[25]	246 ^[25]	6 ^[25]	2.4
Cu	378.7 ^[34]	361.3 ^[34]	17.4 ^[34]	4.6
Mn	8 ^[34]	5 ^[34]	3 ^[34]	37.5
Ti	30.6 ^[34]	25.3 ^[34]	5.3 ^[34]	17.3
W	186 ^[24]	140 ^[24]	46 ^[24]	24.7
Mo	162 ^[36]	125 ^[36]	37 ^[36]	22.8
hcp-Au (<i>a</i> -axis)	201.3 ^[37]	199 ^[37]	2.3 ^[37]	1.1
hcp-Ag (<i>a</i> -axis)	276.6 ^[37]	274 ^[37]	2.6 ^[37]	0.9
hcp-Cu (<i>a</i> -axis)	279.4 ^[37]	270 ^[37]	9.4 ^[37]	3.4
NiAl	71 ^[39]	59 ^[39]	12 ^[39]	16.9
Ni ₃ Al	28 ^[39]	22 ^[39]	6 ^[39]	21.4
MgZn ₂	53.9 ^[42]	52 ^[42]	1.9 ^[42]	3.5
Mg ₄ Zn ₇	21.9 ^[42]	21.4 ^[42]	0.5 ^[42]	2.3
WC (<i>a</i> -axis)	177 ^[44]	46 ^[44]	131 ^[44]	74.0
NbC	74 ^[44]	43 ^[44]	31 ^[44]	41.9
TiN	69 ^[45]	49 ^[45]	20 ^[45]	29.0
HfN	93 ^[45]	69 ^[45]	24 ^[45]	25.8
θ -TaN (<i>a</i> -axis)	1031 ^[47]	36 ^[47]	995 ^[47]	96.5
hcp-NbN	4.4 ^[48]	1.5 ^[48]	2.9 ^[48]	65.9

2.3 金属纳米结构的导热

近些年来金属纳米结构 (纳米薄膜与纳米线) 在芯片, 微电子等领域得到广泛应用. 芯片散热对维持芯片性能与稳定性极为重要^[49], 因此金属纳米结构的导热成为研究重点. 虽然金属纳米薄膜与纳米线有着不同的工程应用, 但二者的导热都同样受晶界、边界等散射过程的影响, 有类似的物理规律, 因此本文重点以金属薄膜为例进行讨论和总结. 纳米尺度下, 金属的导热和导电现象会出现尺寸效应, 即金属热导率和电导率会随尺寸下降而下降. 理论上一般认为这是由于表面和晶界对电子和声子的散射^[50,51]. 1970 年 Mayadas 和 Shatzkes^[52] 建立了金属纳米薄膜中电导率尺寸效应的模型 (MS 模型), 这一模型后续也被用于理解金属纳米结构中热导率的尺寸效应. Nath 等^[53] 和 Kelemen^[54] 分别于 1974 和 1976 年测量了铜纳米薄膜的热导率, 发现了热导率的尺寸效应. 1994 年 Kumar 等^[55] 通过求解玻尔兹曼方程发现, 室温下只存在边界散射效应时, 在薄膜厚度低于电子平均自由程 15 倍时出现尺寸效应; 当存在晶界散射时, 这一临界尺寸变为电子平均自由程的 50 倍. 21 世纪初, Feng 等^[56] 通过统计方法计算了表面和晶界对电子的散射过程, 计算了 300 K 下铜纳米薄膜热导率随厚度的关系, 结果与 Nath 等^[53]、Kelemen^[54] 的测量结果, 以及 Kumar 等^[55] 的计算结果进行了对比, 如图 5(a) 所示计算和实验的规律一致且吻合良好. 最近 20 年金纳米结构热导率在实验上受到了更多的关注. 2006 年, Zhang 等^[57] 采用直流电加热法测量了 21—37 nm 厚的金纳米薄膜热导率, 发现 300 K 下的热导率为 160—180 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$. 这一工作将测得的电导率和热导率分别拟合 MS 模型, 发现晶界散射系数在传热过程中为 0.25, 而在导电过程中则为 0.7. 2013 年 Lin 等^[58] 测量了 6.4 nm 厚的金薄膜的热导率, 发现热导率为 61.9 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 相比体块结构下降了 80.5%. 2019 年 Sawtelle 和 Reed^[59] 结合了自热法和自由电子模型, 通过实验测量的电导率估算了直径为 24, 40, 53 nm 的金纳米线的热导率, 发现 200 K 下热导率在 6—18 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 范围内. 2020 年 Mason 等^[60] 测量了 19—372 nm 厚度的金薄膜热导率, 发现室温热导率范围约为 70—95 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$. 除上述热导率尺寸效应的研究外, 也有较多关于金属纳米结构中的洛伦兹数的

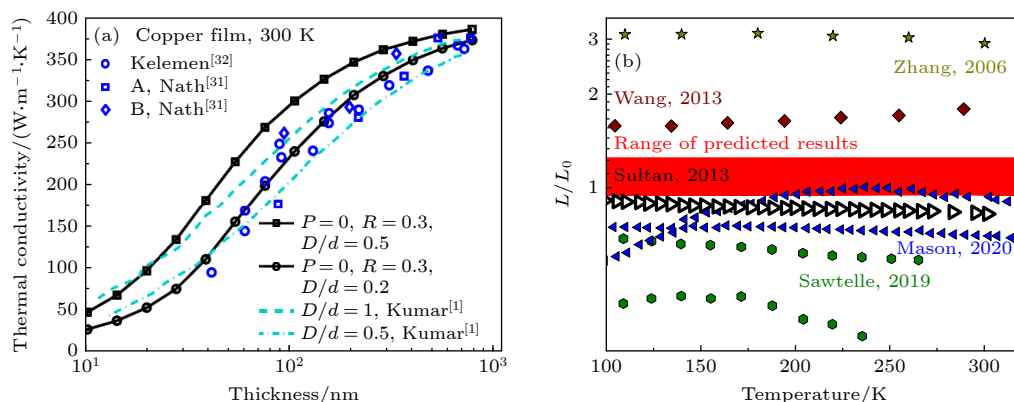


图 5 (a) 铜纳米薄膜理论计算与实验测量的热导率和薄膜厚度的关系^[56]; (b) 金纳米薄膜的理论计算与实验的归一化洛伦兹数随温度的变化^[67]

Fig. 5. (a) Calculated and experimental thermal conductivity with respect to thickness of copper nanofilm^[56]; (b) the calculated and experimental normalized Lorenz number for gold^[67].

研究. 2010 年 Stojanovic 等^[61]将 MS 模型扩展到方形金属纳米线上, 定量地研究了常见金属纳米线的热导率和洛伦兹数, 发现洛伦兹数偏离标准值是声子和非弹性声电散射共同导致的. 例如, 室温下截面边长为 300 nm 的金纳米线的导热中声子贡献约为 2%, 其洛伦兹数接近标准值; 而同样尺寸的钨纳米线中声子导热贡献占比约为 30%, 其洛伦兹数高于标准值约 40%. 近年来金属纳米结构中洛伦兹数的实验测量结果出现较大差异. 以金纳米薄膜和银纳米线的洛伦兹数测量值为例, 2006—2020 年间大量的实验测量工作既发现了高于标准洛伦兹数的结果^[57,58,62,63], 也发现了低于标准值的结果^[21,59,60,64–66]. 2021 年 Hu 等^[67]通过第一性原理计算得到了金和钨中电子和声子模式的导热物性, 结合玻尔兹曼方程, 对金和钨纳米结构的洛伦兹数进行了计算分析. 研究发现室温下金纳米薄膜的声子导热贡献占比低于 3%, 洛伦兹数如图 5(b) 中红色区域所示, 相对标准值的偏离小于 40%. 研究同时发现金和钨纳米结构中声子对热导率的贡献比例与体块中的数值差异很大, 且对温度、尺寸敏感. 以上关于导热和洛伦兹数的研究结果均为悬空金属纳米结构的实验和理论结果, 然而很多实际应用中, 金属纳米结构需要在基底上使用. 2013 年 Lin 等^[58]实验上发现基底可导致金纳米薄膜热导率下降 60%. 2021 年 Dong 等^[68]发现在相同基底上厚度分别为 40.5, 66.3, 115.8 nm 的金纳米薄膜之间电导率的差异接近一个数量级, 而热导率间的差异相对较小, 室温下分别为 87, 90, 105 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 尺寸效应相对较弱. 综上所述, 铜、金、银纳米结构中

热导率的尺寸效应得到了大量实验和理论的研究, 且现有理论可用来定量解释热导率随尺寸的变化. 而金属纳米结构洛伦兹数的实验测量结果出现了较大差异. 理论计算表明金属纳米结构的洛伦兹数与声子对导热的贡献占比和非弹性散射有关, 其中金纳米薄膜的结果表明其洛伦兹数相对标准值的偏离应在 40% 以内. 此外, 基底可进一步降低金属纳米结构的热导率, 并可影响电导率和热导率的尺寸效应.

二维材料的成功制备使其应用成为了可能, 二维材料导热的研究也逐渐成为一个重要方向. 其中二维金属导热的研究仍在起步阶段. 2019 年 Huang 等^[69]对二维金属性 Nb_2C 进行了计算并发现声电散射可使声子热导率下降数倍. 研究表明其声电散射作用可以反映在声电散射相空间上. 2022 年 Wang 等^[70]对 3 种金属性 MXene, 即 Ti_2CF_2 , Ti_2CCl_2 , 和 $\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_2$ 进行了计算分析. 研究发现热导率范围为 54.3—104.7 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$. 电子和声子作为热载流子在导热中同等重要, 其中电子导热对总热导率的贡献范围为 37%—61%. 另一方面, 二维金属性 MXene 在室温下的洛伦兹数要低于标准值 15% 左右. 整体上看, 现有的二维金属导热的研究仍较为零散, 有待进一步的探究.

3 温度、压强与磁场对金属导热的影响

3.1 温度的影响

金属作为重要的结构材料, 在不同的温度环境下均有着广泛的应用. 温度会改变电子和声子的分

布, 影响传热中的载流子的相互作用, 从而影响热导率. 定性理论分析^[6,71]与大量定量计算^[24,33,36,42,44,45]均表明, 200—800 K 下金属中的电子热导率趋于定值. 这是因为随温度上升, 电子比热容的上升与弛豫时间的下降对电子导热的作用相互抵消. 金属中声子导热随温度的变化则如上文讨论, 体现在三声子散射和声电散射的相对强弱上. 近年来金属导热受温度影响的重要成果体现在威德曼-弗朗兹定律上. 威德曼-弗朗兹定律在室温及以上区域是基本成立的, 且多数金属的洛伦兹数相对标准值的偏差低于 10%^[6,34]. 然而在中低温区洛伦兹数随温度的变化规律则较为复杂. 实验上发现金属铜的洛伦兹数在 0 K 附近接近标准值, 而在 10—100 K 附近则可低于标准值 60%^[20,72]. 0 K 附近因电子散射过程中电子与杂质的弹性散射占主导, 因而测得的洛伦兹数与标准值是一致的. 为揭示洛伦兹数在中低温下偏离标准值的机理, 2019 年 Lavasani 等^[71]结合了德拜模型与理论推导, 考虑电子在导电和导

热过程中不同的散射机制, 对两种过程使用了不同的计算形式. 结果表明, 在室温及以上的温度范围内, 导热和导电过程的电子散射率是相同的; 然而在低于这一温度时, 导热过程的电子散射率要高于导电过程的电子散射率. 因此得到了中低温区洛伦兹数低于标准值的结论, 与实验相一致. 但是, 上述结论为定性的推导和计算, 无法和实验结果进行直接定量对比. 2020 年 Li 等^[26]通过第一性原理计算对洛伦兹数的温度变化规律进行了定量分析. 该研究推导了散射率计算的公式, 并认为计算电导率时应使用动量弛豫时间 (MRTA), 而计算热导率时应使用能量弛豫时间 (ERTA). 通过对比 ERTA, MRTA 以及 Allen 模型计算得到的铝和铜的电导率和热导率, 证实了上述弛豫时间的选取方法. 其中铜的电导率和热导率如图 6(a), (b) 所示, 与实验值吻合良好. 值得注意的, 是中低温下铜的电子热导率和电导率均随温度降低迅速增大, 这是因为低温时, 电子的弛豫时间随温度下降而急剧

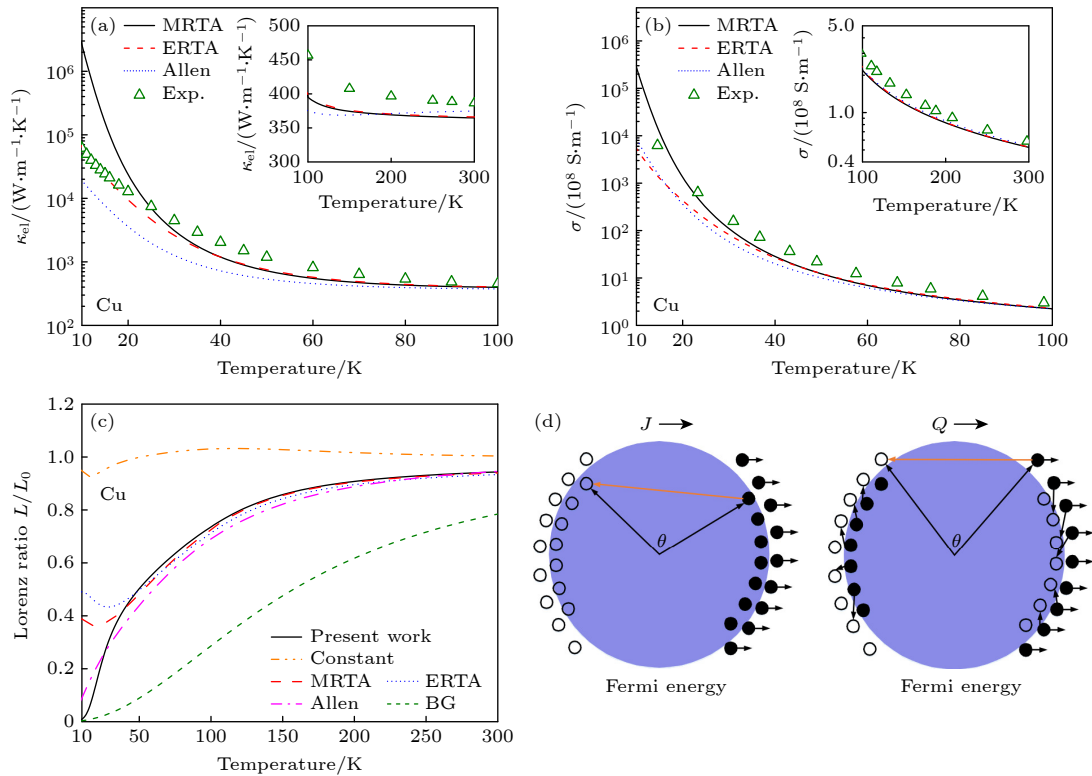


图 6 考虑 MRTA, ERTA 计算的铜的 (a) 电子热导率和 (b) 电导率^[26]与 Allen 模型结果的对比; (c) MRTA, ERTA, 常弛豫时间近似 (Constant), Allen 模型和布洛赫-格律乃森模型 (BG) 计算得到的铜的洛伦兹数的对比^[26]; (d) 外电场与温度梯度下电子的散射过程, 实心圆代表占据的电子态, 空心圆代表未占据的电子态^[26]

Fig. 6. Calculated (a) electron thermal conductivity and (b) electrical conductivity of copper considering MRTA and ERTA^[26], compared with the results from the Allen model; (c) the calculated Lorenz number by MRTA, ERTA, constant relaxation time approximation (Constant), Allen model, and the BG model for Cu^[26]; (d) the electron scattering in an electric field and under a temperature gradient^[26]. Note that the filled small spheres are occupied electron states and the open small spheres are unoccupied electron states.

上升. 据此, 该研究获得了如图 6(c) 所示的中低温下洛伦兹数随温度的变化关系, 并对比了不同方法和模型的结果. 进一步, 该研究对电子的散射过程进行了分析. 如图 6(d) 所示, 大散射角度的弹性散射与小散射角度的非弹性散射均可对电子热输运产生影响, 但只有大散射角度的弹性散射会对电输运产生明显影响. 中低温下激发的声子多为低频长波声子, 因此电声散射中非弹性散射的比例上升. 电流输运相较于热流输运受到的抑制作用较小, 导致洛伦兹数低于标准值. 综上所述, 在中低温区, 金属中电输运与电子热输运过程中不同的散射机制导致了洛伦兹数相对标准值的偏离. 这一结论在理论模型与单质金属的计算中得到了验证.

3.2 压强的影响

作为重要的结构材料, 金属在很多工程中往往工作在应力条件下. 此外, 压强作为调控金属热导率的重要手段也受到了广泛的关注和研究. 然而在实验上, 维持高压强的同时进行热导率测量有一定的困难. 金刚石铁砧腔测量法可在数百个 GPa 下进行实验, 但实验复杂, 实现难度大^[73]. 理论研究方面, 在 20 世纪 80 年代, Bohlin^[74] 考虑金属中的电子导热, 通过结合布洛赫-格律奈森模型和自由电子气模型推导了金属热导率随压强的变化规律. 研究发现增大压强会减弱电声相互作用, 电子弛豫时间延长, 导致热导率增大. 2019 年 Giri 等^[75] 通过第一性原理计算电声相互作用及电子热导率, 发现符合自由电子气模型的金属铝、金、银的热导率

随压强增大而增大, 这和 Bohlin 模型的规律一致. 2019 年 Gomi 和 Yoshino^[76] 基于柯林加-科恩-罗斯托克 (KKR) 格林函数方法结合相干势近似 (CPA), 使用久保-格林伍德方法计算了大量不同温度与压强下金属铂的电子热导率, 并发现了其热导率随压强增大而增大. 虽然这种计算方法可以快速获得大量的数据, 然而难以获得诸如电子弛豫时间等微观信息. 2022 年 Giri 等^[77] 进一步研究了铝的热导率受压强的影响. 如图 7(a) 所示, 研究发现随压强增大, 铝的热导率增大速度要快于高热半导体材料. 此外, 铝在 200 GPa 的压强下热导率可达 2000 W/(m·K). 为了更好地理解压强对导热的影响机制, 2022 年 Zhang 等^[78] 通过第一性原理对 3 种典型金属铝、钨、铂的热导率-压强关系进行了对比分析. 研究发现虽然铝、钨、铂的电子热导率均随压强增大而增大, 但机制并不相同. 如图 7(b) 所示, 对于铝这种自由电子金属而言, 电子热导率随压强增加的原因是电声相互作用强度下降. 铂和钨是费米能上 d 轨道电子较多的过渡金属, 图 7(c) 以钨为例进行分析. 首先, 钨的热导率随压强增大的增幅不如铝大. 其次, 钨电子热导率随压强上升的主要原因是电子群速度的上升; 而电子弛豫时间随压强变化有限, 表明电声相互作用不是主导因素. 此外, 这一工作发现铝、钨、铂的声子热导率同样随压强上升而上升. 综上所述, 自由电子金属的热导率随压强增加的增幅较大, 原因是电声相互作用减弱; 费米能包含 d 轨道电子的过渡金属的热导率随压强增大的增幅较小, 上述机制与电子群速度

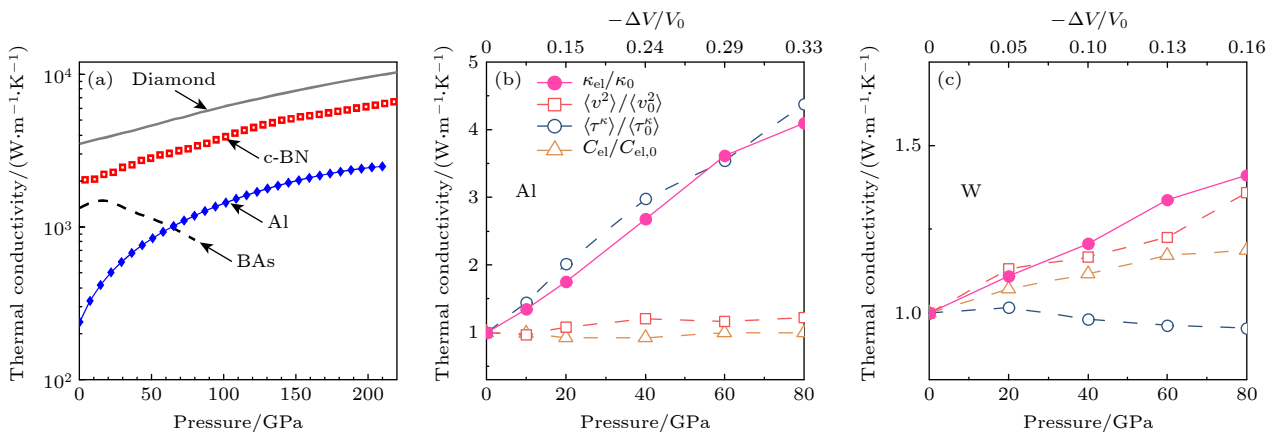


图 7 (a) 铝、金刚石、立方氮化硼和砷化硼的热导率随压强的变化^[77]; (b) 铝、(c) 钨的归一化电子热导率、平均速度、弛豫时间和总电子比热容随压强的变化^[78]

Fig. 7. (a) Variation of thermal conductivity with pressure for aluminum, diamond, cubic boron nitride, and boron arsenide^[77]; normalized electron thermal conductivity, averaged velocity, relaxation time, and total electron specific heat of (b) Al and (c) W as a function of pressure^[78].

有较大关联. 非单质金属以及费米能包含更复杂轨道成分的金属中, 热导率随压强的变化关系有待进一步的探索研究.

3.3 磁场的影响

磁场对金属热导率的影响在实验上有重要意义. 一般认为在 2—60 K 附近的温区, 施加数个特斯拉的磁场可显著抑制电子热导率, 同时对声子的热导率影响可忽略. 因此在实验上可以通过这种方式来分离出金属中的声子热导率^[12,72]. 为研究磁场强度对电子热输运的影响, 1996 年 Gregg 和 Haar^[19] 基于自由电子气模型进行了推导, 并获得了金属中电子热导率随磁场强度变化的解析关系式, 结果表明电子的热导率随磁场强度增大而下降, 且磁场对电子导热的抑制效果与电子平均自由程正相关. 在平均自由程 10—100 Å 的情况下, 数个特斯拉的磁场强度对电子热导率的作用可忽略. 2016 年 Yang 等^[79] 通过第一性原理计算定量研究了磁场对铝、镍和铈的电子弛豫时间和热输运性质的影响. 研究发现铝、镍、铈在布里渊区中的电子分布存在差异, 因此电子与磁场的耦合方式不同. 此外, 铈中出现了电子热导率随磁场强度增大而增大的现象, 300 K 下, 500 T 的磁场强度可使电子热导率上升 10%. 以上研究表明如果通过磁场改变金属的热导率, 磁场强度需达到数个特斯拉. 这一强度接近实验极限, 未来的研究中若能降低这一磁场强度将会带来重大的应用价值.

4 总结与展望

基于理论与计算的进步, 现阶段对金属导热的定量研究进展迅速. 本文梳理了近年来金属导热理论与计算领域的重要研究成果. 金属中声子对导热的贡献比例一直是研究的重点, 研究发现这与金属类型有一定的关联. 金、银、铜、铝中声子对导热的贡献比例低于 5%, 部分过渡金属中这一比例可超过 10%. 金属间化合物的声子导热贡献比例与原胞的复杂度有关, 而金属性陶瓷中声子导热贡献占比约为 26%—74%. 声子导热的贡献使得部分金属如钨、氮化钛的洛伦兹数高于标准值. 另一方面, 金属的洛伦兹数在室温以上普遍趋于稳定, 而在中低温区时则低于标准值, 这是因为电输运与电子热输运过程中有不同的散射机制. 纳米尺度下金属导热的情况十分复杂, 涉及晶界、边界等多种散射机

制, 仍处于探索与发掘阶段. 压强与磁场对金属热导率的影响与具体的电子结构有较大关联, 相关的理论计算近年来得到了一定程度的发展, 为未来金属热导率调控设计等方面提供了支撑. 在未来的金属导热研究中, 实验上, 更好地合成与表征金属纳米材料的导热性质仍是重点研究方向. 理论上, 除了上述的内容与方向, 以下内容可能成为未来研究的重点.

金属导热中的物理问题. 1) 金属中热载流子的多种散射机制. 除了电声散射和三声子散射外, 热载流子还会受到各种界面、边界、位错、原子空位等的散射作用. 建立计算理论框架与探索相关机制一方面可以扩展现有的金属导热基础理论, 另一方面也可揭示不同加工工艺对金属导热的影响机理. 2) 非晶金属的导热机制. 非晶金属又名金属玻璃, 其硬度强度相较晶态金属更高. 但因这种金属的原子为无序堆积, 常规基于平面波展开的第一性原理计算难以施加周期性边界条件. 另一方面, 非晶半导体的导热理论已有很大发展, 并建立了基于热传播子、局域子等的多种导热理论. 然而这些机制均针对原子的振动, 非晶金属中的电子如何传递, 如何与原子振动相互作用而影响导热有待进一步探讨. 3) 液态金属的导热机制. 液态金属是重要的核电冷却剂, 相较固态金属而言其原子间作用力更弱. 在这种情况下, 电子在输运中受到的散射机制、原子运动对导热的贡献, 以及不同掺杂对液态金属导热的影响机制均有待进一步探索.

金属导热的设计与调控问题. 1) 合金的导热设计. 合金相较纯金属强度更高, 是应用广泛的结构材料. 但合金的热导率相较纯金属低, 这是因为合金中有很多的析出低热导率第二相, 且热载流子会受到固溶原子以及界面的散射. 平衡设计高强度和高导热合金是有较大应用价值的学科交叉问题. 2) 微纳结构的金属导热设计. 微纳尺度热测量实验、芯片内传热等情况, 需要考虑其中金属导热的尺寸效应. 虽然已有大量实验理论工作开展, 但是如何通过设计微观结构, 调整金属内部成分等方式控制尺寸效应, 按需求设计整体金属的导热研究现在仍开展较少, 这一设计问题有待进一步研究.

参考文献

- [1] Shah R K, Sekulic D P 2003 *Fundamentals of Heat Exchanger Design* (John Wiley & Sons)
- [2] Rajagopal M C, Chang H C, Man T, Kuntumalla G, Meng Y,

- Sundar S, Zhao H, Salapaka S, Shao C, Ferreira P, Miljkovic N, Sinha S 2019 *Int. J. Heat Mass Transf.* **143** 118497
- [3] Lu D, Wong C 2009 *Materials for Advanced Packaging* (Vol. 181) (Springer)
- [4] Kittel C 2005 *Introduction to Solid State Physics* (New York: John Wiley & Sons, inc)
- [5] Jones W, March N H 1985 *Theoretical Solid State Physics* (Vol. 35) (Courier Corporation)
- [6] Tritt T M ed 2005 *Thermal Conductivity: Theory, Properties, and Applications* (New York: Springer)
- [7] Franz R, Wiedemann G 1853 *Ann. Phys.* **165** 497
- [8] Lorenz L 1881 *Ann. Phys.* **249** 422
- [9] Drude P 1900 *Ann. Phys.* **306** 566
- [10] Sommerfeld A 1928 *Z. Phys.* **47** 43
- [11] Butler W H, Williams R K 1978 *Phys. Rev. B* **18** 6483
- [12] Lang H N D, Kempen H V, Wyder P 1978 *J. Phys. F* **8** L39
- [13] Williams R K, Yarbrough D W, Masey J W, Holder T K, Graves R S 1981 *J. Appl. Phys.* **52** 5167
- [14] Williams R K, Graves R S, Hebble T L, McElroy D L, Moore J P 1982 *Phys. Rev. B* **26** 2932
- [15] Williams R K, Butler W H, Graves R S, Moore J P 1983 *Phys. Rev. B* **28** 6316
- [16] Klemens P G (Seitz F, Turnbull D ed) 1958 *Solid State Physics* (Academic Press) pp1–98
- [17] Slack G A (Ehrenreich H, et al. ed) 1979 *Solid State Physics* (Academic Press) pp1–71
- [18] Klemens P G, Williams R K 1986 *Int. Metals Rev.* **31** 197
- [19] Gregg J F, Haar D t 1996 *Eur. J. Phys.* **17** 303
- [20] White G K, Tainsh R J 1960 *Phys. Rev.* **119** 1869
- [21] Wang J L, Wu Z Z, Mao C K, Zhao Y F, Yang J K, Chen Y F 2018 *Sci. Rep.* **8** 4862
- [22] Poncé S, Margine E R, Verdi C, Giustino F 2016 *Comput. Phys. Commun.* **209** 116
- [23] Liu T H, Zhou J, Li M, Ding Z, Song Q, Liao B, Fu L, Chen G 2018 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **115** 879
- [24] Chen Y, Ma J, Li W 2019 *Phys. Rev. B* **99** 020305
- [25] Jain A, McGaughey A J H 2016 *Phys. Rev. B* **93** 081206
- [26] Li S, Tong Z, Zhang X, Bao H 2020 *Phys. Rev. B* **102** 174306
- [27] Bao H, Chen J, Gu X, Cao B 2018 *ES Energy Environ.* **1** 16
- [28] Broido D A, Malorny M, Birner G, Mingo N, Stewart D A 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 231922
- [29] Walker C T, Pohl R O 1963 *Phys. Rev.* **131** 1433
- [30] Bardeen J, Pines D 1955 *Phys. Rev.* **99** 1140
- [31] Rice T M 1965 *Ann. Phys.* **31** 100
- [32] Langer J S 1960 *Phys. Rev.* **120** 714
- [33] Giri A, Tokina M V, Prezhd O V, Hopkins P E 2020 *Mater. Today Phys.* **12** 100175
- [34] Tong Z, Li S, Ruan X, Bao H 2019 *Phys. Rev. B* **100** 144306
- [35] Wang Y, Lu Z, Ruan X 2016 *J. Appl. Phys.* **119** 225109
- [36] Wen S, Ma J, Kundu A, Li W 2020 *Phys. Rev. B* **102** 064303
- [37] Li S, Tong Z, Shao C, Bao H, Frauenheim T, Liu X 2022 *The J. Phys. Chem. Lett.* **13** 4289
- [38] Su C, Li D, Luo A A, Ying T, Zeng X 2018 *J. Alloys Compd.* **747** 431
- [39] Tong Z, Bao H 2018 *Int. J. Heat Mass Transf.* **117** 972
- [40] Liu Y Z, Zheng B C, Jian Y X, Zhang L, Yi Y L, Li W 2020 *Intermetallics* **124** 106880
- [41] Daeumer M, Sandoval E D, Azizi A, Bagheri M H, Bae I T, Panta S, Koulakova E A, Cotts E, Arvin C L, Kolmogorov A N, Schiffrès S N 2022 *Acta Mater.* **227** 117671
- [42] Wang A, Li S, Ying T, Zeng X, Bao H 2023 *J. Appl. Phys.* **133** 015101
- [43] Li C, Ravichandran N K, Lindsay L, Broido D 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 175901
- [44] Kundu A, Ma J, Carrete J, Madsen G K H, Li W 2020 *Mater. Today Phys.* **13** 100214
- [45] Li S, Wang A, Hu Y, Gu X, Tong Z, Bao H 2020 *Mater. Today Phys.* **15** 100256
- [46] Yang J Y, Zhang W, Xu C, Liu J, Liu L, Hu M 2020 *Int. J. Heat Mass Transf.* **152** 119481
- [47] Kundu A, Yang X, Ma J, Feng T, Carrete J, Ruan X, Madsen G K H, Li W 2021 *Phys. Rev. Lett.* **126** 115901
- [48] Liu Z, Luo T 2021 *Appl. Phys. Lett.* **118** 043102
- [49] Moore A L, Shi L 2014 *Mater. Today* **17** 163
- [50] Cahill D G, Braun P V, Chen G, Clarke D R, Fan S, Goodson K E, Keblinski P, King W P, Mahan G D, Majumdar A, Maris H J, Phillpot S R, Pop E, Shi L 2014 *Appl. Phys. Rev.* **1** 011305
- [51] Chen G 2005 *Nanoscale Energy Transport and Conversion: A Parallel Treatment of Electrons, Molecules, Phonons, and Photons* (Oxford: Oxford University Press)
- [52] Mayadas A F, Shatzkes M 1970 *Phys. Rev. B* **1** 1382
- [53] Nath P, Chopra K L 1974 *Thin Solid Films* **20** 53
- [54] Kelemen F 1976 *Thin Solid Films* **36** 199
- [55] Kumar S, Vradis G C 1994 *J. Heat Transfer* **116** 28
- [56] Feng B, Li Z, Zhang X 2009 *Thin Solid Films* **517** 2803
- [57] Zhang Q G, Cao B Y, Zhang X, Fujii M, Takahashi K 2006 *Phys. Rev. B* **74** 134109
- [58] Lin H, Xu S, Li C, Dong H, Wang X 2013 *Nanoscale* **5** 4652
- [59] Sawtelle S D, Reed M A 2019 *Phys. Rev. B* **99** 054304
- [60] Mason S J, Wesenberg D J, Hojem A, Manno M, Leighton C, Zink B L 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 065003
- [61] Stojanovic N, Maithripala D H S, Berg J M, Holtz M 2010 *Phys. Rev. B* **82** 075418
- [62] Wang H, Liu J, Zhang X, Takahashi K 2013 *Int. J. Heat Mass Transf.* **66** 585
- [63] Cheng Z, Liu L, Xu S, Lu M, Wang X 2015 *Sci. Rep.* **5** 10718
- [64] Kojda D, Mitdank R, Handwerg M, Mogilatenko A, Albrecht M, Wang Z, Ruhhammer J, Kroener M, Woias P, Fischer S F 2015 *Phys. Rev. B* **91** 024302
- [65] Zhao Y, Fitzgerald M L, Tao Y, Pan Z, Sauti G, Xu D, Xu Y-Q, Li D 2020 *Nano Lett.* **20** 7389
- [66] Avery A D, Mason S J, Bassett D, Wesenberg D, Zink B L 2015 *Phys. Rev. B* **92** 214410
- [67] Hu Y, Li S, Bao H 2021 *Phys. Rev. B* **103** 104301
- [68] Dong L, Wu X, Hu Y, Xu X, Bao H 2021 *Chin. Phys. Lett.* **38** 027202
- [69] Huang Y, Zhou J, Wang G, Sun Z 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 8503
- [70] Wang A, Li S, Zhang X, Bao H 2022 *Phys. Rev. Mater.* **6** 014009
- [71] Lavasani A, Bulmash D, Das Sarma S 2019 *Phys. Rev. B* **99** 085104
- [72] Yao M, Zebarjadi M, Opeil C P 2017 *J. Appl. Phys.* **122** 135111
- [73] Mao H K, Chen X J, Ding Y, Li B, Wang L 2018 *Rev. Mod. Phys.* **90** 015007
- [74] Bohlin L 1976 *Solid State Commun.* **19** 389
- [75] Giri A, Gaskins J T, Li L, Wang Y S, Prezhd O V, Hopkins P E 2019 *Phys. Rev. B* **99** 165139
- [76] Gomi H, Yoshino T 2019 *Phys. Rev. B* **100** 214302
- [77] Giri A, Karna P, Hopkins P E 2022 *J. Phys. Chem. Lett.* **13** 10918
- [78] Zhang X, Li S, Wang A, Bao H 2022 *Phys. Rev. B* **106** 094313
- [79] Yang J, Yue S, Hu M 2016 *Phys. Rev. B* **94** 235153

SPECIAL TOPIC—Heat conduction and its related interdisciplinary areas

Recent advances in thermal transport theory of metals*

Wang Ao¹⁾²⁾ Sheng Yu-Fei¹⁾²⁾ Bao Hua^{1)2)†}1) (*Global Institute of Future Technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China*)2) (*University of Michigan-Shanghai Jiao Tong University Joint Institute, Shanghai 200240, China*)

(Received 17 July 2023; revised manuscript received 19 September 2023)

Abstract

Metal is one of the most widely used engineering materials. In contrast to the extensive research dedicated to their mechanical properties, studies on the thermal conductivity of metals remain relatively rare. The understanding of thermal transport mechanisms in metals is mainly through the Wiedemann-Franz Law established more than a century ago. The thermal conductivity of metal is related to both the electron transport and the lattice vibration. An in-depth understanding of the thermal transport mechanism in metal is imperative for optimizing their practical applications. This review first discusses the history of the thermal transport theory in metals, including the Wiedemann-Franz law and models for calculating phonon thermal conductivity in metal. The recently developed first-principles based mode-level electron-phonon interaction method for determining the thermal transport properties of metals is briefly introduced. Then we summarize recent theoretical studies on the thermal conductivities of elemental metals, intermetallics, and metallic ceramics. The value of thermal conductivity, phonon contribution to total thermal conductivity, the influence of electron-phonon interaction on thermal transport, and the deviation of the Lorenz number are comprehensively discussed. Moreover, the thermal transport properties of metallic nanostructures are summarized. The size effect of thermal transport and the Lorenz number obtained from experiments and calculations are compared. Thermal transport properties including the phonon contribution to total thermal conductivity and the Lorenz number in two-dimensional metals are also mentioned. Finally, the influence of temperature, pressure, and magnetic field on thermal transport in metal are also discussed. The deviation of the Lorenz number at low temperatures is due to the different electron-phonon scattering mechanisms for thermal and electrical transport. The mechanism for the increase of thermal conductivity in metals induced by pressure varies in different kinds of metals and is related to the electron state at the Fermi level. The effect of magnetic field on thermal transport is related to the coupling between the electron and the magnetic field, therefore the electron distribution in the Brillouin zone is an important factor. In addition, this review also looks forward to the future research directions of metal thermal transport theory.

Keywords: thermal conductivity, electron thermal conductivity, phonon thermal conductivity, Lorenz number

PACS: 72.15.Eb, 74.25.fc, 63.20.kd, 73.63.-b

DOI: [10.7498/aps.73.20231151](https://doi.org/10.7498/aps.73.20231151)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52122606).

† Corresponding author. E-mail: hua.bao@sjtu.edu.cn

专题: 热传导及其相关交叉领域研究 • 封面文章

非封闭式热斗篷热防护特性*

苗钰钊 唐桂华†

(西安交通大学能源与动力工程学院, 热流科学与工程教育部重点实验室, 西安 710049)

(2023 年 8 月 2 日收到; 2023 年 9 月 13 日收到修改稿)

高超声速飞行器在飞行过程中产生大量气动热, 高效的热防护技术对保证其正常工作具有重要意义. 本文基于热超材料调控热流传播路径思想, 针对高超声速飞行器头锥, 采用坐标变换法设计非封闭式点变换热斗篷及简化近似的多层结构. COMSOL 数值模拟研究表明, 两种结构均有效实现导热和辐射热流的热绕流, 使部分热量沿头锥表面传播, 头锥前端温度显著降低, 机体升温速率减缓. 但其热防护性能的提升要求材料固相和辐射热导率低于原隔热材料. 进一步设计了非封闭式域变换热斗篷, 材料固相和辐射热导率均可高于原隔热材料. 模拟结果表明, 热绕流显著提升了域变换热斗篷的热防护能力, 相比于纯隔热材料, 头锥前端温度降低达 100 K, 机体降温达 10 K, 展现出重要的热防护应用潜力.

关键词: 热超材料, 坐标变换, COMSOL, 热防护**PACS:** 44.10.+i, 44.40.+a, 81.05.Xj**DOI:** 10.7498/aps.73.20231262

1 引言

当高超声速飞行器以高超声速长航时飞行时, 飞行器表面与周围空气发生剧烈摩擦, 头锥和前缘等尖锐部件气动热高达几十 MW/m^2 量级, 给飞行器的安全设计带来巨大挑战^[1,2]. 发展先进的热防护系统, 满足飞行器外层防热、内层隔热的基本需求, 对于飞行器结构稳定及内部仪器设备的安全运行至关重要^[3]. 根据防热原理不同, 热防护系统可分为被动防热、半被动防热和主动防热三类. 发汗冷却^[4-6]、热管冷却^[7,8]等主动/半主动防热技术具有优越的热防护性能, 但其结构和技术复杂, 仍处于探索阶段. 以隔热材料为代表的被动防热技术可靠, 结构简单, 在热防护系统中使用最为广泛. 面对严酷的热力学环境, 高速飞行器所用的隔热材料必须具有轻质、高效及耐高温等特点^[9]. 王飞等^[10]设计了“耐高温层+隔热缓冲层+核心隔热层”的多功能多层次一体化热防护结构. 由外至内, 耐高温

层抵御高温冲击, 维持气动外形, 隔热缓冲层进一步降低温度, 核心隔热层具有极佳的隔热性能. 气凝胶是目前隔热性能最好的固体材料^[11], 且满足高超声速飞行器的轻质化要求^[12], 可用作核心隔热层材料. 然而, 高温辐射传热使气凝胶等效热导率显著增大^[13]. 面对高超声速飞行器的极端气动加热环境, 同时抑制向机体的导热及辐射传热是提升热防护性能的有效方法, 这对隔热材料提出了新的要求与挑战.

近年来, 热超材料以其卓越的热流调控能力, 得到了快速发展^[14-18]. 基于变换热学设计的热隐身斗篷, 可以使热流沿斗篷绕过内部区域后恢复原来的传播路径, 理论上既可以阻止热量向内部传递, 又可以避免对外部温度场的扰动, 展现重要热防护应用潜力. 针对热传导, Narayana 等^[19]构建了环形多层结构热隐身斗篷, 数值和实验研究发现其隔热性能优于组成材料聚酰亚胺. 2020 年, Xu 等^[20]提出同时控制导热及辐射传热的热变换理论, 为设计热隐身斗篷同时控制导热和辐射传热进而

* 国家自然科学基金 (批准号: 52130604, 51825604) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ghtang@mail.xjtu.edu.cn

提升热防护性能提供了理论基础.

然而, 热隐身斗篷的研究多局限于简单几何结构^[21,22], 且要求完全包裹被保护区域. 对于高超声速飞行器, 其复杂外形增大了设计难度, 难以采用整体包裹式的热隐身斗篷实现热防护. 因此, 以高超声速飞行器头锥为研究对象, 本文提出非封闭式热斗篷, 作为核心隔热层的防护材料, 利用导热及辐射的高温热绕流特性, 实现复杂几何区域热防护, 通过有限元软件 COMSOL Multiphysics 进行数值仿真验证, 为高超声速飞行器的热防护提出了新的途径.

2 模型与设计方法

在不改变飞行器气动外形的前提下, 为提升头锥热防护性能, 本文围绕气凝胶构成的核心隔热层进行坐标变换设计非封闭式热斗篷. 气凝胶作为参与性辐射介质, 热辐射在气凝胶骨架结构上会发生吸收、发射和散射等过程^[13]. 由于满足光学厚介质假设, 气凝胶内部的辐射传热可用 Rosseland 模型描述^[23]. 基于傅里叶导热模型与 Rosseland 辐射模型, Xu 等^[20]通过坐标变换实现对导热和辐射热流的同时控制, 变换参数为

$$(\rho C)' = \rho_0 C_0 / \det \mathbf{A}, \quad n' = n_0, \\ \beta' = \mathbf{A}^{-\tau} \beta_0 \mathbf{A}^{-1} \det \mathbf{A}, \quad \kappa' = \mathbf{A} \kappa_0 \mathbf{A}^{\tau} / \det \mathbf{A}, \quad (1)$$

其中, κ 是热导率, β 是 Rosseland 平均消光系数, n 是相对折射率, ρ 和 C 分别是密度和热容, 下标 0 表示变换前的均质材料, $\mathbf{A}$ 为雅可比变换矩阵^[24], $\mathbf{A}^{\tau}$ 表示矩阵 $\mathbf{A}$ 的转置.

高超声速飞行器飞行时的壁面热流分布情况如图 1(a) 所示, 头锥和机翼前缘的壁面热流密度最大^[25]. 以头锥热防护为研究目标, 本文设计了如图 1(b) 所示的二维简化模型. 头锥外形可视为由椭圆曲线与倾斜直线相连而成, 因此, 以 θ_1 为分界, 在极坐标系中对头锥外形曲线作分段描述. 对于倾斜直线段, 分别以分界处椭圆极径长度 R_0 与倾斜直线的极径长度 R 表示辅助线 OD 的长度, 根据几何关系, 得到如下等式:

$$R_0 \sin(\gamma + \theta_1) = R \cos[\theta - (\pi/2 - \gamma)]. \quad (2)$$

于是, 头锥曲线在极坐标系中可表示为

$$R = \begin{cases} \frac{ab}{\sqrt{a^2 \sin^2 \theta + b^2 \cos^2 \theta}}, & 0 \leq \theta \leq \theta_1, \\ \frac{R_0 \sin(\gamma + \theta_1)}{\cos[\theta - (\pi/2 - \gamma)]}, & \theta_1 < \theta \leq \theta_2, \end{cases} \quad (3)$$

式中, a, b 分别是椭圆的长短轴, R_0 表示椭圆段末端的极径长度, θ_1 和 θ_2 分别为倾斜段起点和末端的极角, γ 为倾斜段与水平方向的夹角.

基于宏观热流调控思想, 作如下点变换:

$$r' = \frac{R_2 - R_1}{R_2} r + R_1, \quad \theta' = \theta, \quad (4)$$

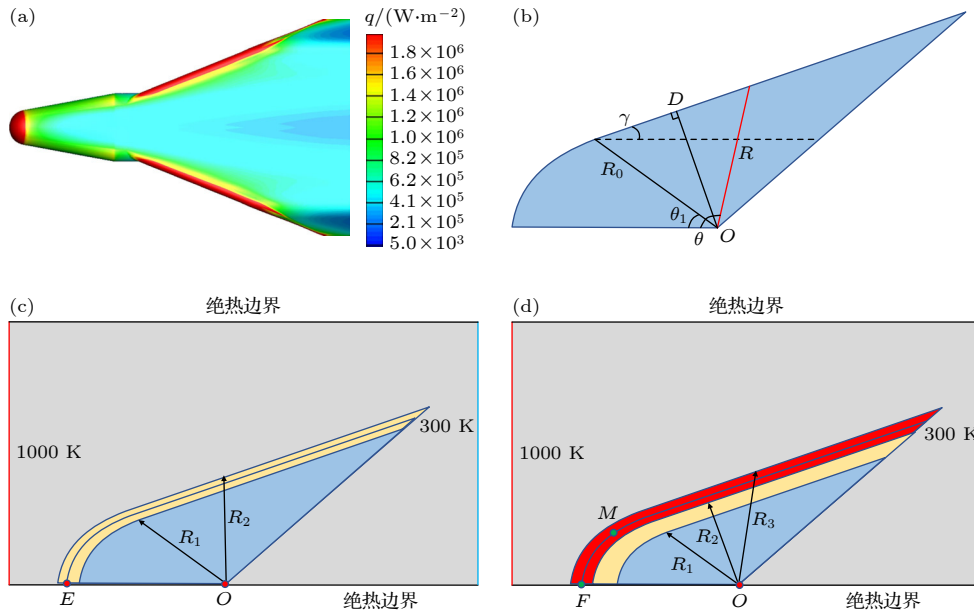


图 1 几何变换与计算模型 (a) 高超声速飞行器壁面热流分布; (b) 头锥二维简化模型; (c) 点变换热斗篷; (d) 域变换热斗篷

Fig. 1. Schematic of thermal cloak and computational model: (a) Heat flux of hypersonic vehicle surface; (b) simplified geometry of nose cone; (c) point transformation thermal cloak; (d) region transformation thermal cloak.

其中, 头锥曲线 R_2 由 (3) 式表达, $a = 0.2$ m, $b = 0.1$ m, $\gamma = 15^\circ$, $\theta_1 = 40^\circ$, $\theta_2 = 144^\circ$, $R_1 = 0.8R_2$. 如图 1(c) 所示, 区域 Ω_2 ($R_1 < r < R_2$) 表示由气凝胶隔热材料构成的核心隔热层, 经过坐标变换, 将头锥区域 Ω_1 ($0 < r < R_2$) 压缩为区域 Ω_2 ($R_1 < r < R_2$), 代替气凝胶材料形成非封闭热斗篷, 其理论热导率和消光系数由 (1) 式计算得到. 理论上, 导热及辐射热流将绕过机体, 在热斗篷层内传递, 形成热绕流, 起到热防护效果.

由于点变换热斗篷内边界的理论参数具有奇异性, 本文进一步提出如图 1(d) 所示的域变换, 变换关系如下:

$$r' = \frac{R_3 - R_2}{R_3 - R_1}r + \frac{R_2 - R_1}{R_3 - R_1}R_3, \quad \theta' = \theta, \quad (5)$$

其中, R_3 由 (3) 式表示, $a = 0.2$ m, $b = 0.1$ m, $\gamma = 15^\circ$, $\theta_1 = 40^\circ$, $\theta_2 = 144^\circ$, $R_2 = 0.9R_3$, $R_1 = 0.7R_3$. 经坐标变换, 原核心隔热层 Ω_3 ($R_1 < r < R_3$) 被压缩形成热斗篷 Ω_4 ($R_2 < r < R_3$), 以“热斗篷 Ω_4 ($R_2 < r < R_3$) + 气凝胶 Ω_5 ($R_1 < r < R_2$)”构成新的核心隔热层, 热流在斗篷内部传递, 无奇异参数.

以上两种变换, 结合头锥热防护的具体目标, 将传统环形热斗篷变换 (4) 与 (5) 所用的封闭环形曲线 r 改为 (3) 式所示的非封闭分段曲线 R . 此外, 针对变换 (5), 将环形斗篷中为去除参数奇异性所引入的虚拟内边界 R_1 扩大, 以隔热层内边界作为 R_1 , 赋予其实际物理意义.

3 结果与讨论

3.1 非封闭式点变换热斗篷

头锥热流密度在驻点区最大, 沿着头锥表面热流密度逐渐下降 [26]. 对于核心隔热层, 其温度分布应与头锥外表面一致. 为对比纯隔热材料与非封闭式热斗篷的热防护性能, 对边界条件作简化处理, 近似实现头锥前端温度最高, 沿表面温度逐渐降低的温度分布. 如图 1(c) 所示, 将飞行器头锥置于长前端 0.8 m、宽 0.4 m 的矩形背景内, 设左边界温度为 1000 K, 右边界温度为 300 K, 上下边界绝热, 初始温度为 300 K. 在图 1(c) 所示结构中, 原核心隔热层为气凝胶隔热材料, 现以热斗篷代替气凝胶, 进行对比研究. 基于数值模拟验证热斗篷防热机理, 对材料参数并无严格要求, 以 κ_b , β_b 和 κ_i , β_i 分别表示背景和隔热材料的热导率、消光系数,

参考 Xu 等 [20] 关于热隐身的模拟研究, 取 $\kappa_b = 1$ W/(m·K), $\beta_b = 100$ m⁻¹, $\kappa_i = 0.05$ W/(m·K), $\beta_i = 800$ m⁻¹. 为了控制变量, 所有材料相对折射率设为 1, 密度与热容之积均设为 1.0×10^6 J/(m³·K), 分别取不同的 κ_0 和 β_0 , 通过 COMSOL 进行数值模拟, 探究非封闭式热斗篷的热绕流特性及热防护性能.

图 2(a) 为热斗篷内部点 O 的升温曲线. 从图 2(a) 可看出, 当 $\kappa_0 = \kappa_i = 0.05$ W/(m·K), $\beta_0 = \beta_i =$

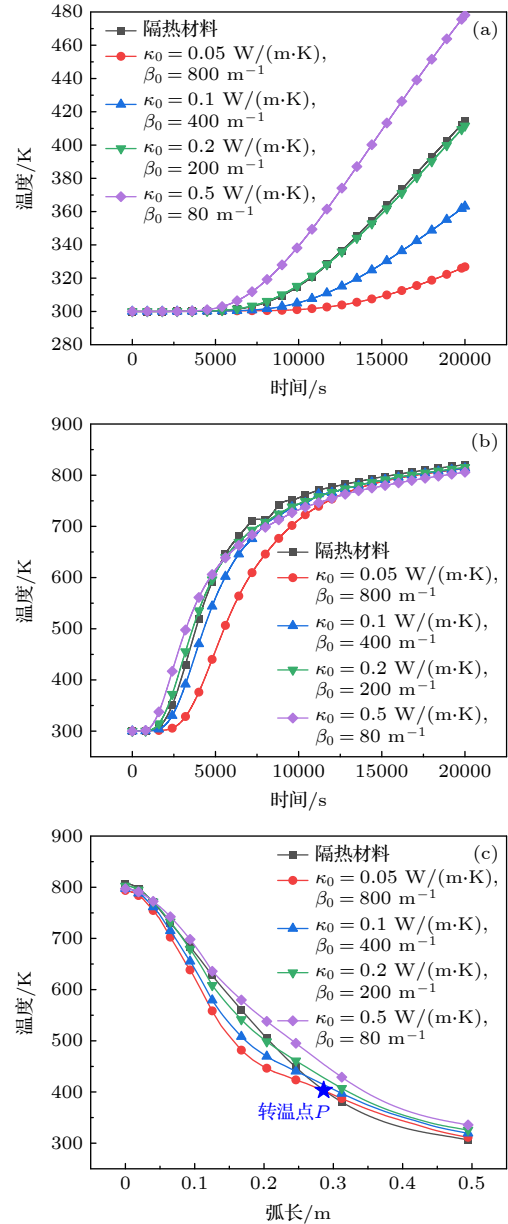


图 2 点变换热斗篷的热防护特性 (a) O 点升温曲线; (b) E 点升温曲线; (c) 曲线 $R = 0.9R_2$ 的温度分布

Fig. 2. Thermal protection characteristics of point transformation thermal cloak: (a) Temperature variation at point O against time; (b) temperature variation at point E against time; (c) temperature profile on the curve $R = 0.9R_2$.

800 m^{-1} , 热斗篷的 O 点温度显著低于隔热材料, 具有更优异的热防护性能. 然而, 随着热导率 κ_0 增大, 消光系数 β_0 减小, 热斗篷 O 点的升温速率逐渐增大, 其热防护性能最终低于隔热材料. 图 2(b) 表示热斗篷前端 E 点随时间的升温曲线. 可以看出, 当 $\kappa_0 = \kappa_i = 0.05 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, $\beta_0 = \beta_i = 800 \text{ m}^{-1}$, 热斗篷前端温度显著低于隔热材料, 随着传热过程的进行, 两者温差逐渐减小并趋于稳定. 为进一步分析热斗篷的热绕流特性, 对 20000 s 时隔热材料与热斗篷同一曲线 $R = 0.9R_2$ 上的温度分布进行测试, 如图 2(c) 所示. 可以看出, 当 $\kappa_0 = \kappa_i = 0.05 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, $\beta_0 = \beta_i = 800 \text{ m}^{-1}$, 与理论设计相一致, 热斗篷内部存在热绕流现象, 部分热流沿斗篷向后传递, 导致 P 点左侧热斗篷温度低于隔热材料, P 点右侧热斗篷温度高于隔热材料. 定义 P 点所在位置为转温点, 转温点的存在表明热斗篷具有热绕流特性, 其越接近热斗篷前端, 热绕流特性越显著. 随着热导率 κ_0 增大, 消光系数 β_0 减小, 热斗篷的转温点前移, 热绕流特性增强.

上述分析表明, 非封闭式点变换热斗篷可以实现导热及辐射的热绕流, 当 κ_0 , β_0 分别与隔热材料的热导率、消光系数相等时, 其具有更优异的热防护性能, 可应用于高超声速飞行器等复杂目标区域的高温热防护.

3.2 简化多层结构热斗篷

由坐标变换设计得到的点变换热斗篷参数具有各向异性与非均质性, 天然材料难以实现 [27]. 根据等效介质理论 [28], 两种各向同性材料交替堆叠并形成一定倾角的多层结构能够呈现各向异性. 因此, 采用多层结构作为点变换热斗篷的简化近似, 以隔热层作为最内层, 与导热层交替排布, 每层厚度为 2 mm, 共 10 层, 设置两组参数进行模拟研究, 模拟条件与热斗篷相同. 其中, 两组结构的隔热层的热导率与消光系数依次分别为 $0.05 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 800 m^{-1} ; $0.025 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 1600 m^{-1} . 两组结构的导热层的热导率与消光系数依次分别为 $20 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 12.5 m^{-1} ; $40 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 6.25 m^{-1} .

对比隔热材料与点变换热斗篷 ($\kappa_0 = \kappa_i = 0.05 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, $\beta_0 = \beta_i = 800 \text{ m}^{-1}$), 分析多层结构的热绕流特性与热防护性能. 图 3(a) 为 O 点升温曲线, 多层结构 1 的隔热层参数与隔热材料相

同, 其等效径向热导率大于隔热材料, 因此 O 点升温速率大于隔热材料. 随着传热过程的进行, 多层结构 2 的 O 点温度逐渐低于隔热材料, 表现出更好的热防护性能, 但与点变换热斗篷仍存在较大差距. 如图 3(b) 和图 3(c) 所示, 进一步测试前端 E 点的升温曲线和 20000 s 时曲线 $R = 0.9R_2$ 上的温度分布. 可以看出, 与点变换热斗篷相比, 多层结构前端 E 点的升温速率显著减缓, 转温点 Q 前移, 热绕流特性更加显著.

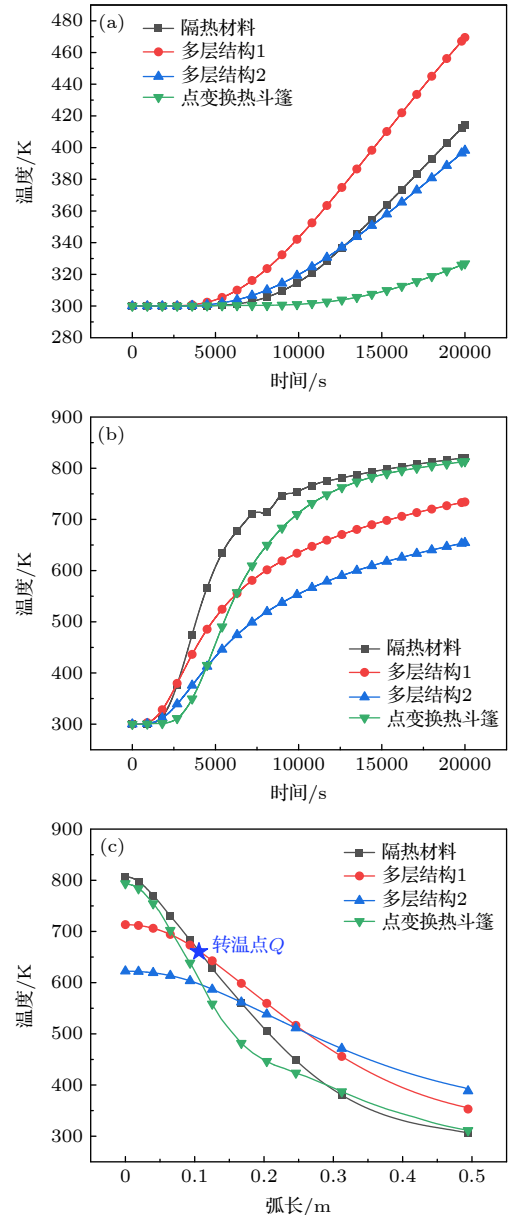


图 3 多层结构热防护特性 (a) O 点升温曲线; (b) E 点升温曲线; (c) 曲线 $R = 0.9R_2$ 温度分布

Fig. 3. Thermal protection characteristics of multilayers cloak: (a) Temperature variation at point O against time; (b) temperature variation at point E against time; (c) temperature profile on the curve $R = 0.9R_2$.

导热层的存在使得沿头锥表面的热流传递更加迅速, 从而提升热绕流效果, 但为了实现热防护, 需增强多层结构隔热层的隔热能力.

3.3 非封闭式域变换热斗篷

如图 1(d) 所示, 以“域变换热斗篷 + 隔热材料”代替原核心隔热层, 域变换消除了热斗篷理论参数的奇异性, 其内边界径向等效热导率最小. 以 κ_{eff} 表示原隔热材料的等效热导率, 当 $\kappa_0 = \kappa_i$, $\beta_0 = \beta_i$, 由计算可知, 域变换热斗篷内部最小径向等效热导率等于 $0.2593\kappa_{\text{eff}}$. 为使斗篷各处热导率均不小于原隔热材料, 增大 κ_0 , 减小 β_0 使热斗篷最小径向等效热导率等于 κ_{eff} . 于是得到域变换斗篷 1 和域变换斗篷 2, 其 κ_0 , β_0 分别为 0.05, 0.19 W/(m·K) 和 800, 207 m⁻¹.

图 4(a) 为点 O 的升温曲线. 可以看出, 两组域变换斗篷的 O 点升温速率均慢于隔热材料, 热防护性能更加优异. 为探究域变换斗篷热防护性能提升的原因, 分别测试隔热材料、域变换斗篷前端

点 F 的升温曲线与 20000 s 时曲线 $R = 0.96R_3$ 上的温度分布, 如图 4(b) 和图 4(c) 所示. 可以看出, 两组域变换斗篷的 F 点温度均低于隔热材料, 转温点 S 接近曲线 $R = 0.96R_3$ 的末端. 可见, 域变换斗篷内部同样存在热绕流, 但相比于多层结构, 其热绕流现象较为微弱.

$$\begin{bmatrix} q_x \\ q_y \end{bmatrix} = -\kappa \cdot \nabla T = -\begin{bmatrix} \kappa_{xx} & \kappa_{xy} \\ \kappa_{yx} & \kappa_{yy} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial T}{\partial x} \\ \frac{\partial T}{\partial y} \end{bmatrix}. \quad (6)$$

(6) 式为热流密度的计算式, 定义向头锥内侧机体的热流 (水平向右, 竖直向下) 为正. 分析域变换热斗篷的热导率值, 发现热导率张量主对角元素值恒为正, 副对角元素存在负值, 由此计算出的局部热流可能为负. 因此, 选取域变换斗篷 2 内一点 M 进行测试, 得到图 4(d) 所示的热流密度变化曲线. 可以看到, 随着传热过程的进行, 纵向热流首先增大, 随后逐渐减小直至为负, 发生热流反转. 当横向热流为正, 纵向热流为负, 总热流将沿着头锥表面方向传播, 充分证明域变换热斗篷内部存在

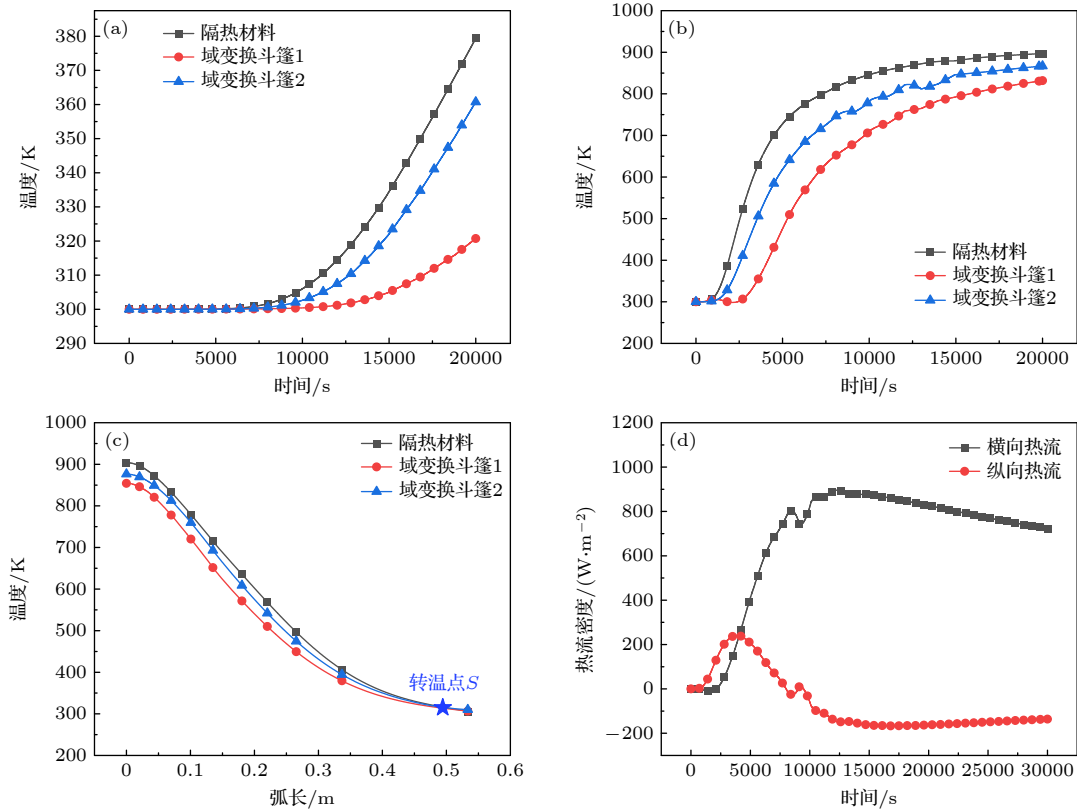


图 4 域变换热斗篷热防护特性 (a) O 点升温曲线; (b) F 点升温曲线; (c) 曲线 $R = 0.96R_3$ 温度分布; (d) M 点热流密度变化曲线

Fig. 4. Thermal protection characteristics of region transformation thermal cloak: (a) Temperature variation at point O against time; (b) temperature variation at point F against time; (c) temperature profile on the curve $R = 0.96R_3$; (d) heat flux at point M against time.

热绕流现象. 考虑实际高超声速飞行器的极端热环境, 另外对 3000 K 高温边界条件下的域变换热斗篷进行了模拟研究, 发现同样存在热绕流现象, 且热防护性能优于纯隔热材料.

特别注意的是, 相比于点变换热斗篷与多层结构, 域变换热斗篷 2 内各点的径向等效热导率均高于原隔热材料, 然而利用宏观热绕流特性成功实现了热防护性能的提升, 其内部点 O 降温达 10 K, 头锥前端降温达 100 K.

对于各向同性的隔热材料, 其热导率和消光系数数值决定了其热防护能力的极限. 基于坐标变换理论设计的域变换热斗篷, 通过选取合适的 κ_0 , β_0 , 使斗篷内部各点的热导率大于原隔热材料, 消光系数小于原隔热材料, 由于具备热绕流特性, 其热防护能力反而优于原隔热材料, 成功突破了现有隔热材料热防护能力的极限. 域变换热斗篷的热防护特性可以通过机器学习^[29]等智能算法进一步优化, 在热防护领域中展现重要应用潜力.

4 结 论

本文基于坐标变换理论, 针对飞行器头锥分别设计了非封闭式点变换及无奇异值的域变换热斗篷, 采用 COMSOL 有限元法模拟验证了导热及辐射热绕流特性并将隔热材料和多层结构进行对比, 得到如下结论:

1) 对于非封闭式热防护层, 点变换热斗篷、多层结构和域变换热斗篷均具有导热和辐射的热绕流特性;

2) 点变换热斗篷层内各点的径向热导率均小于 κ_0 , 径向消光系数均大于 β_0 , 当 κ_0 和 β_0 分别与隔热材料的热导率和消光系数相等时, 点变换热斗篷的热防护性能显著优于隔热材料;

3) 多层结构导热层的存在使得其热绕流特性十分显著, 但只有当隔热层的热导率足够小, 消光系数足够大, 整体径向等效热导率低于隔热材料径向热导率时才具有更优异的热防护性能;

4) 域变换消除了热斗篷的参数奇异性. 合理改变 κ_0 和 β_0 , 即使采用热导率更大、消光系数更小的各向异性材料, 基于热绕流效应也可以有效提升热防护性能, 从宏观热流调控的角度突破了隔热材料热防护能力的极限.

参考文献

- [1] Du C H 2023 *Equip. Environ. Eng.* **20** 43 (in Chinese) [杜晨慧 2023 装备环境工程 **20** 43]
- [2] Gui Y W, Liu L, Wei D 2020 *Acta Aerod. Sin.* **38** 641 (in Chinese) [桂业伟, 刘磊, 魏东 2020 空气动力学报 **38** 641]
- [3] Xie Y W, Xia Y, Xu X W, Li Z, Lu H, Xu K L 2022 *Aerosp. Technol.* **4** 73 (in Chinese) [谢永旺, 夏雨, 许学伟, 李峥, 陆浩, 许孔力 2022 空天技术 **4** 73]
- [4] Su H, Wang J H, He F, Chen L, Ai B C 2019 *Int. J. Heat Mass Transfer* **129** 480
- [5] Bohrk H 2015 *J. Spacecr. Rockets* **52** 674
- [6] Luan Y, He F, Wang J H 2023 *J. Propul. Technol.* **44** 22010020 (in Chinese) [栾芸, 贺菲, 王建华 2023 推进技术 **44** 22010020]
- [7] Liu H P, Liu W Q 2016 *Acta Astronaut.* **118** 210
- [8] Chen L Z, Ou D B 2010 *J. Exp. Fluid Mech.* **24** 51 (in Chinese) [陈连忠, 欧东斌 2010 实验流体力学 **24** 51]
- [9] Li J, Zhang F, Zhang L J, Li W J, Zhao Y M 2019 *Trans. Beijing Inst. Technol.* **39** 1051 (in Chinese) [李健, 张凡, 张丽娟, 李文静, 赵英民 2019 北京理工大学学报 **39** 1051]
- [10] Wang F, Wang Q Y, Sun C, Kang H L 2023 *J. Aerosp. Power* **38** 1075 (in Chinese) [王飞, 王秦阳, 孙创, 康宏琳 2023 航空动力学报 **38** 1075]
- [11] Hu P, Jiang Y G, Zhang Z M, Feng J Z, Li L J, Feng J 2020 *Mater. Rep.* **34** 07082 (in Chinese) [瑚佩, 姜勇刚, 张忠明, 冯军宗, 李良军, 冯坚 2020 材料导报 **34** 07082]
- [12] Gou J Z, Xiao S, Hu J X, Gao G, Gong C L 2022 *J. Astronaut.* **43** 983 (in Chinese) [苟建军, 肖爽, 胡嘉欣, 高戈, 龚春林 2022 宇航学报 **43** 983]
- [13] Zhao Y 2015 *Ph. D. Dissertation* (Xi'an: Xi'an Jiaotong University) (in Chinese) [赵越 2015 博士学位论文 (西安: 西安交通大学)]
- [14] Fan C Z, Gao Y, Huang J P 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 251907
- [15] Guenneau S, Amra C, Veynante D 2012 *Opt. Express* **20** 8207
- [16] Narayana S, Sato Y 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 214303
- [17] Lou Q, Xia M G 2023 *Chin. Phys. Lett.* **40** 094401
- [18] Zhang J, Zhang H C, Huang Z L, Sun W B, Li Y Y 2022 *Chin. Phys. B* **31** 014402
- [19] Narayana S, Savo S, Sato Y 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 201904
- [20] Xu L J, Dai G L, Huang J P 2020 *Phys. Rev. Appl.* **13** 024063
- [21] Yang S, Wang J, Dai G L, Yang F B, Huang J P 2021 *Phys. Rep.* **908** 1
- [22] He B, Yang W, Liu F H 2019 *Appl. Math. Lett.* **94** 99
- [23] Maleki H 2016 *Chem. Eng. J.* **300** 98
- [24] Huang S Y 2021 *M. S. Thesis* (Wuhan: Huazhong University of Science and Technology) (in Chinese) [黄诗瑶 2021 硕士学位论文 (武汉: 华中科技大学)]
- [25] Nie C S, Huang J D, Wang X, Li Y 2017 *Acta Aerod. Sin.* **35** 760 (in Chinese) [聂春生, 黄建栋, 王迅, 李宇 2017 空气动力学报 **35** 760]
- [26] Jiang Z J 2008 *M. S. Thesis* (Changsha: National University of Defense Technology) (in Chinese) [姜志杰 2008 硕士学位论文 (长沙: 国防科技大学)]
- [27] Sha W, Xiao M, Zhang J H, Ren X C, Zhu Z, Zhang Y, Xu G Q, Li H G, Liu X L, Chen X, Gao L, Qiu C W, Hu R 2021 *Nat. Commun.* **12** 7228
- [28] Vemuri K P, Bandaru P R 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 133111
- [29] Ji Q X, Qi Y C, Liu C W, Meng S H, Liang J, Kadie M, Fang G D 2022 *Int. J. Heat Mass Transfer* **189** 122716

SPECIAL TOPIC—Heat conduction and its related interdisciplinary areas • COVER ARTICLE

Thermal protection characteristics of non-enclosed thermal cloak^{*}Miao Yu-Zhao Tang Gui-Hua[†]*(MOE Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering, School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)*

(Received 2 August 2023; revised manuscript received 13 September 2023)

Abstract

The aerodynamic heat of hypersonic vehicle nose cone can reach tens of MW/m² during flight, which could be transferred to the interior of hypersonic vehicle in the form of conduction and radiation. High efficient thermal insulation technology is of significance in keeping internal electronic components working safely. Thermal metamaterials can regulate the macroscopic heat flow path, and they are developing rapidly and have a wide application prospect in the field of thermal protection. In this work, a non-enclosed point transformation thermal cloak is designed to guide heat flow around hypersonic vehicle nose cone by using the transformation multithermotics, which can control thermal conduction and radiation simultaneously. A multi-layer structure is designed as cloak's simplified approximation due to the anisotropic parameters. Based on the software COMSOL, the thermal protection characteristics and heat transfer mechanism of the point transformation cloak and multi-layer structure are studied numerically. The results show that heat can flow around the object in the form of conduction and radiation in both point transformation thermal cloak and multi-layer structure, so the heat transferred to the inner area decreases. Comparing with the thermal insulation material, the heating rate of the protected area slows down, and the temperature in the front of the hypersonic vehicle nose cone is significantly reduced. However, the improvement of the thermal protection performance of point transformation cloak and multi-layer structures requires that the solid thermal conductivity and radiative thermal conductivity of the material are lower than those of the original thermal insulation material. To solve this problem, a non-enclosed region transformation thermal cloak is further proposed. The solid thermal conductivity and radiative thermal conductivity of region transformation thermal cloak are non-singular, which could be higher than those of the original thermal insulation material. Numerical simulation results show that the region transformation thermal cloak can guide heat flow around object, so the thermal protection capability is improved significantly. Comparing with the thermal insulation materials, the temperature of the front of the hypersonic vehicle nose cone is reduced by 100 K, and the temperature of the inner central zone of the hypersonic vehicle nose cone is reduced by 10 K. The non-enclosed region transformation thermal cloak provides a new approach to realizing thermal protection and is suitable for complex target areas, showing great application potential in thermal protection.

Keywords: thermal metamaterial, coordinate transformation, COMSOL, thermal protection**PACS:** 44.10.+i, 44.40.+a, 81.05.Xj**DOI:** [10.7498/aps.73.20231262](https://doi.org/10.7498/aps.73.20231262)^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52130604, 51825604).[†] Corresponding author. E-mail: ghtang@mail.xjtu.edu.cn

专题: 热传导及其相关交叉领域研究

离散统一气体动理学格式及其多尺度导热应用*

张创¹⁾ 郭照立^{2)†}

1) (杭州电子科技大学理学院, 能源研究所, 杭州 310018)

2) (华中科技大学数学与统计学院, 数学与应用学科交叉创新研究院, 武汉 430074)

(2025 年 5 月 28 日收到; 2025 年 6 月 9 日收到修改稿)

基于 Boltzmann 输运方程的数值模拟已成为研究多尺度粒子输运问题的一个有效方法, 但是该方程的非线性、多尺度、高维度等特征对数值方法的稳定性、相容性、计算效率/精度、渐近保持性质提出了巨大挑战. 近些年发展了诸多适用于任意克努森数的多尺度动理学方法, 离散统一气体动理学格式便是其中之一. 不同于传统直接数值插值格式, 离散统一气体动理学格式通过动理学方程在时间和位置空间上的特征解重构网格界面处的分布函数, 从而在一个数值时间步长尺度上耦合、累积和计算粒子输运和碰撞效应. 基于将物理方程演化信息融入到数值方法构造过程中的思想, 该方法的网格尺寸和时间步长不再受限于粒子平均自由程和弛豫时间, 能够自适应地高效模拟从弹道到扩散极限的多尺度粒子输运问题. 该方法基于有限体积法框架, 已经成功应用于微纳尺度流动传热、高超声速飞行器、固体材料导热导电、辐射、等离子体和湍流等领域. 本文主要针对该方法在多尺度热传导领域的发展进行综述及展望.

关键词: 多尺度粒子输运, Boltzmann 输运方程, 介观数值方法, 离散统一气体动理学格式, 热传导

PACS: 47.11.St, 05.20.Dd, 44.10.+i, 63.20.-e

DOI: 10.7498/aps.74.20250694

CSTR: 32037.14.aps.74.20250694

1 引言

多尺度粒子输运问题在精密制造、纳米材料、能源动力、国防军事等领域广泛存在^[1-7], 例如芯片散热过程中涉及固体材料中的电子输运、电声耦合、声子输运以及液冷微通道中的气液相变传热等, 尺寸从 10 nm 到 100 mm 量级, 横跨 7 个数量级^[1,3,7-11]; 航天器再入大气层过程中历经自由分子流、过渡流、滑移流和连续流, 涉及高温辐射、气体电离、烧蚀相变和湍流转捩等^[4,12-16]. 此类问题涉及大跨度的长度和时间尺度, 给物理建模与数值模拟带来了极大挑战^[2,14,17-21]. 一方面, 基于连续介质假设的宏观本构关系, 例如 Euler/Navier-Stokes 流动方程和 Fourier 导热定律, 计算效率高但难以

准确刻画微纳尺度或非平衡粒子输运过程^[4,14,22]; 另一方面, 第一性原理计算或分子动力学模拟等微观方法^[23-25], 精度高但是计算效率低, 难以满足工程实战需求. 因此如何实现高效高精度的跨尺度模拟成了诸多领域的一个前沿课题^[1-3,9,18,20,21].

一种常用的工程方法是宏观方程与经验系数的组合, 例如在固体材料导热领域, ANSYS, TCAD 和 COMSOL 等商业软件都采用等效 Fourier 导热模型^[1,9,26]:

$$\mathbf{q} = -\kappa_{\text{eff}} \nabla T, \quad (1)$$

其中等效热导率 κ_{eff} 为经验系数, 与材料种类、温度和尺寸等相关, 通过实验测量或第一性原理计算等方法得到. 商业软件封装了庞大的经验系数数据库可供用户选择. 相比于经典 Fourier 导热定律,

* 华中科技大学交叉研究支持计划 (批准号: 2023JCYJ002) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zlguo@hust.edu.cn

经验系数 κ_{eff} 的引入能更好地捕捉尺度效应、预测纳米晶体管峰值温升等^[1,27], 并且计算成本几乎不变. 但不足之处是默认热流与温度梯度的线性关系, 宏观热传导方程是个抛物线方程, 传播速度无穷大, 不符合物理规律^[28,29].

另一种方法是以 Boltzmann 输运方程 (Boltzmann transport equation, BTE) 为代表的介观动理学理论, 适用于气体分子、光子、中子、声子、等离子体和电子等载能粒子^[2,13,22,30-32]. 在介观动理学理论中, 克努森数 Kn 是关键参数, 定义为粒子平均自由程 λ 与系统特征长度 L_{ref} 的比值, 或者粒子弛豫时间 τ 与系统特征时间 t_{ref} 的比值, 其中相邻两次碰撞粒子所经过的平均长度是平均自由程, 所经历的平均时间是弛豫时间. BTE 通过捕捉粒子分布函数 $f = f(t, \mathbf{x}, \mathbf{P})$ 在时间 t 、位置 $\mathbf{x}$ 和动量 $\mathbf{P}$ 空间的演化规律, 结合统计方法得到宏观量分布, 忽略了相干性, 要求系统特征长度远大于粒子相干长度, 其基本形式如下:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} \cdot \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{P}} \cdot \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} = \Omega_{\text{collision}}, \quad (2)$$

其中, 方程等号左端分别代表分布函数的时间演化项、迁移项和外力项, 右端是粒子碰撞项. BTE 在微观原子尺度与宏观连续介质尺度之间搭建了一座桥梁, 能够捕捉多尺度粒子输运过程: 一方面, 当克努森数趋于 0 时, 基于 Chapman-Enskog 等微扰展开理论^[33], BTE 能够恢复 Euler/Navier-Stokes 或 Fourier 等流动传热方程; 另一方面, BTE 的输入参数, 例如粒子碰撞截面、弛豫时间、色散关系和比热等, 可以通过微观方法计算得到^[23-25]. BTE 的碰撞项非常复杂, 通常采用粒子法、近似核或谱方法处理^[4,34,35]; 或者对其进行线性化处理, 并采用快速谱方法和特征值分解等方法求解^[35-38], 但计算资源成本依旧巨大. 在工程多尺度传热流动中通常采用简化的动理学模型^[22,30,35,39-42], 例如 Bhatnagar, Gross 和 Krook^[43] 提出的经典单弛豫时间 BGK 模型.

对于绝大多数问题, BTE 不存在解析解, 因此基于 BTE 的数值模拟已成为研究多尺度粒子输运问题的一个有效方法, 但是该方程的非线性、多尺度、高维度等特征对数值方法的稳定性、相容性、计算效率/精度、渐近保持性质提出了巨大挑战^[15,17-20,44,45].

一种求解 BTE 的方法是宏观矩方程或流体动

力学方程^[15,28,46,47]. 其核心思想是基于 BTE 的一阶、二阶或更高阶的微扰展开, 引入非线性、非局部、相位延迟或滞后等效应, 超越 Euler/Navier-Stokes 流动方程或 Fourier 导热方程^[28,46,48,49]. 例如 1936 年, Burnett^[50] 基于分布函数的二阶近似得到热流与应力张量的表达式, 提出了 Burnett 方程; 1948 年, Cattaneo^[51] 在 Fourier 导热模型的基础上引入热流关于时间的一阶偏导数, 从而将温度扩散方程转变为双曲热传导方程, 弥补了无穷大热传播速度缺陷; 1949 年, Grad^[52] 将分布函数做 Hermite 多项式展开并保留到四阶, 得到了密度、速度、热流、能量, 以及对称应力张量的 13 个 BTE 矩方程, 即 Grad-13 矩方程; 1966 年, Guyer 和 Krumhansl^[37,53] 采用特征值分解的方法求解声子 BTE 中的正常散射核并推导了宏观 Guyer-Krumhansl 方程, 并预言了第二声和声子泊肃叶流动等现象; 1974 年 Hardy 和 Albers^[38] 采用特征值分解方法求解完整的声子 BTE 散射核, 推导了宏观导热方程; 2003 年, Struchtrup 和 Torrilhon^[54] 结合 Chapman-Enskog 展开理论和 Hermite 展开发展了 R13 方法……宏观矩方程结合滑移边界条件一定程度上可以捕捉非平衡效应, 但依旧局限于小克努森数, 并且随着宏观方程阶数变高, 稳定性和收敛性会变差^[13,15,46,47,55]. 除传统的微扰展开方法外, 数据驱动的 AI 多尺度建模方法近些年也备受关注^[56]. 例如 Han 等^[57] 在宏观 Euler 方程的基础上, 借助气体 BTE 的模拟数据, 采用数据驱动的机器学习方法训练非 Euler 部分的宏观通量, 进而学习出一个能够描述多尺度气体流动的宏观神经网络模型. Zhao 等^[58,59] 基于非平衡热力学理论和守恒耗散形式, 首先推导一个包含待定系数和未知函数的宏观热传导方程, 保证双曲特性和熵增准则, 然后借助声子 BTE 的模拟数据, 训练封闭该待定系数和函数, 构建一个能够描述多尺度声子导热的宏观方程. AI 多尺度建模方法目前尚处于发展阶段, 有待进一步完善.

另一种求解 BTE 的方法是采用介观数值方法, 但会引入数值误差 $o(\Delta t^a) + o(\Delta x^b) + o(\Delta P^c)$ ^[19,20,44], 其中 $(\Delta t, \Delta x, \Delta P)$ 和 (a, b, c) 分别代表时间、位置和动量空间的最小离散尺寸和精度. 一般而言, $(\Delta t, \Delta x, \Delta P)$ 越大, 计算效率越高; (a, b, c) 越大, 数值精度越高. 介观方法模拟多尺度粒子输运的能力主要取决于其在小克努森数下是否具备

渐近保持^[17]或统一保持性质^[19],即能否在 $\Delta t/\tau \gg 1$ 和 $\Delta x/\lambda \gg 1$ 的情况下准确捕捉宏观扩散或连续尺度的传热流动现象.

当前介观方法主要分为两大类,其一是以蒙特卡罗 (Monte Carlo, MC) 方法为代表的粒子类方法^[4]. MC 方法采用模拟粒子来替代真实粒子,采用算子分裂方法将粒子自由迁移和碰撞过程在一个数值时间步长内解耦,其中自由迁移部分采用拉格朗日方法准确追踪,而粒子碰撞过程则采用统计方法计算. MC 方法物理图像清晰,处理简单,能够应用到复杂几何外形、物理化学反应、多场耦合等问题,并且计算机内存需求低,维数灾难问题弱. 二十世纪六七十年代, Bird 采用 MC 方法成功模拟了高超声速钝体绕流稀薄气体动力学问题,做出了诸多杰出工作^[4,60]. 随后 MC 方法也被应用于求解声子 BTE^[61–65]. 但是由于 MC 方法解耦了粒子迁移与碰撞过程,因此其时间步长和网格尺寸需要小于弛豫时间和平均自由程,难以高效模拟小克努森数下的传热流动现象. 另外粒子类方法与生俱来的统计噪声极大地限制了其在低速、微流动、小温度差等小扰动问题中的数值精度. 为提高 MC 在小克努森数区域的计算效率,发展了隐式 MC^[66]、信息保存 MC^[14]、渐近保持 MC^[67]、统一气体动理学波粒方法^[68]和统一随机粒子^[69]等方法. 为减小统计噪声, Baker 和 Hadjiconstantinou^[70]发展了低噪声 MC 方法,仅考虑与平衡态的偏差. 结果表明该方法能够捕捉任意小的偏差,在玻尔兹曼碰撞积分的 MC 评估中能够节省大量资源,并且计算成本与偏差大小无关. 该方法早期应用于小马赫数下的微流动问题^[70],随后发展应用于小温度差的微纳尺度声子导热问题^[71],并不断完善或开源^[72,73]. 但是随着克努森数不断减小或趋于 0,低噪声 MC 方法计算效率会下降.

另一类介观方法是以离散坐标法 (discrete ordinate method, DOM) 为代表的确定性方法^[20,74–77],例如格子玻尔兹曼方法 (lattice Boltzmann method, LBM)^[78–80]、宏观-BTE 混合方法^[81–84]、离散统一气体动理学格式 (discrete unified gas kinetic scheme, DUGKS)^[76]、统一气体动理学格式 UGKS^[18,85,86]、合成迭代方法 (synthetic iterative scheme, SIS)^[20,87–89]等. 起源于格子气自动机^[90]的 LBM 采用均匀网格和有限的动量空间离散点来捕捉分布函数的演化规律^[78–80]. 该方法物理图像清晰,形式简单,已

被应用于各行各业^[30,91,92]. 由于该方法只采用了极少数动量空间离散点,因此当克努森数较大时,难以准确刻画复杂的粒子分布函数. 显格式 DOM 把动量空间离散成许多子空间,能够准确捕捉复杂的非平衡分布函数,但增大了计算机内存需求^[74,93]. 当离散子空间的数量不足时,会引起数值积分误差,降低数值守恒性或导致射线效应^[94,95]. 该方法在数值处理上将粒子自由迁移和碰撞效应解耦,所以时间步长要求小于粒子弛豫时间,并且在低克努森数时具有较大的数值耗散. 宏观-BTE 混合方法的特点是引入一个经验参数,即截止克努森数,并在不同的动量空间^[81,82]或位置空间^[83,84]上求解不同的物理方程. 具体而言,将动量空间或者位置空间划分成几个子区域,当子区域中的粒子输运接近自由分子流或弹道区域时,用 BTE 模拟;当子区域中的粒子输运接近连续流或扩散区域时,用宏观方程模拟. 该方法兼顾了 BTE 和宏观方程在各自尺度下的优势,提高了计算效率并且广泛应用于工程多尺度传热流动问题,但是合理的区域划分是个难题,并且截止克努森数一定程度上会影响计算精度. UGKS/DUGKS 是两种具备渐近保持或统一保持性质的动理学方法^[19],其核心是在一个数值时间步长内将粒子自由迁移与碰撞效应耦合. 当克努森数趋于 0 时,能够恢复离散状态下的宏观方程,并且数值时间步长和网格尺寸可以远大于粒子弛豫时间和平均自由程. UGKS 在过去 15 年中已成功应用于多尺度粒子输运问题^[18,85]. 该方法同时引入宏观控制方程和 BTE,并在有限体积法框架下进行求解,其中宏观通量通过网格界面处的分布函数求矩得到. UGKS 引入了 BTE 的形式积分来重构界面分布函数,从而在单个时间步长内实现粒子迁移与碰撞的耦合. 考虑到形式积分的数学表达式过于复杂,在 DUGKS 中,采用一种更简单的策略来重构界面通量,即沿粒子迁移的特征线方向求解 BTE,并采用中点规则处理界面通量的时间积分^[96]. 与 UGKS 相比, DUGKS 数学表达式更简单. 该方法已经成功应用于实际工程多尺度粒子输运问题^[76],如图 1 所示.

上述方法主要面向瞬态问题,时间步长取值有限. 针对稳态问题,发展隐格式或迭代法直接求解稳态 BTE 计算效率会更高^[20,27,87–89,108,109]. 一种经典的求解稳态 BTE 的方法是隐式 DOM 或源迭代^[20,94,110]. 该方法对粒子迁移项进行全隐式处理,

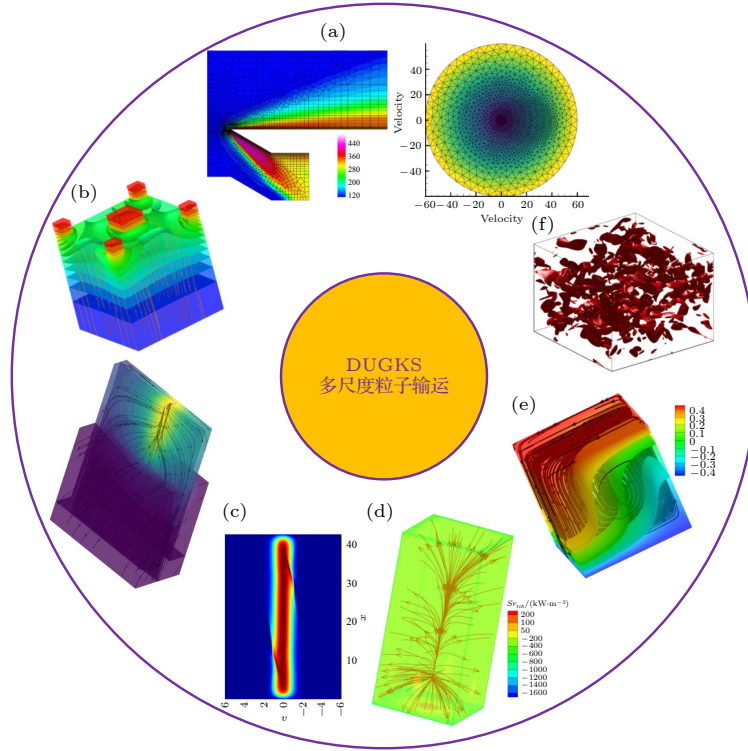


图1 DUGKS 在多尺度粒子输运领域的发展^[76], 涵盖气体分子^[96,97]、声子^[98]、电子^[99]、光子^[100]和等离子体^[101]等 (a) 稀薄高超声速流动^[102,103], 其中位置和动量空间均采用非结构网格离散; (b) 电子设备导热^[104,105]: 瞬态温度与热流分布; (c) 等离子体输运: 非平衡分布函数在位置和动量空间的分布; (d) 辐射输运^[100]; (e) 不可压低速渗流^[106]: 温度分布与速度流线; (f) 可压缩衰减湍流^[107]: 同一时刻, 涡量的模/涡量的均方根为 2 的等值面

Fig. 1. Development of DUGKS in the field of multiscale particle transport^[76] covers gas molecules^[96,97], phonons^[98], electrons^[99], photons^[100] and plasma^[101], etc: (a) Rarefied hypersonic flow^[102,103], where both position and momentum space are discretized using unstructured meshes; (b) thermal conduction in electronic devices^[104,105]: transient temperature and heat flux distribution; (c) plasma transport: distribution of nonequilibrium distribution functions in position and momentum space; (d) radiative transport^[100]; (e) incompressible low-speed seepage flow^[106]: temperature distribution and velocity streamlines; (f) compressible decaying turbulence^[107]: isosurfaces of the vorticity modulus/vorticity root mean square equals 2 at the same time.

对碰撞项进行半隐式处理. 给定一个初始宏观分布, 对于每个离散的动量, 该方法在整个位置空间迭代求解稳态 BTE, 然后遍历所有离散动量, 并通过粒子碰撞项的守恒约束, 例如质量、动量或能量守恒等, 更新得到下一迭代步的宏观量, 依次循环迭代直至收敛. 该方法在高克努森数时收敛较快, 但是当克努森数减小时, 收敛效率急剧下降甚至收敛到错误解^[20,88,110,111], 因此该方法并不适用于描述多尺度传热流动问题. 稳态 MC 方法的演化过程与隐式 DOM 类似^[65,112,113]. 给定一个 n -迭代步的宏观分布, 稳态 MC 方法追踪每个模拟粒子在几何位置空间的演化, 具体而言, 从边界出发追踪每个模拟粒子的运动轨迹直至被边界吸收, 然后统计每个粒子对局部宏观量的贡献, 更新 $(n+1)$ -迭代步的宏观量, 依次循环迭代直至收敛. 相比于瞬态 MC 方法, 稳态 MC 方法在高克努森数时能够极大地提高计算效率, 但是随着克努森数不断减

小, 其计算效率会下降并且统计噪声增大.

为提高隐式 DOM 在小克努森数区域的收敛效率, 耦合坐标法^[111]或全隐式动理学方法^[114]对粒子迁移项与碰撞项均采用全隐式处理, 将整个相空间的非平衡分布函数、平衡态分布和宏观量进行耦合迭代处理, 在任意克努森数都具有较高的收敛效率. 但是迭代求解六维离散相空间下的稳态 BTE 会产生庞大矩阵, 求解难度大, 难以应用于三维多尺度传热流动问题; 对于任意碰撞核, 该方法会变得非常复杂. 另一种非常成功的加速策略是合成迭代方法 SIS^[20,87,88]. 合成加速思想的核心是引入宏观方程或宏观算子来对 BTE 求解器做预处理. 宏观迭代对 BTE 迭代求解过程中的平衡态分布做预估修正, BTE 则给宏观方程提供宏观通量, 不同尺度的方程交替迭代并互相交换信息. 不同于混合方法, 在合成加速框架中宏观算子不影响最终收敛解, 收敛解完全由 BTE 控制. 合成加速思想

最早于二十世纪六七十年代提出, 为了快速求解中子 BTE [87,88], 后来不断发展并成功应用于辐射传热 [115] 和跨流域流动 [102,103,116–118] 等领域. Zhang 等 [27,89,119–121] 将合成加速思想引入到固体材料声子导热领域, 发展了快速求解稳态声子 BTE 的合成迭代方法, 目前已被 Hu 等 [122,123] 采用并开源. 合成加速方法在任意克努森数都具有极高的收敛效率, 并且在过去六十多年已成功应用于工程多尺度流动传热问题.

综上所述, 过去数十年发展了一系列求解 BTE 的介观数值方法, 涵盖中子、辐射、稀薄气体、声子、等离子体等领域. 不同介观方法因其数值建模过程的差异, 在不同的适用范围或时空尺度上展现其各自的优越性 [2,18,20,21,30,66,76,115,121,124], 如图 2 所



图 2 不同介观方法因其数值建模过程的差异, 在不同的适用范围或时空尺度上展现其各自的优越性 [2,18,20,30,66,76,115,121,124]

Fig. 2. Different mesoscopic methods demonstrate their respective advantages in different scopes of application or spatiotemporal scales due to differences in their numerical modeling processes [2,18,20,30,66,76,115,121,124].

示, 其中 DUGKS 因其独特数值建模思想在多尺度粒子输运领域展现巨大潜力 [76]. 本文主要针对该方法在多尺度热传导领域的发展进行综述及展望. 第 2 节介绍 DUGKS 求解声子 BTE 的基本演化过程; 第 3 节介绍 DUGKS 在声子导热领域的方法拓展以及声子流体动力学导热研究; 第 4 节给出总结与展望.

2 离散统一气体动理学格式 DUGKS

在固体材料热传导中, 声子是主要的载能粒子 [31]. 本节以声子 Boltzmann 输运方程单弛豫时间模型 (RTA-BTE) 为例介绍 DUGKS 的数值建模思想. 前期研究通常采用各向同性假设或引入比热对声子平衡态分布作线性化近似 [84,89,119,122,123], 如图 3 所示. 对于常温硅锗等半导体材料, 声子物性参数在不同动量方向上的差异较小 [27,45,121], 因此可以对其动量空间作各向同性近似处理; 但是对于石墨等层状材料 [125–127], 面内 in-plane 方向和面外 out-of-plane 方向的热导率相差 1—2 个数量级, 是典型的各向异性材料, 不能采用各向同性近似处理. 为不失一般性, 本节采用各向异性的动量空间和非线性的平衡态分布. RTA-BTE 模型方程如下:

$$\frac{\partial g}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla g = \frac{g^{\text{eq}}(T_{\text{pseudo}}) - g}{\tau(T)} + \dot{S}, \quad (3)$$

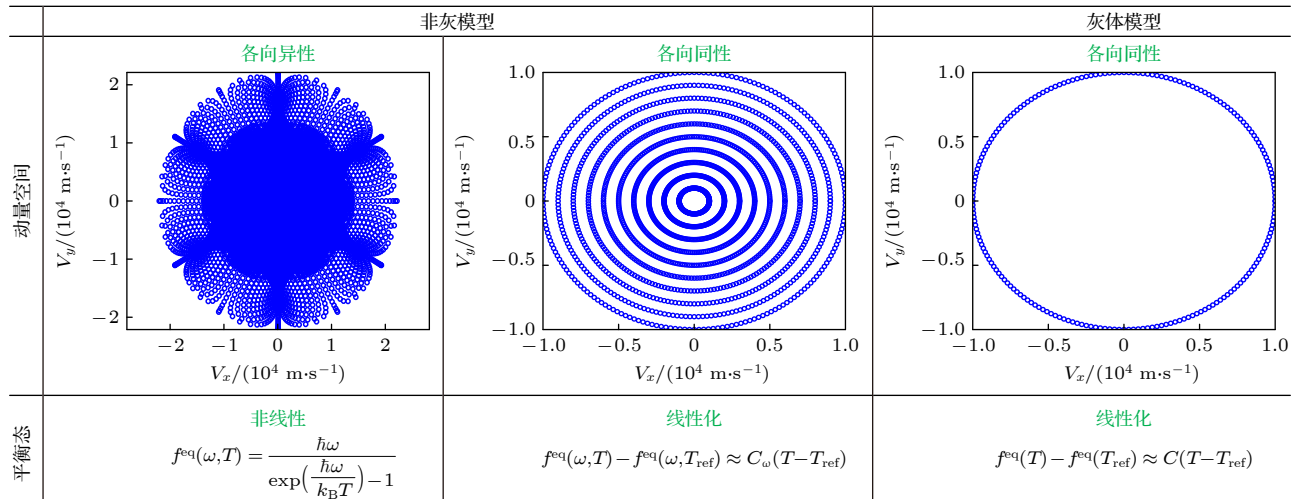


图 3 常用的声子 BTE 模型或近似处理 [29,41,47,123,126], 非灰与灰体模型的区别在于是否考虑声子色散关系或频率依赖特性, 动量空间: 各向异性或各向同性; 平衡态分布: 采用非线性的 Bose-Einstein 平衡态分布或引入比热作线性化近似处理

Fig. 3. Commonly used phonon BTE models or approximations [29,41,47,123,126], the difference between non-gray and gray models lies in whether the phonon dispersion relation or frequency dependence is considered. Momentum space: anisotropic or isotropic; equilibrium distribution: using nonlinear Bose-Einstein equilibrium distribution or introducing specific heat for linear approximation.

$$g^{\text{eq}}(T) = \hbar\omega \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}, \quad (4)$$

其中 g 是声子能量密度分布函数, g^{eq} 是平衡态分布. 弛豫时间 τ 和群速度 $\mathbf{v} = \nabla_{\mathbf{K}}\omega$ 均与声子分支 p 、动量 $\mathbf{P} = \hbar\mathbf{K}$ 或能量 $\hbar\omega$ 相关, 由材料种类、温度和尺寸等因素决定, 可以通过第一性原理计算、实验测量或经验公式得到, 其中 ω 是角频率, $\mathbf{K}$ 是倒格矢, $\hbar = h/(2\pi)$, h 是普朗克常数, k_B 是 Boltzmann 常数. $\dot{S}$ 是声子从外界吸收的能量. 声子散射过程满足能量守恒, 可分为满足动量守恒的 N 散射过程和不满足动量守恒的 R 散射过程^[31]. RTA-BTE 模型假设所有声子散射均是 R 过程. 宏观物理量, 例如局部能量密度 U 和热流密度 $\mathbf{q}$ 等, 通过声子分布函数求矩得到:

$$U = \sum_p \int g d\mathbf{K}, \quad (5)$$

$$\mathbf{q} = \sum_p \int \mathbf{v} g d\mathbf{K}, \quad (6)$$

其中 $d\mathbf{K}$ 是对整个第一布里渊区的积分. 当系统处于非平衡状态时, 热力学温度没有明确的定义, 因此通过如下约束定义等效平衡温度^[22,32]:

$$\sum_p \int g^{\text{eq}}(T) d\mathbf{K} = \sum_p \int g d\mathbf{K}. \quad (7)$$

引入虚假温度用以保证声子散射项满足能量守恒^[22,64,128,129],

$$\sum_p \int \frac{g^{\text{eq}}(T_{\text{pseudo}}) - g}{\tau(T)} d\mathbf{K} = 0. \quad (8)$$

当 τ 是常数时, $T_{\text{pseudo}} = T$; 否则不等. 通过牛顿迭代法求解上述两个非线性方程 (7) 和 (8) 分别得到等效平衡温度和虚假温度.

以常温硅材料为例, 其内部不同频率的声子平均自由程横跨多个数量级, 从几纳米到数十微米^[121], 如图 4 所示. 换言之, 当材料尺寸固定时, 克努森数横跨多个数量级, 是个多尺度热传导过程. 当 $Kn \gg 1$, 声子平均自由程远大于系统特征长度, 声子弹道运输主导传热; 当 $Kn \ll 1$, 声子平均自由程远小于系统特征长度, 声子扩散运输主导传热. 在扩散极限下 $Kn \rightarrow 0$, 基于一阶 Chapman-Enskog 展开, 方程 (3) 能够恢复宏观 Fourier 导热方程^[19,98].

DUGKS 基于有限体积法框架数值求解 BTE, 将七维相空间全部离散^[19,76,96,98,130]. 离散状态下的 RTA-BTE 形式如下:

$$g_{i,k}^{n+1} - g_{i,k}^n + \frac{\Delta t}{V_i} \sum_{j \in N(i)} \left(\mathbf{v}_k \cdot \mathbf{n}_{ij} g_{ij,k}^{n+1/2} S_{ij} \right) = \frac{\Delta t}{2} \left(\frac{g_{i,k}^{\text{eq},n+1} - g_{i,k}^{n+1}}{\tau_{i,k}^{n+1}} + \dot{S}_{i,k}^{n+1} + \frac{g_{i,k}^{\text{eq},n} - g_{i,k}^n}{\tau_{i,k}^n} + \dot{S}_{i,k}^n \right), \quad (9)$$

其中 $g_{i,k}^n = g(t_n, \mathbf{x}_i, \mathbf{P}_k)$, 其余同理. V_i 是控制体 i 的体积, $N(i)$ 是所有与控制体 i 相邻的控制体 j 集合 (图 5), ij 是控制体 i 与控制体 j 的交界面, S_{ij} 是该交界面的面积, $\mathbf{n}_{ij}$ 是该交界面的单位法向矢量, 方向由控制体 i 指向控制体 j , $\Delta t = t_{n+1} - t_n$ 是时间步长. 在方程 (3) 从 t_n 时刻到 t_{n+1} 时刻的时间积分上, 方程 (9) 采用中点积分规则处理声子迁移项, 采用梯形积分规则处理声子散射项和热源项. 引入两个辅助分布函数并定义为

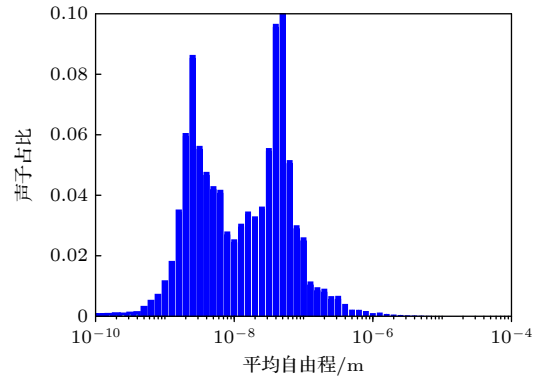


图 4 常温下硅材料中不同平均自由程的声子模式占比, 其中声子物性参数由第一性原理计算得到^[123]

Fig. 4. The proportion of phonon modes with different mean free paths in silicon materials at room temperature, where the phonon physical properties are obtained by first-principles calculations^[123].

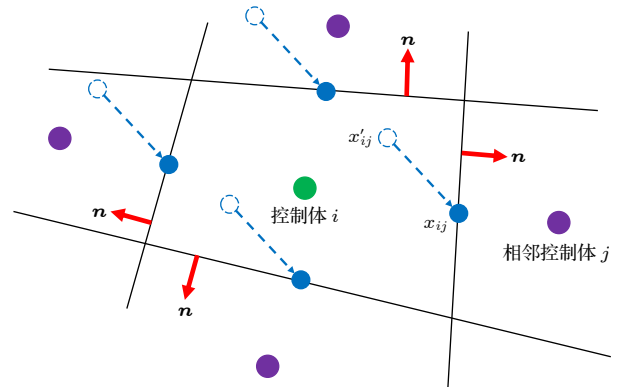


图 5 有限体积框架下 DUGKS 沿着特征线方向重构网格界面处的分布函数^[21,78,98,100,131]

Fig. 5. DUGKS reconstructs the distribution function along the characteristic line direction at the cell interface in the finite volume framework^[21,78,98,100,131].

$$\tilde{g} = g - \frac{\Delta t}{2} \left(\frac{g^{\text{eq}} - g}{\tau} + \dot{S} \right), \quad (10)$$

$$\tilde{g}^+ = g + \frac{\Delta t}{2} \left(\frac{g^{\text{eq}} - g}{\tau} + \dot{S} \right). \quad (11)$$

方程 (9) 转变为

$$\tilde{g}_{i,k}^{n+1} - \tilde{g}_{i,k}^{+,n} + \frac{\Delta t}{V_i} \sum_{j \in N(i)} (\mathbf{v}_k \cdot \mathbf{n}_{ij} g_{ij,k}^{n+1/2} S_{ij}) = 0. \quad (12)$$

通过方程 (12) 可得, 在 DUGKS 数值演化过程中需要计算中间时刻网格界面处的分布函数 $g_{ij,k}^{n+1/2}$ 和下一时刻网格中心处的分布函数 $g_{i,k}^{n+1}$.

首先计算中间时刻网格界面处的分布函数 $g_{ij,k}^{n+1/2}$, 细节如下. 不同于传统直接数值插值格式, DUGKS 通过动理学方程在时间和位置空间上的特征解重构网格单元界面处的分布函数. 对方程 (3) 从 t_n 到 $t_{n+1/2} = t_n + \Delta t/2$ 沿特征线积分, 其中 $\mathbf{x}_{ij}$ 位于控制体 i 和控制体 j 交界面 ij 的中心 (图 5):

$$\begin{aligned} & g_k^{n+1/2}(\mathbf{x}_{ij}) - g_k^n(\mathbf{x}'_{ij}) \\ &= \frac{\Delta t}{4} \left[\left(\frac{g_k^{\text{eq},n+1/2} - g_k^{n+1/2}}{\tau_k^{n+1/2}} + \dot{S}_k^{n+1/2} \right) \right]_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_{ij}} \\ &+ \left(\frac{g_k^{\text{eq},n} - g_k^n}{\tau_k^n} + \dot{S}_k^n \right) \Big|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}'_{ij}}, \end{aligned} \quad (13)$$

式中, $\mathbf{x}'_{ij} = \mathbf{x}_{ij} - \mathbf{v}_k \Delta t/2$. 方程 (13) 转变为

$$\bar{g}_k^{n+1/2}(\mathbf{x}_{ij}) - \bar{g}_k^{+,n}(\mathbf{x}'_{ij}) = 0, \quad (14)$$

$$\bar{g} = g - \frac{\Delta t}{4} \left(\frac{g^{\text{eq}} - g}{\tau} + \dot{S} \right), \quad (15)$$

$$\bar{g}^+ = g + \frac{\Delta t}{4} \left(\frac{g^{\text{eq}} - g}{\tau} + \dot{S} \right). \quad (16)$$

方程 (14) 中的 $\bar{g}_k^{+,n}(\mathbf{x}'_{ij})$ 通过数值插值得到:

$$\bar{g}_k^{+,n}(\mathbf{x}'_{ij}) = \bar{g}_k^{+,n}(\mathbf{x}_c) + (\mathbf{x}'_{ij} - \mathbf{x}_c) \boldsymbol{\sigma}_c, \quad (17)$$

其中 $\boldsymbol{\sigma}_c$ 是分布函数 $\bar{g}_k^{+,n}(\mathbf{x}_c)$ 在位置空间的散度, 可以通过迎风格式、van Leer 限制器、最小二乘法等数值计算方法得到. $\mathbf{x}_c$ 通过迎风特性选取为界面两侧的网格中心 $\mathbf{x}_i$ 或 $\mathbf{x}_j$, 或者采用中心差分格式选取为界面中心 $\mathbf{x}_{ij}$. 联立方程 (14), (16), (17) 计算得到中间时刻网格界面处分布函数 $\bar{g}_k^{n+1/2}(\mathbf{x}_{ij})$. 因为声子散射项满足能量守恒, 所以:

$$\begin{aligned} & \sum_p \int g^{\text{eq}}(T_{ij}^{n+1/2}) d\mathbf{K} \\ &= \sum_p \int \left(\bar{g}_{ij,k}^{n+1/2} + \frac{\Delta t}{4} \dot{S}_{ij}^{n+1/2} \right) d\mathbf{K}. \end{aligned} \quad (18)$$

对方程 (15) 进行变换:

$$\frac{\bar{g} + \frac{\Delta t}{4} \dot{S} - g^{\text{eq}}}{4\tau + \Delta t} = \frac{g^{\text{eq}} - g}{4\tau}. \quad (19)$$

结合声子散射项满足能量守恒的约束:

$$\sum_p \int \frac{\bar{g}_k + \frac{\Delta t}{4} \dot{S}_k - g_k^{\text{eq}}}{4\tau_k + \Delta t} d\mathbf{K} = \sum_p \int \frac{g_k^{\text{eq}} - g_k}{4\tau_k} d\mathbf{K} = 0. \quad (20)$$

$$\begin{aligned} & \Rightarrow \sum_p \int \frac{g_k^{\text{eq}}(T_{ij,\text{pseudo}}^{n+1/2})}{4\tau_k(T_{ij}^{n+1/2}) + \Delta t} d\mathbf{K} \\ &= \sum_p \int \frac{\bar{g}_{ij,k}^{n+1/2} + \frac{\Delta t}{4} \dot{S}_{ij,k}}{4\tau_k(T_{ij}^{n+1/2}) + \Delta t} d\mathbf{K}. \end{aligned} \quad (21)$$

通过迭代法依次求解方程 (18) 和方程 (21) 计算得到中间时刻网格界面处的等效平衡温度和虚假温度, 接着通过方程 (15) 计算得到中间时刻网格界面处的声子分布函数 $g_{k,ij}^{n+1/2}$.

其次更新下一时刻网格中心处的声子分布函数, 细节如下. 当 $g_{ij,k}^{n+1/2}$ 和 $g_{ij,k}^{\text{eq},n+1/2}$ 已知, 通过方程 (12) 更新 $\tilde{g}_{i,k}^{n+1}$. 因为声子散射项满足能量守恒, 所以:

$$\sum_p \int g^{\text{eq}}(T_i^{n+1}) d\mathbf{K} = \sum_p \int \tilde{g}_{i,k}^{n+1} d\mathbf{K}. \quad (22)$$

对方程 (10) 进行变换:

$$\frac{\bar{g} + \frac{\Delta t}{2} \dot{S} - g^{\text{eq}}}{2\tau + \Delta t} = \frac{g^{\text{eq}} - g}{2\tau}. \quad (23)$$

结合声子散射项满足能量守恒的约束:

$$\sum_p \int \frac{\tilde{g}_k + \frac{\Delta t}{2} \dot{S}_k - g_k^{\text{eq}}}{2\tau_k + \Delta t} d\mathbf{K} = \sum_p \int \frac{g_k^{\text{eq}} - g_k}{2\tau_k} d\mathbf{K} = 0. \quad (24)$$

$$\begin{aligned} & \Rightarrow \sum_p \int \frac{g_k^{\text{eq}}(T_{i,\text{pseudo}}^{n+1})}{2\tau_k(T_i^{n+1}) + \Delta t} d\mathbf{K} \\ &= \sum_p \int \frac{\tilde{g}_{i,k} + \frac{\Delta t}{2} \dot{S}_{i,k}}{2\tau_k(T_i^{n+1}) + \Delta t} d\mathbf{K}. \end{aligned} \quad (25)$$

通过迭代法依次求解方程 (22) 和方程 (25) 计算得到下一时刻网格中心处的等效平衡温度和虚假温度, 接着通过方程 (10) 计算得到下一时刻网格中心处的声子分布函数 $g_{k,i}^{n+1}$. 最后通过声子分布函数求矩更新下一时刻的宏观量.

以上是 DUGKS 的主要数值求解过程, 更多细节可以参考文献 [76,96,98]. DUGKS 于 2013 年提出 [96], 于 2017 年在 GitHub 正式发布开源程序包 dugksFoam [130]. 截至目前, DUGKS 已被国内外团队采用并成功应用于微纳尺度流动传热、高超声速飞行器、湍流、固体材料导热导电、中子、辐射、等离子体等领域 [76,96,97,132,133], 基本模拟流程如图 6 所示. 下面简要总结下该方法的特点: 1) DUGKS 核心在于在重构界面分布函数时, 沿着粒子动量的特征线方向又求解了一次 BTE, 从而在一个数值时间步长尺度上耦合、累积和计算粒子输运和碰撞效应, 没有像经典的蒙特卡罗方法或离散坐标法一

样将粒子迁移与碰撞完全解耦, 因此其网格尺寸和时间步长不再受限于粒子平均自由程和弛豫时间, 能够自适应地模拟多尺度粒子输运问题; 2) 采用有限体积法框架离散由时间、位置和动量构成的七维相空间. 鉴于有限体积法特点, 其能处理复杂几何结构外形, 采用任意的动量空间离散和积分规则, 引入位置/动量空间非结构和自适应加密等技术等, 不受限于马赫数和克努森数. 但是这也导致其存在维数灾难问题, 计算机内存需求、计算时间等会随问题复杂程度和计算规模的增大而增大.

3 DUGKS 多尺度导热应用

3.1 方法拓展与导热应用

DUGKS 作为一种数值离散求解 Boltzmann 模型方程的动理学格式, 于 2016 年从稀薄气体流动拓展至固体材料导热领域, 数值求解声子 RTA-BTE 灰体模型 [98]. 该模型数学形式与气体 BGK 模型方程相同, 其中比热 C 、弛豫时间 τ 和群速度 $|v|$ 均是常数. 基于 Chapman-Enskog 展开和渐近保持分析等数学理论, 前期工作证明了 DUGKS 具有渐近保持或统一保持性质 [19]. DUGKS 在弹道极限下等价于无碰撞动理学方程的 Lax-Wendroff 离散形式, 在扩散极限下能自动恢复到有限体积法离散下的宏观扩散方程. 通过模拟从弹道到扩散极限下的稳态和非稳态热传导问题, 该方法的数学性质得到了验证, 并且数值时间步长和网格尺寸不再受限于弛豫时间和平均自由程. 例如采用 DUGKS 模拟了准一维非均匀薄膜的多尺度瞬态导热问题, 克努森数随着空间位置从 10^{-4} 变化至 10. 数值结果表明即使采用粗网格和较大的时间步长, DUGKS 也能成功捕捉到多尺度瞬态导热特性. 而 DOM 无法捕捉到这些瞬态导热特性, 除非采用非常细的网格和很小的时间步长. 为准确模拟同一时刻下的瞬态导热特性, DUGKS 需要 0.79 s 而二阶迎风 DOM 需要 47.88 s [98]. 因此对于此类多尺度瞬态导热问题, DUGKS 计算效率远高于 DOM.

不同于灰体模型, 第一性原理计算或非灰模型考虑了声子分支和非线性色散关系, 其中不同频率的声子具有不同的比热、弛豫时间、群速度和克努森数, 彼此相互耦合. 从数学形式上看, BTE 非灰模型方程可以理解为联立求解多个具有不同克努森数或输入参数的 BTE 灰体模型, 因此从灰体拓展

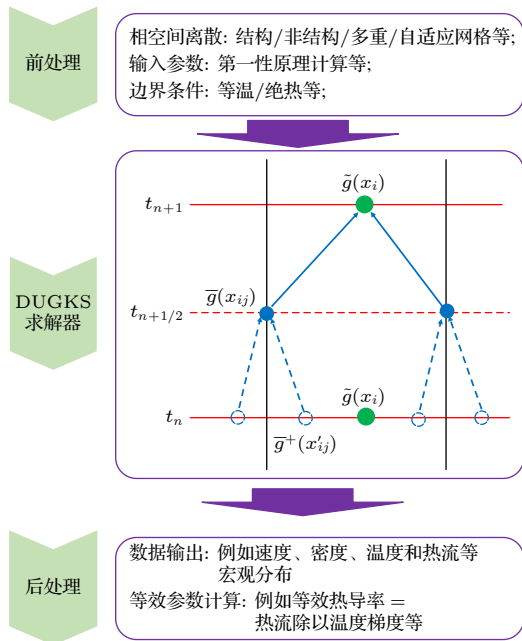


图 6 多尺度粒子输运模拟流程 [102,118,130–133], 即前处理-DUGKS 求解器-后处理. 前处理: 动量空间和位置空间均可采用结构/非结构/自适应网格等, 输入参数——弛豫时间和色散关系等, 可以通过第一性原理计算、实验或经验公式等方式获取; DUGKS 求解器: 分布函数在时间和位置空间的演化过程; 后处理: 通过分布函数求矩得到宏观量并计算相关等效参数, 不局限于经典的宏观本构关系

Fig. 6. Multiscale particle transport simulation process [102,118,130–133]: Pre-processing-DUGKS solver-post-processing. Pre-processing: Both momentum space and position space can use structured/unstructured/adaptive meshes, etc. Input parameters such as relaxation time and dispersion relations can be obtained through first-principles calculations, experiments, or empirical formulas; DUGKS solver: The evolution of the distribution function in time and position space; Post-processing: Macroscopic quantities are obtained by taking the moments of the distribution function and calculating related effective parameters, not limited to classical macroscopic constitutive relations.

到非灰模型, DUGKS 在数值建模上不存在难度. 2017 年, Luo 等^[134]将 DUGKS 从灰体模型拓展到非灰模型, 假设系统温升很小并且采用了线性化的声子平衡态分布. 数值结果表明 DUGKS 能够较好地预测数十纳米到数百微米的常温硅材料的热导率, 并与实验数据保持一致. 2019 年, Zhang 等^[129]将 DUGKS 拓展至大温度差系统, 其中弛豫时间与声子频率相关并且随着不同位置处温度的变化而改变. 采用非线性的 Bose-Einstein 平衡态分布并通过牛顿迭代法处理平衡态分布与温度的非线性关系. 数值结果表明 DUGKS 能够准确预测多尺度导热特性, 在低温弹道极限下与 Stefan-Boltzmann 解析解保持一致, 在扩散极限下恢复 Fourier 导热方程, 其中热导率随着空间位置变化. 上述工作都采用动量空间各向同性假设. 为摒弃该假设, 采用第一性原理计算得到锗材料的声子色散关系与弛豫时间, 并将其直接导入 DUGKS 求解器^[135]. 针对准一维频域热反射结构, 数值结果表明 DUGKS 能够准确预测不同加热频率下温度与热源的相位差.

除单弛豫时间模型外, DUGKS 也被拓展至双弛豫时间模型和电声耦合动理学模型. 2019 年, Luo 等^[136]采用 DUGKS 数值离散求解声子双弛豫时间 Callaway 模型:

$$\frac{\partial g}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla g = \frac{g_{\text{N}}^{\text{eq}} - g}{\tau_{\text{N}}} + \frac{g_{\text{R}}^{\text{eq}} - g}{\tau_{\text{R}}}, \quad (26)$$

$$g_{\text{R}}^{\text{eq}} = C_{\omega}(T - T_{\text{ref}}),$$

$$g_{\text{N}}^{\text{eq}} = C_{\omega}(T - T_{\text{ref}}) + C_{\omega}T \frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}}{\omega}, \quad (27)$$

其中 τ_{N} 和 τ_{R} 分别是声子-声子散射过程中满足动量守恒的 N 散射过程和满足动量守恒的 R 散射过程的弛豫时间. g_{N}^{eq} 和 g_{R}^{eq} 是 N 过程和 R 过程的线性化平衡态分布, $\mathbf{u}$ 是宏观漂移速度, T_{ref} 是参考温度. 数值结果表明, DUGKS 能够准确预测石墨烯材料中不同 R 过程或 N 过程散射强度下的声子多尺度导热特性. 2024 年, Lian 等^[99]采用 DUGKS 数值离散求解电子双弛豫时间 Callaway 模型, 其数学形式与声子 Callaway 模型几乎一样. 不同之处是采用了非线性 Fermi-Dirac 平衡态分布, 并用牛顿迭代法处理平衡态分布与温度、化学势之间的关系. 数值结果表明 DUGKS 能够准确捕捉金和石墨烯等半导体材料中的尺寸效应、电子流体动力学特性和热电效应. 同年 Zhang 等^[137]采

用 DUGKS 数值离散求解耦合电子和声子输运的动理学方程, 其中电子和声子温度不同. 数值结果表明 DUGKS 能够预测金属材料中的电声耦合现象, 与时域热反射实验的结果符合, 并且其时间步长不受限于弛豫时间.

除方法拓展外, DUGKS 也被应用于三维热点系统瞬态热传导问题, 如图 1(b) 所示. 2022 年 Zhang 等^[104]采用 DUGKS 模拟了热点系统中热源间距与散热效率的关系. 数值结果表明, 散热效率与热源间距相关. 随着纳米热源间距的减小, 瞬态散热速率先增大再减小. 当纳米热源间距与声子平均自由程相当时, 散热速率最大. 2025 年, Zhang 等^[105]采用 DUGKS 模拟了三维 Silicon-on-insulator 和 Bulk 鳍式场效应晶体管 FinFET 瞬态散热问题, 研究了持续加热、间歇性加热、交替加热 3 种加热方式对纳米晶体管微纳尺度瞬态导热的影响. 数值结果表明在 Bulk 和 SOI FinFET 中, 交替加热的峰值温升分别比持续加热低 28% 和 43.5%. 将 RTA-BTE 与 COMSOL/TCAD 等商业软件中常用的等效 Fourier 导热模型进行了对比. 结果表明通过引入经验系数, 等效 Fourier 导热模型能够更好地预测峰值温升. 但是在纳米尺寸的热源和几何边界转角区域附近, 因为声子弹道效应的存在, 等效 Fourier 导热模型与 RTA-BTE 结果存在较大偏差.

3.2 热涡、声子湍流与热波涟漪

当系统中 N 散射过程强于边界散射且 R 散射过程弱于边界散射时, 声子流体动力学现象会出现, 即固体材料中的热传导行为类似流体流动, 例如第二声和声子泊肃叶流动等, 违反经典的宏观 Fourier 导热定律^[37,47,53,126,127,138,139]. 截至目前, 第二声或声子泊肃叶流动现象主要在极低温环境的 NaF 等三维材料, 或者 100 K 左右的石墨烯、石墨等具有高热导率的碳基材料中会出现. 在上述材料中, N 散射过程对导热的贡献不能忽略^[6,127,138-140]. 本节主要探讨能否在固体材料中发现其他声子流体动力学现象^[125,126,141,142], 并比较其与经典流体力学的差异.

热涡——2019 年 Zhang 等^[119]基于 RTA-BTE 模拟发现在纳米尺寸周期阵列排布的多孔硅结构中, 热流在孔的前缘和尾缘分别会形成一个回路: 从低温区域流向高温区域, 再从高温区域流回低温区域, 违反 Fourier 导热定律. 2024 年 Tur-Prats

等^[143]基于 MC 方法和宏观非 Fourier 导热方程在纳米硅材料中理论预测了类似现象. 2022 年 Shang 等^[144]采用 Chapman-Enskog 展开方法, 基于声子 Callaway 模型推导了适用于二维材料导热的声子流体动力学方程. 理论和数值结果表明该现象, 即热流在几何位置空间形成一个回路, 在声子流体动力学区域会出现, 在扩散区域消失, 如图 7(a), (b) 所示. 类似现象也被国内外团队在二维和三维材料中理论发现^[145,146]. 为进一步研究该非 Fourier 导热现象, 2021 年, Zhang 等^[141]基于 DUGKS 数值模拟了不同克努森数、材料尺寸或温度下的热传导特性. 数值结果表明该现象在扩散区域消失, 在弹道和声子流体动力学区域会出现.

鉴于涡旋或涡的定义和识别是一个困扰百年且存在争议的问题^[147], 截至目前难以从数学角度严格证明涡的存在. 本文将热涡 (heat vortices) 定义为热流旋度^[141], 证明该现象在扩散区域不存在, 细节如下. 考虑系统内部任意一条不包含几何边界的闭合曲线 l , 则热流旋度:

$$\int_l \mathbf{q} \cdot d\mathbf{r} = -\kappa \int_l \frac{dT}{dr} \cdot d\mathbf{r} = 0, \quad (28)$$

其中热导率 κ 是常数, $d\mathbf{r}$ 是闭合曲线顺时针方向的单位切向量. 方程 (28) 表明系统内部任意闭合曲线的热流旋度恒为零, 即热涡在扩散区域消失. 通过比较不可压 Navier-Stokes 方程和声子流体动力学 Guyer-Krumhansl 方程^[37,47,53]:

$$\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial t} + (\nabla \cdot \mathbf{U})\mathbf{U} + \frac{\nabla p}{\rho} = \frac{\mu}{\rho} \nabla^2 \mathbf{U}, \quad (29)$$

$$\frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} + \frac{\mathbf{q} + \kappa \nabla T}{\tau_R} = \frac{1}{5} |\mathbf{v}|^2 \tau_N (\nabla^2 \mathbf{q} + 2\nabla(\nabla \cdot \mathbf{q})). \quad (30)$$

结果发现两个方程均存在黏性项, 即速度的二阶空间散度 $\nabla^2 \mathbf{U}$ 和热流的二阶空间散度 $\nabla^2 \mathbf{q}$. 借鉴流体力学理论, 该黏性项对声子泊肃叶流动或热涡现象的产生起到了关键作用^[141].

声子湍流——在流体力学 Navier-Stokes 方程中, 对流项 $(\nabla \cdot \mathbf{U})\mathbf{U}$ 对湍流的产生至关重要, 但是在 Guyer-Krumhansl 方程 (30) 中, 对流项 $(\nabla \cdot \mathbf{q})\mathbf{q}$ 不存在, 或者在低阶展开项中不存在^[141]. Guyer-Krumhansl 方程近似低雷诺数流动 Stokes 方程. 2023 年, Sýkora 等^[148]基于非平衡热力学理论和动理学方程的一阶 Chapman-Enskog 展开推导得到了一个宏观流体动力学方程. 不同于 Guyer-Krumhansl 方程 (30), 该方程包含了热流的对流项 $(\nabla \cdot \mathbf{q})\mathbf{q}$ ^[148], 并理论预言了卡门涡街现象在雷诺数等于 150 时会出现. 但是 2018 年, Huberman^[126]预估常温石墨烯材料的雷诺数在 1 左右, 实际材料中可能难以实现高雷诺数. 截至目前, 关于声子湍流的理论结果依旧存在争议与不确定性, 没有实验报道.

热波涟漪——当材料与环境达到热平衡后, 对其施加高温热源, 其温度会上升, 接着移除热源后, 温度会逐渐下降, 并最终与环境达到热平衡. 该现象在日常生活中普遍存在. 在降温阶段, 瞬态温度不会低于环境温度或初始最低温度, 遵循 Fourier

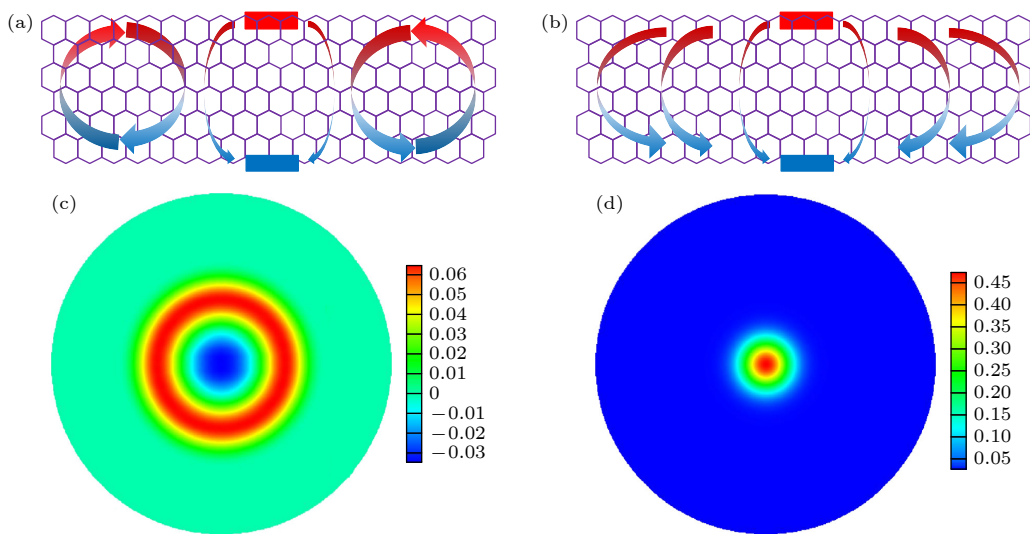


图 7 (a), (c) 声子流体动力学导热: 热涡^[141,144]与热波涟漪^[125,149,150]; (b), (d) Fourier 导热

Fig. 7. (a), (c) Phonon hydrodynamic heat conduction: thermal vortices^[141,144] and thermal wave ripples^[125,149,150]; (b), (d) Fourier heat conduction.

导热定律. 然而 2021 年, Zhang 等^[149] 通过 DUGKS 数值求解 Callaway 模型, 模拟了不同声子散射强度下的瞬态导热特性. 结果发现当 N 过程较强且 R 过程较弱时, 材料在降温阶段会出现瞬态温度低于环境温度的反常导热现象. 类比一滴水滴在水平面上泛起涟漪, 这是高温热源在环境温度下产生了热波涟漪. 该现象在弹道和扩散区域消失, 在声子流体动力学区域会出现; 在准一维系统中消失, 在准二维或三维系统中出现, 如图 7(c), (d) 所示. 该现象在同一时间段被 Jeong 等^[125] 实验发现, 但是截至目前, 只有一篇实验报道, 并且该现象在弹道区域消失的理论结果缺乏实验验证.

从宏观导热方程的双曲特性和声子自由迁移的角度解释该现象. 宏观 Fourier 导热模型是个抛物线方程, 热传播速度无穷大, 不符合物理规律^[28]. 鉴于热力学第二定律和有限声子群速度, 宏观热传播速度是个有限值, 则宏观导热方程需要满足双曲特性^[28,29], 即存在温度波动项:

$$c_1 \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} + c_2 \frac{\partial T}{\partial t} + c_3 \nabla_{\mathbf{x}}^2 T = c_4, \quad (31)$$

其中 c_1 , c_2 和 c_3 是系数, c_4 是关于温度和热流的泛函. 考虑声子流体动力学极限和扩散极限状态: 当系统中只存在 N 过程且 N 过程非常强时, 声子-声子散射满足动量守恒, 其对应的宏观导热方程趋于波动方程 $c_2 = 0$; 当系统中只存在 R 过程且 R 过程非常强时, 声子-声子散射不满足动量守恒, 其对应的宏观导热方程趋于扩散方程 $c_1 = 0$. 实际导热系统介于两者之间, 当双曲导热方程 (31) 中的波动项占主导时, 鉴于波动方程的解析解, 热波涟漪现象会出现并且只在准二维或三维体系中会出现^[149]. 在弹道极限时, 声子在系统内部自由迁移, 不发生散射, 其分布函数满足:

$$g(\mathbf{x}, \mathbf{P}, t) = g(\mathbf{x} - \mathbf{v}\delta t, \mathbf{P}, t - \delta t), \quad (32)$$

其中 δt 是任意一段时间步长. 根据方程 (5), 特定位置特定时刻的局部能量是此时此刻所有声子的统计平均:

$$\begin{aligned} U(\mathbf{x}, t) &= \sum_{\mathbf{p}} \int g(\mathbf{x}, \mathbf{P}, t) d\mathbf{K} \\ &= \sum_{\mathbf{p}} \int g(\mathbf{x} - \mathbf{v}(t - t_h), \mathbf{P}, t_h) d\mathbf{K} \\ &\geq \sum_{\mathbf{p}} \int g(\mathbf{x} - \mathbf{v}t, \mathbf{P}, 0) d\mathbf{K} = U(\mathbf{x} - \mathbf{v}t, 0), \end{aligned} \quad (33)$$

其中 $t = t_h$ 和 $t = 0$ 分别代表高温热源撤去时刻和加载热源前的初始时刻. 因为加载高温热源会让局部能量增大, 所以存在不等号. 根据方程 (7), 能量越大, 温度越高. 综上所述, 瞬态温度在弹道极限时不会低于初始最低温度或环境温度.

4 总结与展望

作为一种数值离散求解 Boltzmann 模型方程的动理学格式, DUGKS 因其独特数值建模思想在多尺度粒子输运领域展现巨大潜力. 其核心是将物理方程演化信息融入到数值方法建模过程中, 代替常规的直接数值插值. 具体而言, DUGKS 通过动理学方程在时间和位置空间上的特征解重构网格界面处的分布函数, 从而在一个数值时间步长尺度上耦合、累积和计算粒子输运和碰撞效应. 大量数值结果表明 DUGKS 具有较好的数值稳定性和较低的数值耗散, 其网格尺寸和时间步长不再受限于粒子平均自由程和弛豫时间, 能够自适应地高效模拟从弹道到扩散极限的多尺度粒子输运问题, 不局限于克努森数和马赫数. 在固体材料热传导领域, DUGKS 已经成功应用于声子、电子以及电声耦合热输运问题, 能够准确模拟不同材料种类、尺寸、温度或克努森数下的多尺度导热问题, 预言声子流体动力学新现象, 并应用于电子设备热管理.

DUGKS 虽然在多尺度粒子输运领域取得了成功, 但是尚有不足之处, 可以从以下 3 个方面作性能提升.

1) 多场耦合. 随着高性能芯片、宽域飞行器、精密制造、清洁能源等领域的发展^[2,3,16], 多场耦合在工程问题中难以避免, 例如电子设备热管理中涉及电声耦合产热-固体热应力-声子导热-气液相变传热^[1,3,8]、高超声速飞行器热防护需综合考虑气动热-烧蚀-辐射-热化学非平衡^[4,12-16]、低温等离体刻蚀过程中涉及多种中性气体、电子或带电离子以及固体材料之间的物理化学反应^[2,21]等. 前期 DUGKS 主要针对单一粒子或两种粒子的多尺度输运问题, 亟须发展面向多粒子输运及耦合问题的动理学方法. 另一方面, 虽然原始 Boltzmann 输运方程要求系统特征长度远远大于粒子直径或相干长度, 但是通过修正外力项、源项或引入 Wigner 形式输运方程等手段, 能够发展面向复杂系统的动理学模型与 DUGKS 方法, 并与实验数据或微观模

拟结果作对比, 例如研究稠密流体流动^[151]或固体相干热输运^[152]等.

2) 工业软件集成. 过去 12 年 DUGKS 已被拓展至各种粒子输运领域, 集成到全球最大的 CFD 开源平台 OpenFOAM^[130], 被国内外团队采用并基于 C/C++ 进一步开发、优化或开源^[118,132–133], 并且 CPU/GPU 并行、隐格式加速、自适应/非结构网格等技能不断加持^[102,118,121,130,132,153]. 但是功能较为分散, 各种技能之间缺乏良好衔接与集成, 相比于 TCAD, COMSOL, ANSYS 等国际商业软件, DUGKS 在功能通用性、用户体验、大众普及性、成本与生态等方面存在欠缺. 例如 2021 年 Intel 团队详细介绍了 40 多年 TCAD 在物理模型、算法、计算规模等方面的发展^[1], 从埃米横跨到毫米, 涵盖求解薛定谔方程、泊松方程、非平衡格林函数、BTE、宏观漂移-扩散方程、Compact 模型等, 已成为 EDA 领域国际顶尖仿真软件. 因此如何将 DUGKS 各大技能融为一体, 集成到工业软件, 或许能进一步助其走向工程实战与国际市场.

3) 内存与维数灾难. 随着计算规模和问题复杂度的增加, 介观数值方法会面临严重的内存与维数灾难问题, 尤其是 DUGKS 等确定性方法, 例如在 C/C++ 编程中以双精度浮点型开辟一个 $60^3 \times 60^3$ 的分布函数数组大约需要 300 GB 计算机内存. 以 MC 为代表的粒子类方法^[4,60]和 AI^[56,154,155]虽然同样面临内存与维数灾难问题, 但相对而言较弱.

将 DUGKS 与粒子类方法相结合或许是解决内存与维数灾难问题的有效办法之一, 其中统一气体动理学波粒方法已成为一个成功案例^[68,156]. 该方法核心是采用分布函数的积分解析解和模拟粒子分别表征平衡态部分和非平衡部分. 一方面, 通过引入模拟粒子对动量空间进行充分采样, 从而降低内存需求和计算成本; 另一方面, 动理学方程和宏观守恒方程相互耦合, 实现多尺度粒子输运问题的高效模拟^[68,156]. 最近 Liu 等^[157]将该方法成功拓展至固体材料导热领域.

将传统数值计算方法与 AI 各自的优势相结合实现扬长避短, 或许能进一步提高计算效率, 解决内存和维数灾难问题^[56,154,155]. AI 虽然存在训练开销大、外推可靠性低、数值精度低等问题, 但是其高维非线性问题、反问题、数据驱动等领域已展现优势与潜能^[56,154,155,158], 并且预测速度快. 最近 Lin 等^[159]将 MC 与内嵌物理知识神经网络结合,

求解声子 RTA-BTE 模型. 该方法通过在时间、位置和动量空间随机抽样取点并采用深度神经网络逼近声子分布函数, 不仅能够描述微纳尺度导热现象, 而且极大地降低了计算机内存需求, 适合处理高维问题, 不存在统计噪声.

感谢袁瑞峰、岐亦铭、刘佩尧、宋新亮和卜家琦提供 DUGKS 模拟稀薄气体、湍流、低速渗流、辐射、等离子体的数据; 感谢 Samuel Huberman 团队提供第一性原理计算数据.

参考文献

- [1] Stettler M A, Cea S M, Hasan S, Jiang L, Keys P H, Landon C D, Marepalli P, Pantuso D, Weber C E 2021 *IEEE T. Electron Dev.* **68** 5350
- [2] Chen J F, Zhu L F 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 095201 (in Chinese) [陈锦峰, 朱林繁 2024 物理学报 **73** 095201]
- [3] Chinese Academy of Sciences 2022 *Chinese Discipline Development Strategy: Thermal Management of Electronic Devices* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [中国科学院 2022 中国学科发展战略: 电子设备热管理 (北京: 科学出版社)]
- [4] Bird G A 1994 *Molecular Gas Dynamics And The Direct Simulation Of Gas Flows* (Oxford University Press)
- [5] Duan W H, Zhang G 2017 *Nanomaterial Thermal Conductivity Series on Theoretical Physics and Its Interdisciplinary Frontiers in the 21st Century* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [段文晖, 张刚 2017 纳米材料热传导. 21 世纪理论物理及其交叉学科前沿丛书 (北京: 科学出版社)]
- [6] Chen G 2021 *Nat. Rev. Phys.* **3** 555
- [7] Chen J, Xu X, Zhou J, Li B 2022 *Rev. Mod. Phys.* **94** 025002
- [8] Luo T L, Ding Y F, Wei B J, Tu J Y, Zhu G M, Li B W 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 234401 (in Chinese) [罗天麟, 丁亚飞, 韦宝杰, 杜建迎, 沈翔瀛, 朱桂妹, 李保文 2023 物理学报 **72** 234401]
- [9] Cao B Y 2023 *Non Fourier Thermal Conductivity of Nanostructured Materials* (Beijing: Science Press) (Beijing: Science Press) (in Chinese) [曹炳阳 2023 纳米结构的非傅里叶导热 (北京: 科学出版社)]
- [10] Tang Z L, Shen Y, Cao B Y 2025 *IEEE T. Electron Dev.* **72** 1907
- [11] Wu Z P, Zhang C, Hu S Q, Ma D K, Yang N 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 184401 (in Chinese) [吴志鹏, 张创, 胡世谦, 马登科, 杨诺 2023 物理学报 **72** 184401]
- [12] Zhao J, Sun X C, Zhang J, Tang Z G, Wen D S 2022 *Acta Aeron. Aston. Sin.* **43** 89 (in Chinese) [赵瑾, 孙向春, 张俊, 唐志共, 文东升 2022 航空学报 **43** 89]
- [13] Shen Q 2003 *Rarefied Gas Dynamics* (Beijing: National Defense Industry Press) (in Chinese) [沈青 2003 稀薄气体动力学 (北京: 国防工业出版社)]
- [14] Fan J 2013 *Adv. Mech.* **43** 185 (in Chinese) [樊菁 2013 力学进展 **43** 185]
- [15] Chen W F, Zhao W W 2017 *Thin Gas Dynamics Moment Method and Numerical Simulation* (Shanghai: Science Press) (in Chinese) [陈伟芳, 赵文文 2017 稀薄气体动力学矩方法及数值模拟 (上海: 科学出版社)]

- [16] Ji X H, Huang F, ZHANG J, Wang X D, Cheng X L, Shen Q 2024 *Acta Aeron. Astron. Sin.* **45** 30254 (in Chinese) [靳旭红, 黄飞, 张俊, 王学德, 程晓丽, 沈清 2024 *航空学报* **45** 30254]
- [17] Jin S 1999 *SIAM J Sci. Comput.* **21** 441
- [18] Xu K 2015 *Direct Modeling for Computational Fluid Dynamics: Construction and Application of Unified Gas-Kinetic Schemes* (Singapore: World Scientific)
- [19] Guo Z, Li J, Xu K 2023 *Phys. Rev. E* **107** 025301
- [20] Adams M L, Larsen E W 2002 *Prog. Nucl. Energ.* **40** 3
- [21] Guo W, Bai B, Sawin H H 2009 *J. Vac. Sci. Technol. A* **27** 388
- [22] Chen G 2005 *Nanoscale Energy Transport and Conversion: A Parallel Treatment of Electrons, Molecules, Phonons, and Photons* (Oxford: Oxford University Press)
- [23] Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1
- [24] Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, et al. 2009 *J. Phys.-condens. Mat.* **21** 395502
- [25] Broido D A, Malorny M, Birner G, Mingo N, Stewart D A 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 231922
- [26] Kim H, Son D, Myeong I, Kang M, Jeon J, Shin H 2018 *IEEE T. Electron Dev.* **65** 4520
- [27] Zhang C, Lou Q, Liang H 2025 *Int. J. Heat Mass Transfer* **236** 126374
- [28] Joseph D D, Preziosi L 1989 *Rev. Mod. Phys.* **61** 41
- [29] Kovács R 2024 *Phys. Rep.* **1048** 1
- [30] Succi S, Karlin I V, Chen H 2002 *Rev. Mod. Phys.* **74** 1203
- [31] Kaviani M 2008 *Heat transfer physics* (Cambridge University Press)
- [32] Kubo R T M, N H 1991 *Statistical Physics II Nonequilibrium Statistical Mechanics*. Springer Series in Solid State Sciences (Springer, Berlin, Heidelberg)
- [33] Sydney Chapman C C T G Cowling 1995 *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases: An Account of the Kinetic Theory of Viscosity, Thermal Conduction, and Diffusion in Gases* Cambridge Mathematical Library, (3rd Ed.) (Cambridge: Cambridge University Press)
- [34] Cheremisin F 1985 *USSR Comp. Math. Math. Phys.* **25** 156
- [35] Wu L, Zhang Y H, Li Z H 2017 *Sci. Sin. Phys. Mech. Astron.* **47** 070004 (in Chinese) [吴雷, 张勇豪, 李志辉 2017 *中国科学: 物理学 力学 天文学* **47** 070004]
- [36] Li W, Carrete J, Katcho N A, Mingo N 2014 *Comput. Phys. Commun.* **185** 1747
- [37] Guyer R A, Krumhansl J A 1966 *Phys. Rev.* **148** 766
- [38] Hardy R J, Albers D L 1974 *Phys. Rev. B* **10** 3546
- [39] Murthy J Y, Narumanchi S V J, Pascual-Gutierrez J A, Wang T, Ni C, Mathur S R 2005 *Int. J. Multiscale Computat. Eng.* **3** 5
- [40] Xu A G, Zhang Y D 2022 *Complex Media Dynamics* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [许爱国, 张玉东 2022 *复杂介质动力学* (北京: 科学出版社)]
- [41] Callaway J 1959 *Phys. Rev.* **113** 1046
- [42] Zeng J N, Li Q, Wu L 2022 *Acta Aerodyn. Sin.* **40** 1 (in Chinese) [曾嘉楠, 李琪, 吴雷 2022 *空气动力学学报* **40** 1]
- [43] Bhatnagar P L, Gross E P, Krook M 1954 *Phys. Rev.* **94** 511
- [44] Dimarco G, Pareschi L 2014 *Acta Numer.* **23** 369
- [45] Mazumder S 2022 *Annu. Rev. Heat Transfer* **24** 71
- [46] Struchtrup H 2006 *Macroscopic Transport Equations for Rarefied Gas Flows: Approximation Methods in Kinetic Theory*. Interaction of Mechanics and Mathematics (Berlin Heidelberg: Springer)
- [47] Guo Y, Wang M 2015 *Phys. Rep.* **595** 1
- [48] Hua Y C, Cao B Y, Guo Z Y 2015 *Chin. Sci. Bull.* **60** 2344 (in Chinese) [华钰超, 曹炳阳, 过增元 2015 *科学通报* **60** 2344]
- [49] Sendra L, Beardo A, Torres P, Bafaluy J, Alvarez F X, Camacho J 2021 *Phys. Rev. B* **103** L140301
- [50] Burnett D 1936 *P. Lond. Math. Soc.* **s2-40** 382
- [51] Cattaneo C 1948 *Atti Sem. Mat. Fis. Univ. Modena* **3** 83
- [52] Grad H 1949 *Commun. Pur. Appl. Math.* **2** 331
- [53] Guyer R A, Krumhansl J A 1966 *Phys. Rev.* **148** 778
- [54] Struchtrup H, Torrilhon M 2003 *Phys. Fluids* **15** 2668
- [55] Wu L, Gu X J 2020 *Adva. Aerodyn.* **2** 2
- [56] Weinan E, Han J Q, Zhang L F 2021 *Phys. Today* **74** 36
- [57] Han J F, Ma C, Ma Z, Weinan E 2019 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **116** 21983
- [58] Zhao J, Zhao W, Ma Z, Yong W A, Dong B 2022 *Int. J. Heat Mass Transfer* **185** 122396
- [59] Chen L, Zhang C, Zhao J 2024 *Phys. Rev. E* **110** 025303
- [60] Bird G A 1963 *Phys. Fluids* **6** 1518
- [61] Klitsner T, VanCleve J E, Fischer H E, Pohl R O 1988 *Phys. Rev. B* **38** 7576
- [62] Peterson R B 1994 *J. of Heat Transfer* **116** 815
- [63] Mazumder S, Majumdar A 2001 *J. Heat Transfer* **123** 749
- [64] Péraud J P M, Landon C D, Hadjiconstantinou N G 2014 *Annu. Rev. Heat Transfer* **17** 205
- [65] Shen Y, Yang H A, Cao B Y 2023 *Int. J. Heat Mass Transfer* **211** 124284
- [66] Wollaber A B 2016 *J. Comput. Theor. Trans.* **45** 1
- [67] Pareschi L, and G R 2000 *Transp. Theory Stat. Phys.* **29** 415
- [68] Liu C, Zhu Y, Xu K 2020 *J. Comput. Phys.* **401** 108977
- [69] Fei F, Zhang J, Li J, Liu Z 2020 *J. Comput. Phys.* **400** 108972
- [70] Baker L L, Hadjiconstantinou N G 2005 *Phys. Fluids* **17** 051703
- [71] Péraud J P M, Hadjiconstantinou N G 2011 *Phys. Rev. B* **84** 205331
- [72] Carrete J, Vermeersch B, Katre A, [van Roekeghem] A, Wang T, Madsen G K, Mingo N 2017 *Comput. Phys. Commun.* **220** 351
- [73] Pathak A, Pawnday A, Roy A P, Aref A J, Dargush G F, Bansal D 2021 *Comput. Phys. Commun.* **265** 108003
- [74] Yang R, Chen G, Laroche M, Taur Y 2005 *J. Heat Transfer* **127** 298
- [75] Shu C, Yang L M, Wang Y, Wu J 2022 *J. Nanjing Univ. Aeron. Astron.* **54** 801 (in Chinese) [舒昌, 杨鲤铭, 王岩, 吴杰 2022 *南京航空航天大学学报* **54** 801]
- [76] Guo Z, Xu K 2021 *Adva. Aerodyn.* **3** 6
- [77] Romano G 2021 arXiv: 2106.02764
- [78] Chen S, Chen H, Martinez D, Matthaeus W 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 3776
- [79] Qian Y H, d'Humières D, Lallemand P 1992 *EPL* **17** 479
- [80] Chen H, Chen S, Matthaeus W H 1992 *Phys. Rev. A* **45** R5339
- [81] Mittal A, Mazumder S 2011 *J. Comput. Phys.* **230** 6977
- [82] Loy J M, Murthy J Y, Singh D 2012 *J. Heat Transfer* **135** 011008
- [83] Hao Q, Zhao H, Xiao Y 2017 *J. Appl. Phys.* **121** 204501
- [84] Hua Y C, Shen Y, Tang Z L, Tang D S, Ran X, Cao B Y 2023 *Adv. Heat Transf.* **56** 355
- [85] Xu K, Huang J C 2010 *J. Comput. Phys.* **229** 7747
- [86] Liu C, Xu K 2020 *Acta Aerodyn. Sin.* **38** 197 (in Chinese) [刘畅, 徐昆 2020 *空气动力学学报* **38** 197]
- [87] Kopp H J 1963 *Nucl. Sci. Eng.* **17** 65
- [88] Alcouffe R E 1977 *Nucl. Sci. Eng.* **64** 344
- [89] Zhang C, Guo Z, Chen S 2017 *Phys. Rev. E* **96** 063311
- [90] Frisch U, Hasslacher B, Pomeau Y 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 1505

- [91] Guo Z, Shu C 2013 *Lattice Boltzmann Method and Its Applications in Engineering* (Vol. 3) (Singapore: World Scientific)
- [92] Succi S 2001 *The Lattice Boltzmann Equation for Fluid Dynamics and Beyond* (Oxford: Oxford University Press)
- [93] Ali S A, Kollu G, Mazumder S, Sadayappan P, Mittal A 2014 *Int. J. Therm. Sci.* **86** 341
- [94] Lathrop K D 1968 *Nucl. Sci. Eng.* **32** 357
- [95] Chai J C, Lee H S, Patankar S V 1993 *Numer. Heat Transf. Part B* **24** 373
- [96] Guo Z L, Xu K, Wang R J 2013 *Phys. Rev. E* **88** 033305
- [97] Guo Z L, Wang R J, Xu K 2015 *Phys. Rev. E* **91** 033313
- [98] Guo Z L, Xu K 2016 *Int. J. Heat Mass Transfer* **102** 944
- [99] Lian M, Zhang C, Guo Z L, Lü J T 2024 *Phys. Rev. E* **109** 065310
- [100] Song X L, Zhang C, Zhou X F, Guo Z L 2020 *Adva. Aerodyn.* **2** 3
- [101] Liu H, Quan L, Chen Q, Zhou S, Cao Y 2020 *Phys. Rev. E* **101** 043307
- [102] Yuan R F, Zhong C 2020 *Comput. Phys. Commun.* **247** 106972
- [103] Yuan R F, Liu S, Zhong C W 2021 *Commun. Nonlinear Sci.* **92** 105470
- [104] Zhang C, Wu L 2022 *Phys. Rev. E* **106** 014111
- [105] Zhang C, Xin Z Y, Lou Q, Liang H 2025 *Appl. Therm. Eng.* **271** 126293
- [106] Liu P Y, Wang P, Jv L, Guo Z L 2021 *Commun. Comput. Phys.* **29** 265
- [107] Qi Y, Chen T, Wang L P, Guo Z L, Chen S Y 2022 *Phys. Fluids* **34** 116101
- [108] Liu W E, Feng Y D, Li R L, Bai C H, Niu B F 2024 *Comput. Phys. Commun.* **299** 109157
- [109] Harter J R, Hosseini S A, Palmer T S, Greaney P A 2019 *Int. J. Heat Mass Transfer* **144** 118595
- [110] Fiveland V A, Jessee J P 1996 *J. Thermophys. Heat Transfer* **10** 445
- [111] Loy S R M, James M, Murthy J Y 2015 *J. Heat Transfer* **137** 012402
- [112] Randrianalisoa J, Baillis D 2008 *J. Heat Transfer* **130** 072404
- [113] Ran X, Wang M R 2022 *J. Heat Transf.* **144** 082502
- [114] Mieussens L 2000 *Math. Models Methods Appl. Sci.* **10** 1121
- [115] Chacón L, Chen G, Knoll D A, Newman C, Park H, Taitano W, Willert J A, Womeldorff G 2017 *J. Comput. Phys.* **330** 21
- [116] Zhu Y J, Zhong C W, Xu K 2016 *J. Comput. Phys.* **315** 16
- [117] Su W, Wang P, Liu H H, Wu L 2019 *J. Comput. Phys.* **378** 573
- [118] Zhang R, Liu S, Chen J, Zhuo C, Zhong C 2024 *Phys. Fluids* **36** 016114
- [119] Zhang C, Guo Z, Chen S 2019 *Int. J. Heat Mass Transfer* **130** 1366
- [120] Zhang C, Chen S Z, Guo Z L, Wu L 2021 *Int. J. Heat Mass Transfer* **174** 121308
- [121] Zhang C, Huberman S, Song X L, Zhao J, Chen S Z, Wu L 2023 *Int. J. Heat Mass Transfer* **217** 124715
- [122] Hu Y, Shen Y S, Bao H 2024 *Fundam. Res.* **4** 907
- [123] Hu Y, Jia R, Xu J X, Sheng Y F, Wen M H, Lin J, Shen Y X, Bao H 2024 *J. Phys-condens. Mat.* **36** 025901
- [124] Succi S 2015 *EPL* **109** 50001
- [125] Jeong J, Li X, Lee S, Shi L, Wang Y G 2021 *Phys. Rev. Lett.* **127** 085901
- [126] Huberman S C 2018 *Ph. D. Dissertation* (Massachusetts: Massachusetts Institute of Technology)
- [127] Huberman S, Duncan R A, Chen K, et al. 2019 *Science* **364** 375
- [128] Hao Q, Chen G, Jeng M S 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 114321
- [129] Zhang C, Guo Z L 2019 *Int. J. Heat Mass Transfer* **134** 1127
- [130] Zhu L H, Chen S Z, Guo Z L 2017 *Comput. Phys. Commun.* **213** 155
- [131] Zhang Q, Wang Y L, Pan D H, Chen J F, Liu S, Zhuo C S, Zhong C W 2022 *Comput. Phys. Commun.* **278** 108410
- [132] Karzhaubayev K, Wang L P, Zhakebayev D 2024 *Comput. Phys. Commun.* **301** 109216
- [133] Zhang F F, Wang Y L, Zhang R, Guo J, Zhao T H, Liu S, Zhuo C S, Zhong C W 2025 *Adv. Eng. Softw.* **201** 103840
- [134] Luo X P, Yi H L 2017 *Int. J. Heat Mass Transfer* **114** 970
- [135] Huberman S, Zhang C, Haibeh J A 2022 arXiv: 2206.02769
- [136] Luo X P, Guo Y Y, Wang M R, Yi H L 2019 *Phys. Rev. B* **100** 155401
- [137] Zhang C, Guo R L, Lian M, Shiomi J 2024 *Appl. Therm. Eng.* **249** 123379
- [138] Lee S, Broido D, Esfarjani K, Chen G 2015 *Nat. Commun.* **6** 6290
- [139] Cepellotti A, Fugallo G, Paulatto L, Lazzeri M, Mauri F, Marzari N 2015 *Nat. Commun.* **6** 6400
- [140] Machida Y, Martelli V, Jaoui A, Fauqué B, Behnia K 2024 *Low Temp. Phys.* **50** 574
- [141] Zhang C, Chen S Z, Guo Z L 2021 *Int. J. Heat Mass Transfer* **176** 121282
- [142] Zhang C, Wu L 2025 *Appl. Phys. Lett.* **126** 032201
- [143] Tur-Prats J, Gutiérrez-Pérez M, Bafaluy J, Camacho J, Alvarez F X, Beardo A 2024 *Int. J. Heat Mass Transfer* **226** 125464
- [144] Shang M Y, Zhang C, Guo Z L, Lü J T 2020 *Sci. Rep.* **10** 8272
- [145] Guo Y, Zhang Z, Nomura M, Volz S, Wang M 2021 *Int. J. Heat Mass Transfer* **169** 120981
- [146] Raya-Moreno M, Carrete J, Carroixà X 2022 *Phys. Rev. B* **106** 014308
- [147] Liu C J, Wang Y Q, Yang Y, Duan Z W 2016 *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **59** 684711
- [148] Sýkora M, Pavelka M, Restuccia L, Jou D 2023 *Phys. Scr.* **98** 105234
- [149] Zhang C, Guo Z L 2021 *Int. J. Heat Mass Transfer* **181** 121847
- [150] Qian X, Zhang C, Liu T H, Yang R 2025 *Phys. Rev. B* **111** 035406
- [151] Shan B, Wang P, Zhang Y, Guo Z L 2020 *Phys. Rev. E* **101** 043303
- [152] Simoncelli M, Marzari N, Mauri F 2022 *Phys. Rev. X* **12** 041011
- [153] Zhang Y, Zhang C, Xinliang S, Zhaoli G 2025 *Commun. Comput. Phys.* **37** 383
- [154] Karniadakis G E, Kevrekidis I G, Lu L, Perdikaris P, Wang S, Yang L 2021 *Nat. Rev. Phys.* **3** 422
- [155] Weinan E 2021 *Not. Am. Math. Soc.* **68** 565
- [156] Liu S, Xu K, Zhong C 2022 *Acta Mech. Sin.* **38** 122123
- [157] Liu H, Yang X, Zhang C, Ji X, Xu K 2025 arXiv: 2505.09297
- [158] Raissi M, Perdikaris P, Karniadakis G 2019 *J. Comput. Phys.* **378** 686
- [159] Lin Q, Zhang C, Meng X, Guo Z L 2024 arXiv: 2505.09297

SPECIAL TOPIC—Heat conduction and its related interdisciplinary areas

**Discrete unified gas kinetic scheme and its application
in multi-scale heat conduction***ZHANG Chuang¹⁾ GUO Zhaoli^{2)†}¹⁾ (*Institute of Energy, School of Sciences, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China*)²⁾ (*Institute of Interdisciplinary Research for Mathematics and Applied Science, School of Mathematics and Statistics,
Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China*)

(Received 28 May 2025; revised manuscript received 9 June 2025)

Abstract

Multiscale particle transport problems are universally existent in the fields of precision manufacturing, nanomaterials, energy and power, national defense and military. Such issues involve large-scale length and time scales, posing great challenges to physical modeling and numerical simulation. In order to study multiscale particle transport problems, cross-scale numerical simulation based on the Boltzmann transport equation has become an effective method. However the nonlinear, multi-scale, and high-dimensional characteristics of the equation pose significant challenges to the stability, compatibility, computational efficiency/accuracy, and asymptotic preserving property of numerical methods. In recent years, many multiscale kinetic methods applicable to any Knudsen numbers have been developed, and one of them is the discrete unified gas kinetic scheme. Unlike the traditional direct numerical interpolation scheme, the discrete unified gas kinetic scheme reconstructs the distribution function at the cell interface through the characteristic solution of the kinetic equation in both time and position space, thereby coupling, accumulating, and calculating particle transport and collision effects on a numerical time step scale. Based on the idea of incorporating the evolution of physical equations into the construction process of numerical methods, the cell size and time step of this method are no longer limited by the mean free path and relaxation time of particles, therefore, the multiscale particle transport problems from the ballistic to diffusive limit can be adaptively and efficiently simulated. A large number of numerical results show that the present scheme has good numerical stability and low numerical dissipation, and it is not limited by the Knudsen number or Mach number. Based on the framework of the finite volume method, this method has been successfully applied to micro/nano scale fluid flow and heat transfer, hypersonic aircraft flows, solid-material thermal conduction, radiation, plasma, and turbulence. This paper mainly reviews the method and discusses its future prospects in the field of multi-scale heat conduction in solid materials, including applications in phonon transport, electron-phonon coupling, phonon hydrodynamic heat conduction, and thermal management of electronic equipment.

Keywords: multiscale particle transport, Boltzmann transport equation, mesoscopic numerical methods, discrete unified gas kinetic scheme, heat conduction

PACS: 47.11.St, 05.20.Dd, 44.10.+i, 63.20.-e**DOI:** [10.7498/aps.74.20250694](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250694)**CSTR:** [32037.14.aps.74.20250694](https://cstr.net.cn/32037.14.aps.74.20250694)

* Project supported by the Interdisciplinary Research Support Program of Huazhong University of Science and Technology, China (Grant No. 2023JCXYJ002).

† Corresponding author. E-mail: zlguo@hust.edu.cn

专题: 热传导及其相关交叉领域研究

离子热电池中热导调控的研究进展与展望*

刘利利 张鼎† 马儒军‡

(南开大学材料科学与工程学院, 天津 300350)

(2025 年 4 月 18 日收到; 2025 年 6 月 5 日收到修改稿)

近年来, 随着人类对可持续能源技术需求的不断增长, 离子热电池作为实现热能与电能直接转换的关键技术, 在低品位热能回收与利用领域日益受到关注. 在关键性能参数中, 有效热导率 (κ_{eff}) 对维持热电池内部温度梯度和提高热电池整体能量转换效率具有重要的作用. 然而, 与广泛研究的热功率 (S_{tg}) 和电导率 (σ) 相比, κ_{eff} 的系统性研究仍较薄弱. 本综述系统地总结了离子热电池中热导调控的最新进展, 重点分析电极材料、电解质组成及器件结构设计对热传导行为的影响机制. 结合典型的材料设计和结构工程策略, 探讨热传导在热电性能提升中的作用, 全面总结当前该领域的研究成果. 最后, 展望材料优化、界面工程与热导表征等未来研究方向, 旨在为高性能热电池的设计提供理论基础和技术支撑.

关键词: 离子热电池, 热导性能, 材料优化, 结构设计

PACS: 88.30.ej, 65.80.-g, 66.10.cd

DOI: 10.7498/aps.74.20250503

CSTR: 32037.14.aps.74.20250503

1 引言

在全球能源形势紧张、环保要求愈发严格的背景下, 能源需求持续增长, 传统能源面临诸多困境, 促使科研界积极探索高效可持续能源技术^[1-7]. 在众多可替代能源形式中, 低品位热能因其分布广泛而备受关注. 这类热能不仅包括自然界中的地热能、太阳能等, 也涵盖工业设备排放的废热, 以及人体与微电子设备释放的热量^[8-11]. 尽管低品位热能资源丰富, 但其温度一般低于 200 °C、低能量密度与转换效率限制了其商业化开发, 导致大量能量未被有效利用^[12]. 统计数据显示, 在传统化石能源转化过程中, 超过 60% 的总能量以余热形式散失于环境中^[13]. 近年来, 热电转换技术因其可直接将热能转换为电能, 且具备清洁、高效、无噪音等优

点, 受到广泛关注^[14,15]. 传统热电转换主要依赖固态半导体材料中电子-声子传输和电荷载流子迁移来实现能量转化^[16-21], 但其转换效率较低, 每升高 1 °C 仅能产生数百微伏特的电压, 远低于现代电子设备所需电压水平. 此外, 这类热电材料多依赖昂贵稀有元素, 也在一定程度上限制了其在低品位热能回收领域的应用.

相比之下, 柔性热电池因具备成本低、工艺可扩展、机械柔性好及高热功率 (S_{tg}) 等优势, 成为当前研究的重点方向^[22-25]. 这里的热电池特指基于离子传导机制的热能-电能转换器件, 区别于传统储能型电池, 其核心功能为能量转换而非存储. 在热电池的众多性能参数中, S_{tg} 、电导率 (σ) 和热导率 (κ_{eff}) 是影响其热电转换效率的关键因素. 其中, S_{tg} 取决于氧化还原电对的热功率, σ 与电极表面的反应电阻及电解质的离子传输能力相关, 而有效导热

* 国家重点研发计划 (批准号: 2020YFA0711500)、国家自然科学基金 (批准号: 52473215, 52273248, 52303238) 和天津市自然科学基金 (批准号: S24JQU021) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhangding@nankai.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: malab@nankai.edu.cn

系数则受电解质热传导和热对流特性的影响^[26-28]. 过往已有大量研究针对提升 S_{tg} 和 σ 展开探索, 例如通过调控氧化还原对结构、溶剂化壳层设计以及离子掺杂等方式^[29,30], 但对 κ_{eff} 的系统研究相对滞后, 目前尚缺乏专门综述热电池热导特性的文献报道. 事实上, 其热导性能对能量转换效率影响重大. 合理调控 κ_{eff} 有助于维持热端与冷端之间的温差, 若热导率过高, 热量将迅速传导至冷端, 导致温差下降, 抑制热电输出; 反之, 若热导率过低, 则可能引发局部过热, 影响电池寿命与稳定性. 因此, 深入理解并优化热电池各组分 (如电极、电解质、隔膜或复合结构) 对热导率的影响, 具有重要的实际意义^[31].

本文将聚焦于基于离子传导机制的热电池系统, 系统地回顾不同类型热电池的结构与工作原理, 重点探讨电极材料、电解质组成, 以及复杂结构设计等因素对热导性能的影响. 最后, 对热电池的热导调控策略的发展趋势进行总结与展望, 为该领域的进一步研究提供理论支持与实践参考.

2 热电池的构成及原理

热电池主要由含有氧化还原对的电解质和两个电极构成, 其工作机制涉及电极表面的氧化还原反应以及电解质中的离子迁移过程^[32,33]. 在不同类型的离子热电池中, 通常根据所含氧化还原离子的性质对其进行 p 型或 n 型分类, 两者在工作机制上存在一定差异. 例如, 当氧化还原对的标准电极电势为负 (或正) 时, 热端电极一般表现为阳极 (或阴极), 其行为类似于传统热电材料中的 p 型 (或 n 型) 掺杂, 因此可分别定义为 p 型或 n 型氧化还原对^[34].

以 n 型热电材料-铁 (II/III) 氧化还原体系为例^[34,9], 当系统施加温度梯度, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 氧化还原对会在电极/电解质界面发生电化学反应, 产生电位差^[14,34]. 在高温电极处, Fe^{3+} 被还原成 Fe^{2+} ($\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$), 吸引电子, 引起该区域电化学电位 (electrochemical potential, μ_{h}) 降低, 电极电位升高; 而在低温端电极上, Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} ($\text{Fe}^{2+} - \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+}$), 释放电子, 导致冷端 μ_{c} 升高, 电极电位下降. 随后, 通过扩散、迁移和对流等传输机制, 被还原的 Fe^{2+} 从高温迁移至低温端, 被氧化的 Fe^{3+} 则返回高温电极, 构成闭合循环. 该循环实现了在温

度梯度驱动下的电荷传输, 从而在两电极之间持续产生电压输出.

基于氧化还原效应热电池的热电性能通常由 S_{tg} 和功率因子 (power factor, PF) 进行评估, 其计算公式如下^[35,36]:

$$\text{PF} = S_{\text{tg}}^2 \sigma_{\text{eff}}, \quad (1)$$

其中 S_{tg} 是热电池热功率; σ_{eff} 为有效电导率, 反映了离子扩散速率、界面反应动力学及传质效率的协同作用. 对于液态离子热电器件, 热电转换效率由特定温差下的热功率、有效电导率和热导率共同决定, 而凝胶型离子热电器件因受限于聚合物网络的瞬态放电效应与界面热阻, 其效率需综合考虑热功率、有效电导率、热导率及电极电容、界面热导的影响^[37]. κ_{eff} 是电解质热传导、热对流、界面热阻及反应热效应的综合体现, 既包含电解质的固有热传导能力, 又显著受制于热对流作用, 这一现象在液态体系中尤为突出^[38]. 尽管液体电解质的本征热导率可通过瞬态热线法测定, 近年研究表明, 稳态法在测量液态热电池热导性能方面更具可靠性^[39]. 此外, 为抑制热对流带来的不利影响, 凝胶态电解质得到了广泛应用. 通过凝胶化处理, 可以将体系的有效热导率控制在 $0.1\text{--}0.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 范围内, 有效维持热端与冷端之间的温差^[40]. 除电解质外, 电极材料在热电池整体性能中同样扮演着重要角色. 目前, 铁离子、碘离子及亚铁氰化物体系常与水凝胶基电解质结合使用, 构建新型热电池体系^[41-44,29,45]. 由于这些系统涉及氧化还原过程, 电极须具备优良的化学稳定性, 以避免与电解质发生不良反应或发生不可逆氧化. 因此, 选择具有高催化活性、低电荷转移阻抗的电极材料是提升器件性能的关键. 基于上述分析, 本文将从热电池的电极材料、电解质调控及器件结构优化等方面分析其对热导性能的影响机制.

3 热电池热导性能的研究现状

3.1 电极优化对热导性能的影响

电极在热电池中不仅为氧化还原反应提供活性位点, 也在热传导过程中扮演关键角色. 其材料选择直接影响器件的电导率与热导率, 从而决定热电转换性能. 近年来, 研究者在提升电极热传导效率方面开展了多种探索, 主要涉及材料种类、复合

结构及表面微观形貌的调控. 贵金属电极因其高催化活性与优异的电导性, 在早期研究中被广泛采用 [46,47]. 特别是铂 (Pt) 电极, 由于其稳定性良好, 在离子热电体系中应用广泛. 例如, Kim 等 [46] 采用 Pt 电极与 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 氧化还原体系构建热电凝胶, 获得最大归一化功率密度 $P_{\text{max}}/(\Delta T)^2$ 为 $0.87 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$, 相对效率 (η_r) 为 0.417%. 此外, Li 等 [48] 通过氧化-蚀刻-还原策略, 构筑了具有三维粗糙结构的层次化 Au/Cu 复合电极. 三维层次结构的 Au/Cu 电极凭借高达 459 的粗糙度因子, 展现出显著增大的电活性表面积, 显著地提升了电极活性位点. 扩大的表面积显著降低了电荷转移电阻, 并增加了电极和热电材料之间界面处的热电流反应速率. 基于该电极构建的准固态明胶- $\text{KCl}-[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 热电器件, 在 $\Delta T = 6 \text{ K}$ 条件下, 电流密度和功率密度分别达到 11.5 A/m^2 和 320.7 mW/m^2 , 较二维 Au/Cu 电极的热电池分别提高了 1083% 和 1072%. 优化后的热电系统的归一化功率密度 $P_{\text{max}}/(\Delta T)^2$ 高达 $8.9 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$,

比使用 2D Au/Cu 电极高 614%, 突破了准固态离子热电器件的功率输出瓶颈.

然而, 金属电极的高成本限制了其大规模应用. 近年来, 石墨烯、碳纳米管 (CNT) 等碳基材料因其高比表面积、优良电导性及低成本成为金属电极的替代选择 [49,50]. 以 Im 等 [51] 开发的基于 CNT 的热电池为例, 电极由多壁碳纳米管 (multi-walled carbon nanotube, MWCNT) 纸以及垂直排列的 MWCNT 阵列构成. 如图 1(a) 和图 1(b) 所示, 他们选用结构有序的 CNT 气凝胶片作为电极材料, 以改善离子传输路径. 通过热氧化处理去除 CNT 表面低活性碳杂质, 有效地提升了电子迁移动力学. 进一步地, 采用化学还原法在 CNT 片表面沉积 Pt 纳米粒子, 增加反应活性位点, 降低界面电荷转移阻力. 同时, 通过机械压缩调控其电导率与孔隙率, 实现电子传导与离子扩散的优化平衡. 与传统的 Pt 箔和石墨片相比, MWCNTs 具有高比表面积 ($278 \text{ m}^2/\text{g}$) 和高电导率 (100 S/cm), 极大提高了电流密度和整体效率. 其在 60 K 温差下输

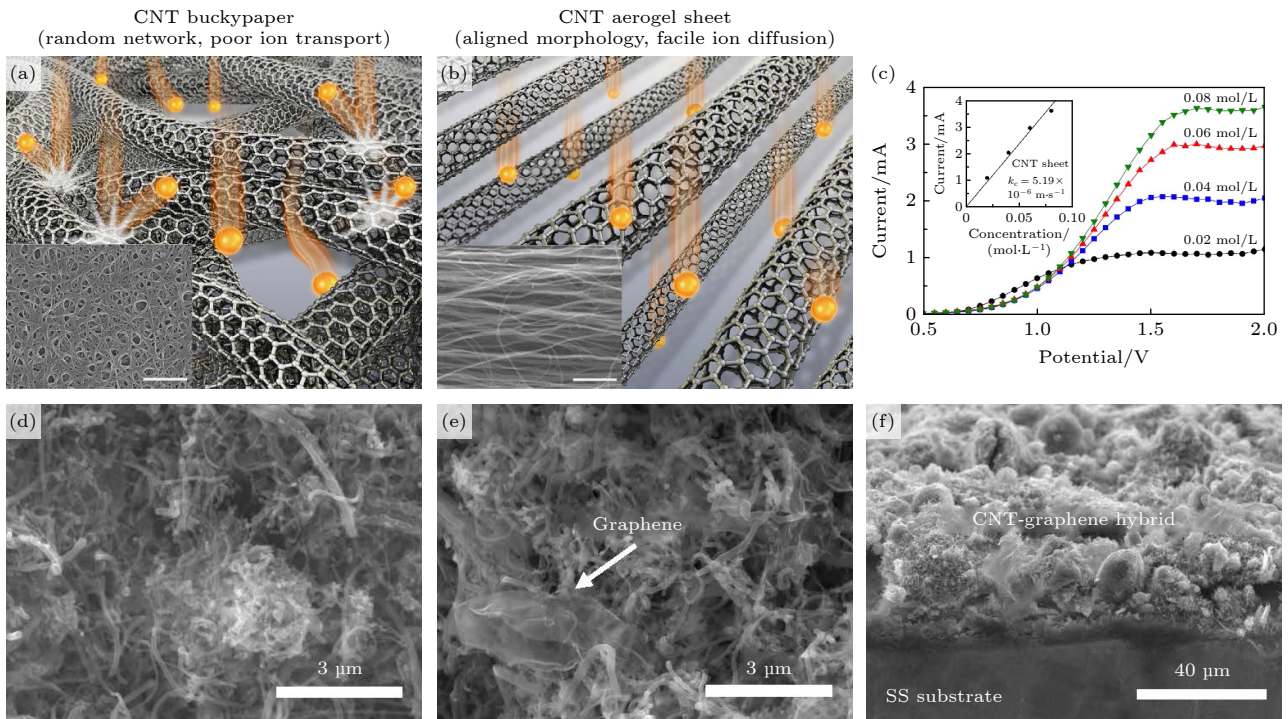


图 1 (a) 碳纳米管纸、(b) 碳纳米管气凝胶电极以及离子传输的示意图, 插图是相对应的 SEM 图 [51]; (c) 碳纳米管气凝胶电极的极化曲线, 插图显示了极限电流与亚铁氰化物浓度的关系 [51]; (d) 原始碳纳米管的 SEM 正面图 [52]; (e) 碳纳米管-石墨烯杂化物的 SEM 正面图 [52]; (f) 碳纳米管-石墨烯杂化物的 SEM 横截面 [52]

Fig. 1. (a) Carbon nanotube (CNT) paper and (b) CNT aerogel electrodes with schematic illustration of ion transport; insets show corresponding SEM images [51]; (c) polarization curve of the CNT aerogel electrode, with inset showing the relationship between limiting current and ferricyanide concentration [51]; (d) SEM top view of pristine CNTs [52]; (e) SEM top view of CNT-graphene hybrid [52]; (f) SEM cross-sectional view of the CNT-graphene hybrid.

出电压达 70.4 mV, 功率密度为 $1.8 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, 效率达 1.4%, 为传统 Pt 电极的 3 倍. 极限电流分析表明, CNT 气凝胶片的传质系数为 $5.19 \times 10^{-6} \text{ m/s}$, 约为传统 CNT 巴基纸的 2 倍 ($2.51 \times 10^{-6} \text{ m/s}$), 表明其低曲折度孔道结构显著促进离子向电极内部的扩散. 电极的比表面积和微孔结构不仅决定电化学反应活性, 同时也影响界面热阻和有效热导率. MWCNT 气凝胶热电池中, 电极间距为 2.5 cm, 有效面积为 $7.1 \times 10^{-6} \text{ m}^2$, 热导率为 $0.57 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. 计算出器件等效热阻约为 6179 K/W, 显著高于使用金属箔电极构成的热电池. 其高的等效热阻结构有助于保持温差, 提升器件热电转换效率. 在 51 K 温差条件下, 优化后的热电池输出功率密度高达 6.6 W/m^2 , 相对卡诺效率达 3.95%(图 1(c)). 活性炭布电极因其高电活性表面积 (electrochemically active surface area, ESA) 与优异的润湿性, 可有效降低电解质-电极间的热阻, 提升热量传导效率. Zhang 等^[50]也系统地评估了多种碳基电极, 包括活性炭布、多壁碳纳米管泡沫、碳化软木等, 发现优化的活性炭布因其多孔结构与出色润湿性, 在导热与传质方面展现出优异性能. 相比之下, MWCNT 虽具良好导电性, 但因其相对较低的 ESA, 在某些场景下功率密度表现不及活性炭布. 因此, 电极材料的电活性表面积、比表面积、孔隙结构及润湿性等关键物理参数, 对热电池中热导优化具有重要影响.

材料复合是提升电极热导能力的另一有效路径. 通过引入高导热金属纳米粒子 (如 Ag, Cu) 与碳材料复合, 可构建高效热传导通道, 显著增强电极热传导效率. Zhou 等^[52]利用电泳沉积 (electrophoretic deposition, EPD) 技术在不锈钢基底上构建了碳纳米管-石墨烯 (carbon nanotube-graphene, CNT-Gr) 复合电极, 其多孔结构显著增加电活性表面积. 如图 1(d)–(f), 该复合电极应用于 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 凝胶体系中, 获得了 $337 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ 的功率密度. 由于 Gr 优异的热导性能及其与 CNT 之间的协同效应, 复合电极的热导率相比纯 CNT 得到了显著提升. 进一步调整 Gr 含量后, CNT-Graphene-0.1 混合电极相较于纯 CNT 电极, 其系统稳态内阻从 42.63Ω 降至 31.05Ω , 降低约 27.1%. 这种内阻变化可归因于界面热阻下降、电子/离子通道优化与电极热导率适度提升的协同作用, 从而提升器件维持温差与热驱动能力. 由于在电极/衬底接合处具有更好的导电性和更低的热阻, CNT-

Gr-0.1 电极在 $62.8 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 的电流密度下输出功率密度达 1.15 W/m^2 , 较原始 CNT 电极提升约 30.4%.

Shpekina 等^[53]则将氧化 MWCNTs 与乙烯-辛烯共聚物 (EOC) 复合, 构建管状柔性热电池 (图 2(a)). 该器件在 50 K 温差下电流密度超过 13 A/m^2 , 功率密度达到 140 mW/m^2 (图 2(b)). MWCNTs 具有高电导率、高比表面积与良好热稳定性等优势, 能够构建高效热传导通道. 对 MWCNTs 进行氧化处理可进一步提升其对水性电解质的润湿性, 间接改善界面热传递效率. 氧化后在聚合物复合电极表面形成约 $1 \mu\text{m}$ 厚的氧化 MWCNTs 层, 该结构可有效地改善界面热导性能, 能够增加热电池内部电极之间的实际温差, 进而提高输出开路电压, 提升热电池性能 (图 2(c) 和图 2(d)). 传统柔性电极 (如未填充 MWCNTs 的 EOC 聚合物) 因低热导率而无法有效维持电极间温度梯度, 导致功率密度低下 (平板结构功率密度 $< 1 \text{ mW/m}^2$). 而本复合电极通过 MWCNTs 高导热性显著降低等效热阻, 使内部实际温差接近外部施加的 50 K 温差, 实现 140 mW/m^2 的功率密度. 柔性复合电极的热导率受 MWCNTs 分散性、界面结合力等复杂因素影响, 实验值可能与理论估算存在差异. 电极表面处理同样会对热导性能有重要影响. Wu 等^[8]对不锈钢电极进行多种处理, 如浸泡在乙醇、 0.1 mol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 电解液或 1 mol/L H_2SO_4 中, 发现电极的表面氧化会影响电催化性能和表面性质. 浸泡在乙醇或 0.1 mol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 电解液中导致短路电流密度 (short-circuit current density, j_{sc}) 减少, 但也具有更稳定的 j_{sc} 值. 虽然 Pt 外壳给出了迄今为止最好的 j_{sc} (使用 Pt 作为良好的电催化剂), 但不锈钢外壳在 1 mol/L H_2SO_4 中浸泡 10 s, 电极表面会氧化, 显著增加短路电流密度, 也会导致电流密度随时间不稳定. 从热导性能角度分析, 电极表面性质的改变会影响电极与电解质之间的界面热阻. 表面氧化后的电极形成的氧化膜热导率与金属电极本身不同, 改变了热量在电极与电解质界面的传递效率. 热导率提升不一定直接对应更高的效率, 但适度高的界面热阻或体相热阻结构 (如多孔电极、复合界面层) 可通过阻碍非必要热传导路径, 引导热能定向驱动氧化还原反应, 这一热管理策略在热电池设计中具有重要价值. 总之, 电极的微观结构调控、材料复合及界面改性, 均通过多维度调控热输运路径 (如声子散射、热对流抑制、

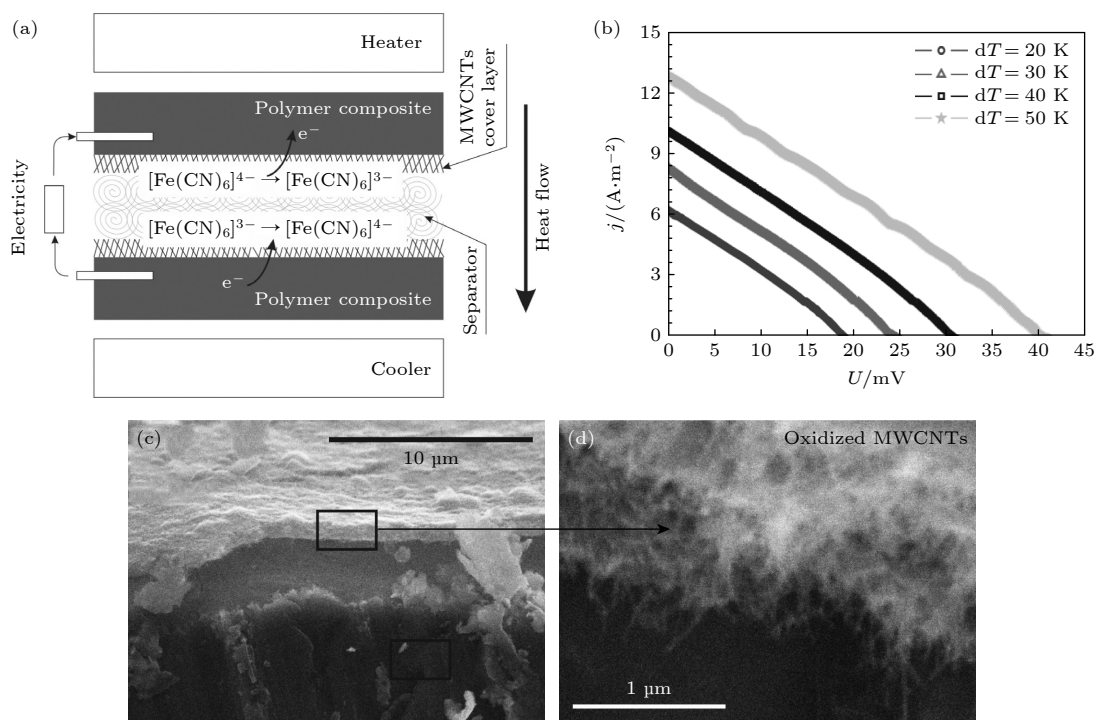


图 2 (a) 热电化学电池结构示意图^[53]; (b) 在不同的温差下, 热电池的短路电流和开路电压变化^[53]; (c) 热电池的电极和 (d) 电极上覆盖氧化的 MWCNT 的 SEM 图像^[53]

Fig. 2. (a) Schematic of thermocell^[53]; (b) short-circuit current and open-circuit voltage of the thermocell under different temperature gradients^[53]; SEM image of (c) the electrode of the thermocell and (d) electrode coated with an oxidized multi-walled carbon nanotube layer^[53].

界面热阻调节), 在平衡热导性能与热电转换效率方面展现出重要潜力. 除了电极之外, 电解质作为热电池中离子传输的载体, 其热导性能也直接影响着电池内部的热量传递.

3.2 电解质优化对热导性能的影响

热电池中电解质的 κ_{eff} 主要由振动传导、热对流抑制和反应热效应共同决定. 为了优化热管理性能, 当前聚焦于通过调控电解质成分与微观结构, 有效地降低热导率并提升离子电导率, 以实现热电性能的协同增强. 传统电子热电器件基于恒温热边界条件, 依赖热电优值 (ZT) 值平衡电导率与热导率的比值; 而离子热电池多在非稳态换热条件下运行, 更注重通过热阻调控扩大实际温差, 例如氧化还原体系、凝胶电解质或结晶层通过抑制热对流与声子传导, 使实际温差显著提升, 即便 ZT 值未显著改变, 开路电压与功率密度仍可通过温差增益实现提升.

如图 3(a) 所示, Zhang 等^[50] 将传统的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 体系替换为 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 后, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 的浓度上限由 0.4 mol/L 提高至

0.9 mol/L, 显著地提升离子载流子密度并缩短电荷传输路径, 使离子电导率提升 66%. $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的引入增加了溶液中离子团簇的复杂性, 通过离子-离子相互作用形成动态网络结构, 有效散射声子, 热导率从原体系的 $0.61 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 降低至 $0.58 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 降低了约 5.7% (图 3(b)). 在离子热电体系中, 核心在于温差维持能力与电荷传输能力的协同, 离子电导率提升可加速电荷传输与电化学反应, 热导率降低则有助于维持电极间温差, 进而提升热电转换效率. 例如, 采用铂箔电极的热电池, 在热端温度为 100°C 、冷端温度为 1°C , 实际工作温差从传统体系的 58°C 提升至该体系的 64°C (提升 10.3%), 导致开路电压从 28 mV 增至 35 mV. 在温差为 64°C 时, 其最大面功率密度由 $3.6 \text{ W}/\text{m}^2$ 提升至 $5.4 \text{ W}/\text{m}^2$ (图 3(c)), 这一成果充分验证了可通过材料设计来充分发挥器件的最大温区, 实现高效热能回收的可行性.

此外, Yu 等^[54] 利用热敏结晶和溶解过程来提升热电池 (TC-LTC) 的热电性能. 在该研究中, 创新性地添加胍阳离子 (Gdm^+), 选择性诱导 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 以沉淀的形式在冷端结晶析出 (图 3(d)), 形成稳

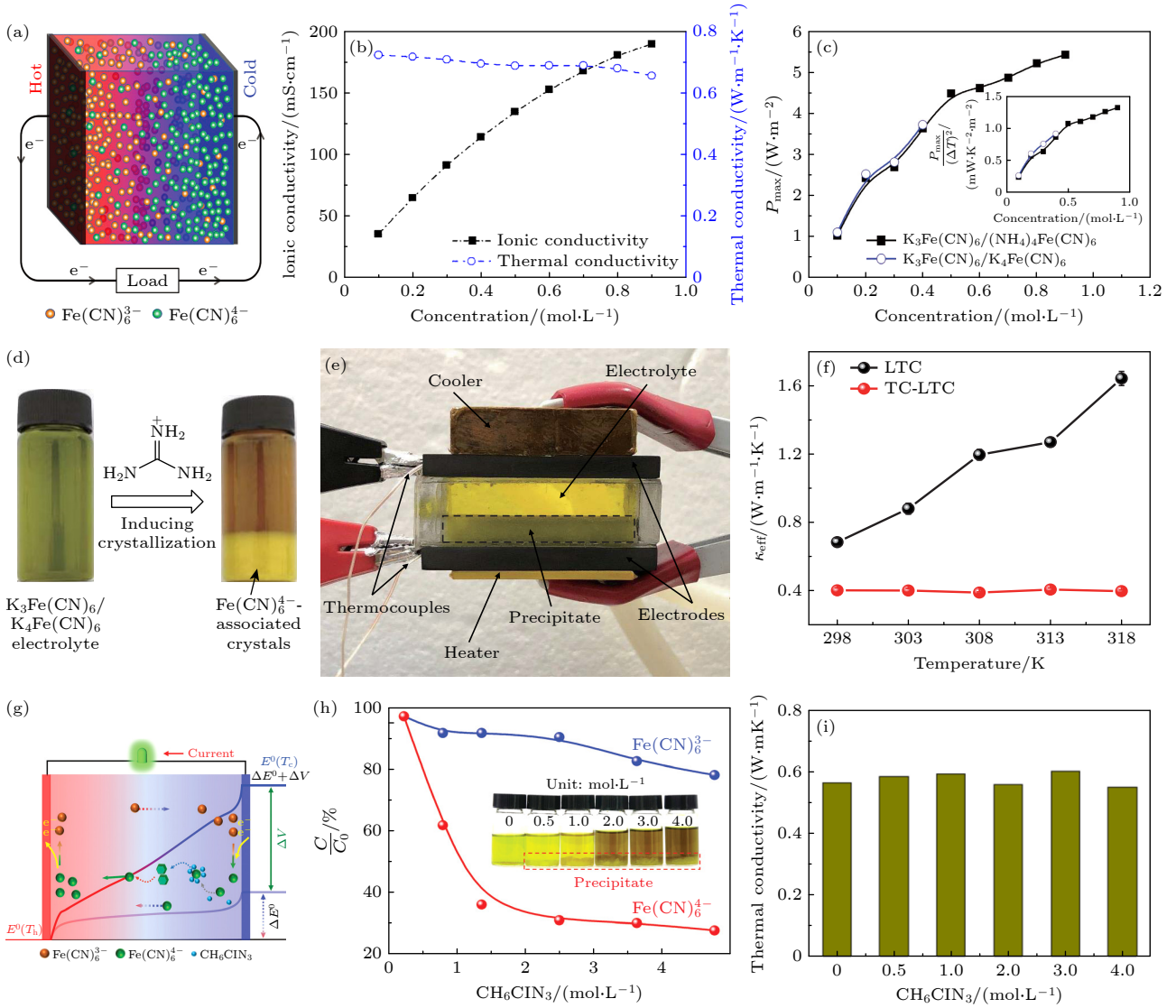


图 3 (a) 热电池操作的示意图 [50]; (b) $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ 浓度对热电池离子电导率和热导率的变化 [50]; (c) $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ 浓度对热电池 $P_{\max}$ 和 $P_{\max}/(\Delta T)^2$ (插图) 的影响 [50]; (d) 添加 Gdm^+ 前后 0.4 mol/L $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ 的照片 [54]; (e) 单个平面 TC-LTC 热电池的照片 [54]; (f) LTC 和 TC-LTC 在不同温度下的导热系数 [54]; (g) 胍离子引起的热电池增强效应的机理示意图 [55]; (h) 具有不同浓度 CH_6ClN_3 的浸泡溶液中氧化还原对的相对浓度变化 [55]; (i) 以 0—4.0 mol/L 的胍离子 (CH_6ClN_3) 和 0.3 mol/L 的 $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ 作为不同的浸泡液, 热电池热导率的变化 [55]

Fig. 3. (a) Schematic of thermocell operation [50]; (b) effect of $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ concentration on ionic conductivity and thermal conductivity of the thermocell [50]; (c) effect of $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ concentration on $P_{\max}$ and $P_{\max}/(\Delta T)^2$ (inset) [50]; (d) photos of 0.4 mol/L $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ before and after adding Gdm^+ [54]; (e) photo of a single-plane TC-LTC thermocell [54]; (f) thermal conductivity of LTC and TC-LTC at different temperatures [54]; (g) schematic of thermocouple enhancement mechanism induced by Gdm^+ [55]; (h) relative redox species concentrations in soaking solutions with different CH_6ClN_3 concentrations [55]; (i) thermal conductivity of thermocells with 0—4.0 mol/L CH_6ClN_3 and 0.3 mol/L $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ as soaking solutions [55].

定的离子浓度梯度。图 3(e) 展示了典型的平面热电池 TC-LTC。该热电池中填充了可以生成晶体的电解质, 首先用商用碳素织物纸 (厚度约 600 μm) 密封并以石墨板作为电极, 其中多孔碳素织物纸的高比表面积有效地提高了电流密度。TC-LTC 中的温度梯度由底部电加热板和顶部水冷板控制, 稳态下晶体沉淀至底部, 顶部残留透明电解质, 这

种独特的浓度梯度对热电池性能产生双重影响: 一方面, 结晶诱导热电效应显著增强, S_{tg} 最高达 3.73 mV/K, 为传统液态热电池 (LTC) 的 2.5 倍; 另一方面, 温度响应型离子分布机制对热导性能产生重要间接调控作用。

由图 3(f) 可知, 传统 LTC 的有效热导率会随温度升高, 从 0.67 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ 攀升至 1.64 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$;

与之形成鲜明对比的是, 热敏结晶增强的液态热电池 (TC-LTC), 由于在冷端形成的结晶层具有复杂界面, 形成了大量声子散射中心, 结晶层也几乎完全阻碍了液态电解质的自然对流, 热对流被抑制后, 其有效热导率在整个测试温度范围内都稳定维持在 $0.4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 左右, 且在长达 10 h 内有效维持约 50 K 的温差, 表明 TC-LTC 的低导热率具有长期运行稳定性. 结晶层与液态电解质的相界面形成了额外热阻, 促使离子迁移路径从连续液态扩散转变为固液界面跳跃, 在增加热输运阻力的同时, 通过浓度梯度维持更稳定的温度梯度. 此外, 在氧化还原溶液体系中, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 结晶释放相变热的反应热效应伴随能量的重新分布, 局部改变温度场分布, 间接减少热端向冷端的净热流. 声子散射、热对流抑制和反应热效应的协同作用共同实现热导率的调控, 并与 S_{lg} 提升形成协同效应, 显著提升热电池的性能. 最终, TC-LTC 的卡诺相对效率 η_{r} 最高可达 11.1%.

与液态电解质相比, 凝胶电解质可以有效抑制热对流, 能有效阻碍热量传递. 如图 3(g) 所示, Zhang 等基于聚丙烯酰胺/海藻酸钠 (polyacrylamide/sodium alginate, PAAm-SA) 双网络结构制备了 STHTC 热电池, 具有出色的机械性能, 拉伸性高达 540%. 其热/冷端间可构建稳定的氧化还原反应场, 通过添加 CH_6ClN_3 对 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 离子的相对浓度变化进行测量来验证沉淀的生成. 随着 CH_6ClN_3 浓度从 0 增加到 4.0 mol/L (初始 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 浓度为 0.3 mol/L), 产生的沉淀物量逐渐增加 (图 3(h)). 表明与 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 离子相比, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 浓度变化更大, 胍离子可以诱导 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 离子结晶, 产生的沉淀物是一种不同于 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的新物种. 因此, 厚沉淀层和凝胶态电解质共同降低了热导率. 另外, 与液态电解质相比, 凝胶电解质可以保证热传递路径的相对稳定, 有助于减少热量传递过程中的热损失, 维持电池内部的温度分布. 在 0—4.0 mol/L CH_6ClN_3 浸泡后, 系统热导率几乎无显著变化 (图 3(i))^[55].

Wu 等^[8]发现相对于液体电解质, 凝胶电解质导致更稳定的功率输出, 并有效地阻止通过电池的热传递. 图 4(a) 呈现了含有 0.1 mol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的独立 5.5% (质量分数) 琼脂凝胶照片, 该凝胶显示出良好的强度. 随后分别对液态电解质和凝胶电解质进行循环伏安测试. 结果表明, 凝胶电解质可

实现“无容器”伏安法, 在极低扫描速率下也能保持理想响应, 避免对流干扰; 而液态电解质在低扫描速率下, 因热对流和电迁移出现明显偏差 (图 4(b)), 聚 (丙烯酸钠) 凝胶则接近理想伏安响应 (图 4(c)), 几乎完全抑制了对流影响. 使用商业 CR2032 电池外壳制备热电池, 评估不锈钢电极表面处理对电催化效果和长期电流输出的影响. 热传递建模显示 (图 4(d)), 与空的 CR2032 电池相比, 装琼脂凝胶的热电池维持热平衡仅多耗约 2% 能量, 聚丙烯酸钠凝胶的多耗约 20%, 而水基电解质的则约为空电池的 2.4 倍. 这说明凝胶的三维网络结构可抑制热传导, 可限制热对流路径, 从而有效抑制热传导, 稳定电池内部温度梯度^[8]. 此外, 电极表面处理影响热电池短路电流密度 (图 4(e)), 在前文中已详细阐述. 不锈钢电极表面氧化虽能提高电流输出, 但会受电解液影响, 导致电流输出不稳定. 进一步研究发现, 聚合物网络结构不仅能降低热导率, 还可提升体系机械稳定性, 它与电解质离子的相互作用能抑制热导率上升. 在一些热电池体系中, 聚合物网络和电解质离子之间的这种相互作用会干扰离子的热运动, 从而抑制热导率的上升.

例如, Lei 等^[56]以丙烯酰胺 (acrylamide, AM) 和 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 (2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid, AMPS) 构建的双网络热电池, 利用其刚性和离子结合能力抑制热传递. 第一个由 AM 和带电单体 AMPS 交联而成的网络, 在增强刚性和提供能量耗散的同时, 与电解质离子发生相互作用. 这种相互作用限制了离子的热运动, 进而降低了热导率. 其第一个网络增强刚性, 第二个由 AM 松散交联的网络提供拉伸性. 这种双网络结构使得材料内部的分子排列和相互作用变得更为复杂, 极大地改变了传热路径. 测得该热电池的热扩散率仅为 $2.9 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$, 计算热导率为 $0.13 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 展现出良好的隔热性能, 进一步提高了热电转换效率. 综上所述, 通过调控电解质的化学组成与微观结构 (如浓度、沉淀行为及凝胶网络), 可在提升离子传导性能的同时, 有效抑制热量传递, 维持电池内稳定的温度梯度, 从而显著增强热电池的综合性能.

3.3 结构设计对热导性能的影响

除了优化电极材料和电解质组成外, 热电池的整体结构设计 (如圆柱形电极、3D 打印电极、热分

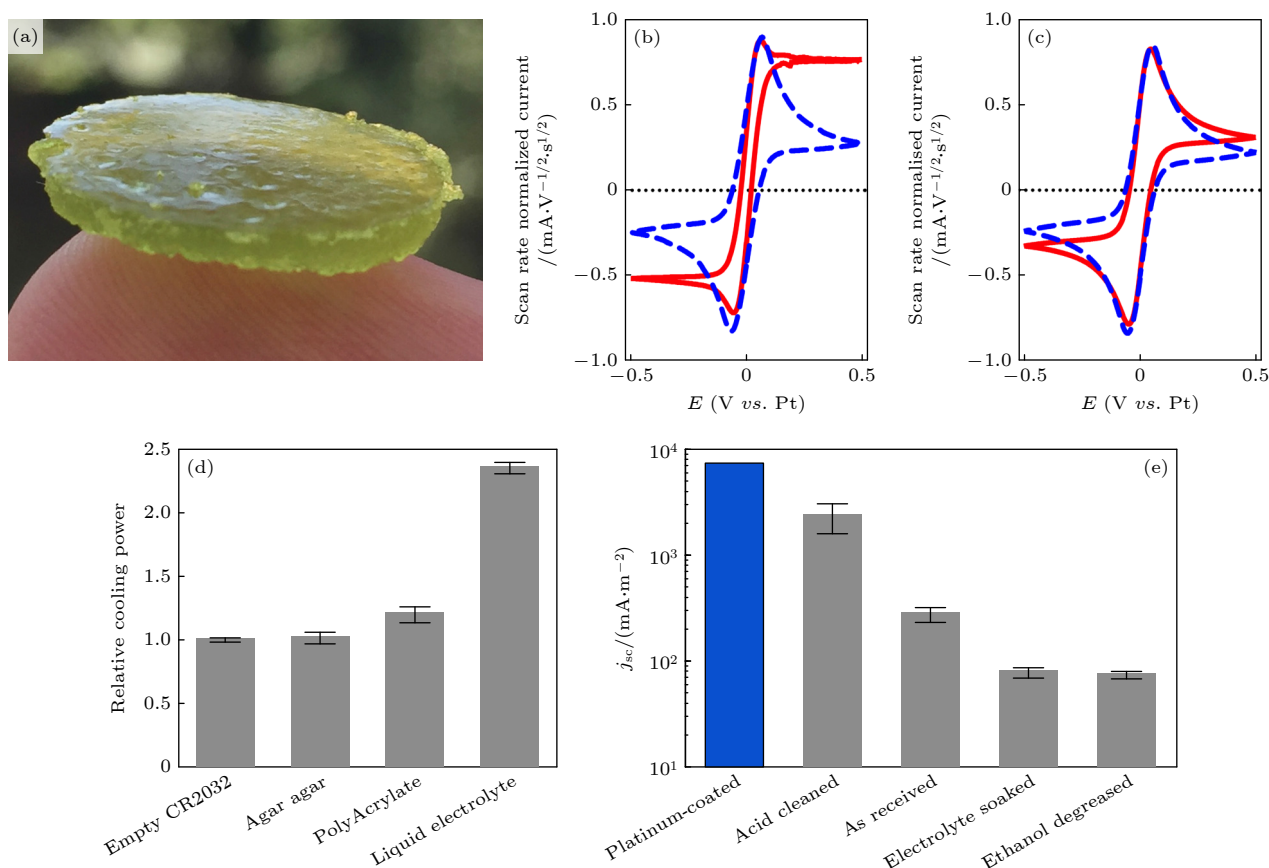


图 4 (a) 由质量分数为 5.5% 琼脂和 0.1 mol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 制备的凝胶照片^[8]; 在 0.1 mol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 浓度下, (b) 液态热电池和 (c) 凝胶热电池的扫描速率和归一化循环伏安图^[8]; (d) 当 CR2032 外壳发生热短路时, 将较冷的铝块贴上并保持在 15 °C 下, 这些电池所需的相对冷却功率^[8]; (e) 热端和冷端温度分别为 35 °C 和 15 °C 时, 不同处理方式的电极在 0.1 mol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 下的短路电流密度^[8]

Fig. 4. (a) Photo of gel made from 5.5% agar (mass percent) and 0.1 mol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ^[8]; cyclic voltammograms of (b) liquid thermocell and (c) gel thermocell at various scan rates, normalized at 0.1 mol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ^[8]; (d) relative cooling power required when CR2032 cells experience shorting, with a cold aluminum block applied and maintained at 15 °C^[8]; (e) j_{sc} of electrodes with different treatments in 0.1 mol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, with hot and cold sides at 35 °C and 15 °C, respectively^[8].

离子器等) 在调控热导性能中也起着关键作用. 这类结构设计不仅影响离子传输路径, 还能有效引导热传导行为, 从而提升器件的能量转换效率. Im 等^[51] 通过热氧化和机械压缩处理 CNT 气凝胶片电极制备圆柱形电极, 优化了热传导路径与离子传输机制. 如图 5(a) 所示, 他们将 CNT 薄膜缠绕于钨丝集电器制备出圆柱形电极, 对电极进行压缩处理, 显著提高了电活性表面积, 提高了热电池的能量转换效率 (图 5(b)). 在使用 0.4 mol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 水溶液作为电解质, 温差为 50 K 的条件下, 实现了 6.6 W m^{-2} 的最大功率密度和 3.95% 的相对卡诺效率, 明显优于以往报道的 2.63% (图 5(c)). 这种结构通过优化热传导路径与离子传输机制, 有效提升热电池的能量转换效率.

Zhou 等^[57] 利用 3D 打印技术构建了具有开放

多孔结构的聚 (3, 4-乙烯二氧噻吩): 聚苯乙烯磺酸盐 (poly(3, 4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate), PEDOT:PSS) 电极. 因其具备开放的多孔架构以及出色的润湿性, 在 n 型 ($\text{Fe}^{2+/3+}$) 与 p 型 ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$) 凝胶电解质中均展现出优异性能. 相比传统薄膜电极, 3D 打印电极的 n 型热电凝胶电流密度由 8.2 A/m^2 提高至 13.0 A/m^2 , 功率密度也从 12.2 mW/m^2 提升至 25.0 mW/m^2 . 通过串联 18 对 n 型与 p 型热水电凝胶, 可将商用超级电容器充电至 0.27 V, 证明其具备穿戴式能量供给的潜力.

在液态热电池中, 添加电解质填充的多孔材料 (热分离器) 是优化热导性能的重要手段之一. 如图 5(d) 所示, 纤维素海绵等多孔材料作为填充层, 可增加电极间热阻, 显著提升温差, 并改善温

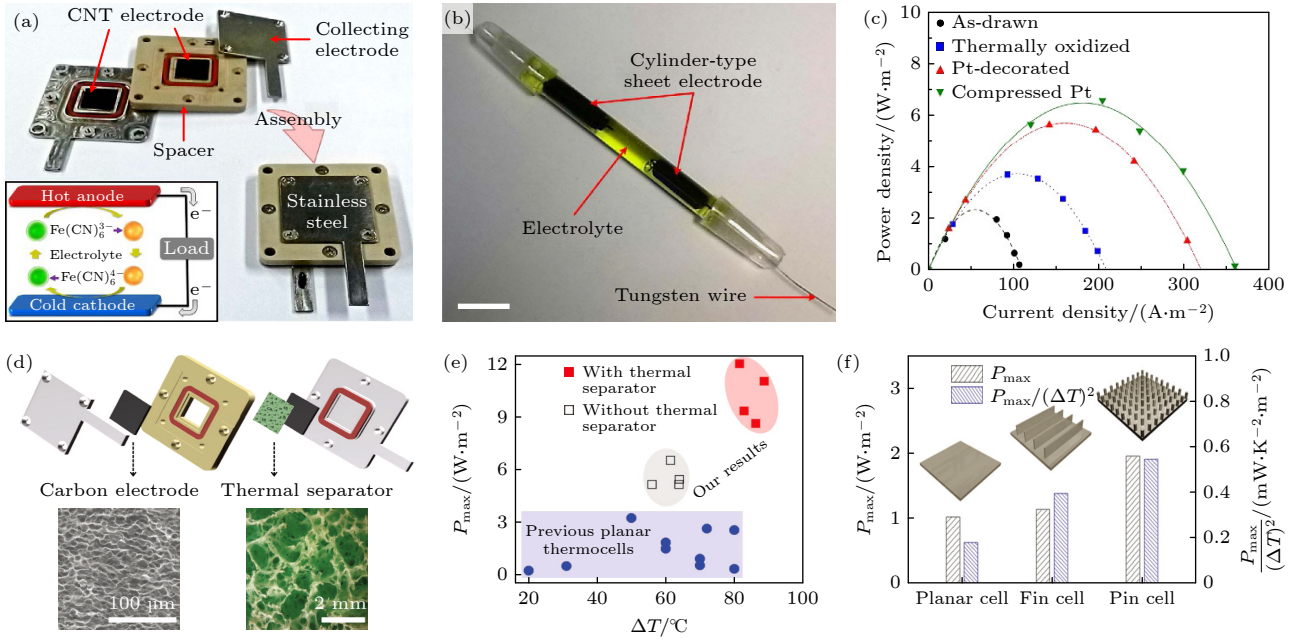


图 5 (a) 热电池的组成以及组装好的平面热电池的照片 (插图为热电池工作原理图)^[51]; (b) 由圆柱形碳纳米管热电池电极组装的热电池照片^[51]; (c) 不同处理电极热电池的功率密度与电流密度变化^[51]; (d) 热电池结构图, MWNT 泡沫碳电极的 SEM 图像和海绵纤维素热分离器的光学图像^[50]; (e) 不同温差下该热电池的功率密度与其他类型平面热电池的比较^[50]; (f) 平面电极、鳍状电极和针电极热电池的性能比较^[50]

Fig. 5. (a) Components of the thermocell and photo of the assembled planar thermocell (inset: working principle diagram)^[51]; (b) photo of thermocell assembled with cylindrical CNT electrodes^[51]; (c) power density *vs.* current density of thermocells with different electrode treatments^[51]; (d) schematic of thermocouple structure, SEM image of MWNT foam carbon electrode, and optical image of sponge cellulose thermal separator^[50]; (e) power density of the thermocouple under different temperature gradients compared with other planar types^[50]; (f) performance comparison of planar, finned, and needle electrode thermocells^[50].

度梯度的分布. 例如, 2 mm 厚的海绵分离器可将 ΔT 从 64 °C 提升至 86 °C, $P_{\max}$ 从 5.4 W/m² 提高至 10.6 W/m². 其机制在于热分离器延长热传导路径、减少热量无效散失, 并使更多电解质保持在高温状态以加快离子迁移, 有利于维持电极间的温度梯度, 进而提升热电池的热导效率. 热分离器对热导性能的优化主要通过两个方面实现. 一方面, 增加热阻导致电极间温差增大, 更多的热量被用于维持电极间的温差, 减少了热量的无效散失. 研究表明, 在一定温度范围内, 热分离器使热电池在维持相同热平衡时, 减少了热量向环境的传递, 提高了热利用效率. 另一方面, 合理选择热分离器的厚度和孔隙率, 可利用热导率和电导率对温度的不同依赖关系, 降低热电池的电阻. 不同材质和参数的热分离器对热电池热导性能的影响存在差异. 除纤维素海绵外, 棉膜热分离器在特定条件下也能显著提升热电池性能. 此外, 通过由钛合金粉末通过金属 3D 打印制备的翅片和针状电极结构可以进一步提高了热电池性能 (图 5(e)), 所研究的鳍和针阵列分别将物理电极面积 (相对于热电池所占面积) 增加

了 1.5 倍和 2.6 倍. 这些突出的形状用于调节电极和电解质之间的界面面积, 不同结构设计通过增加可用于氧化还原反应的电活性表面和减少电解质中的离子扩散距离来降低电池的内阻. 较于平面电极, 鳍状和针状结构分别将平面 $P_{\max}/(\Delta T)^2$ 的 0.18 mW·m⁻²·K⁻² 提升到了 0.39 mW·m⁻²·K⁻² 和 0.54 mW·m⁻²·K⁻², $P_{\max}$ 也由 1.0 W/m² 分别提高至 1.1 W/m² 和 1.9 W/m² (图 5(f)). 其通过增加电活性表面积、缩短离子扩散距离, 有效降低内阻. 因此, 通过对比不同热分离器的性能, 可以为热电池的结构优化提供更精准的方向, 进一步提高热电池的热导效率和能量转换能力.

另外, 很多研究聚焦于通过调控凝胶电解质的制备工艺来优化其热导性能. 例如, 采用冻融处理或冷冻干燥工艺能够使聚合物网络结构更加有序, 这种有序结构有助于减少热传导过程中的声子散射, 从而降低整体热导率. 如图 6(a) 所示, Zhao 等^[58] 采用低导热的纤维素基多孔气凝胶来改善热电池热导性能. 这种气凝胶能有效地限制热从高温侧向低温侧传递, 从而减少热损耗, 有助于维持稳定的

温差. 实验数据表明, 与传统液态电解质体系相比, 掺杂多孔气凝胶的热电池可在运行过程中保持更大的温度梯度 (图 6(b)). 进一步测试显示, 含有气凝胶的热电池有效热导率约为 $0.4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 显著低于仅含液体电解质体系, 其有效热导率在温度

升高时从 $0.95 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 增加至 $1.79 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (图 6(c)). 此外, 研究还评估了不同几何尺寸与辅助材料对热电池性能的影响. 热电池高度的增加可拉大电极间距, 进而延长热量向周围环境传导的路径, 调节整体热损失特性. 实验发现, 随着热电池

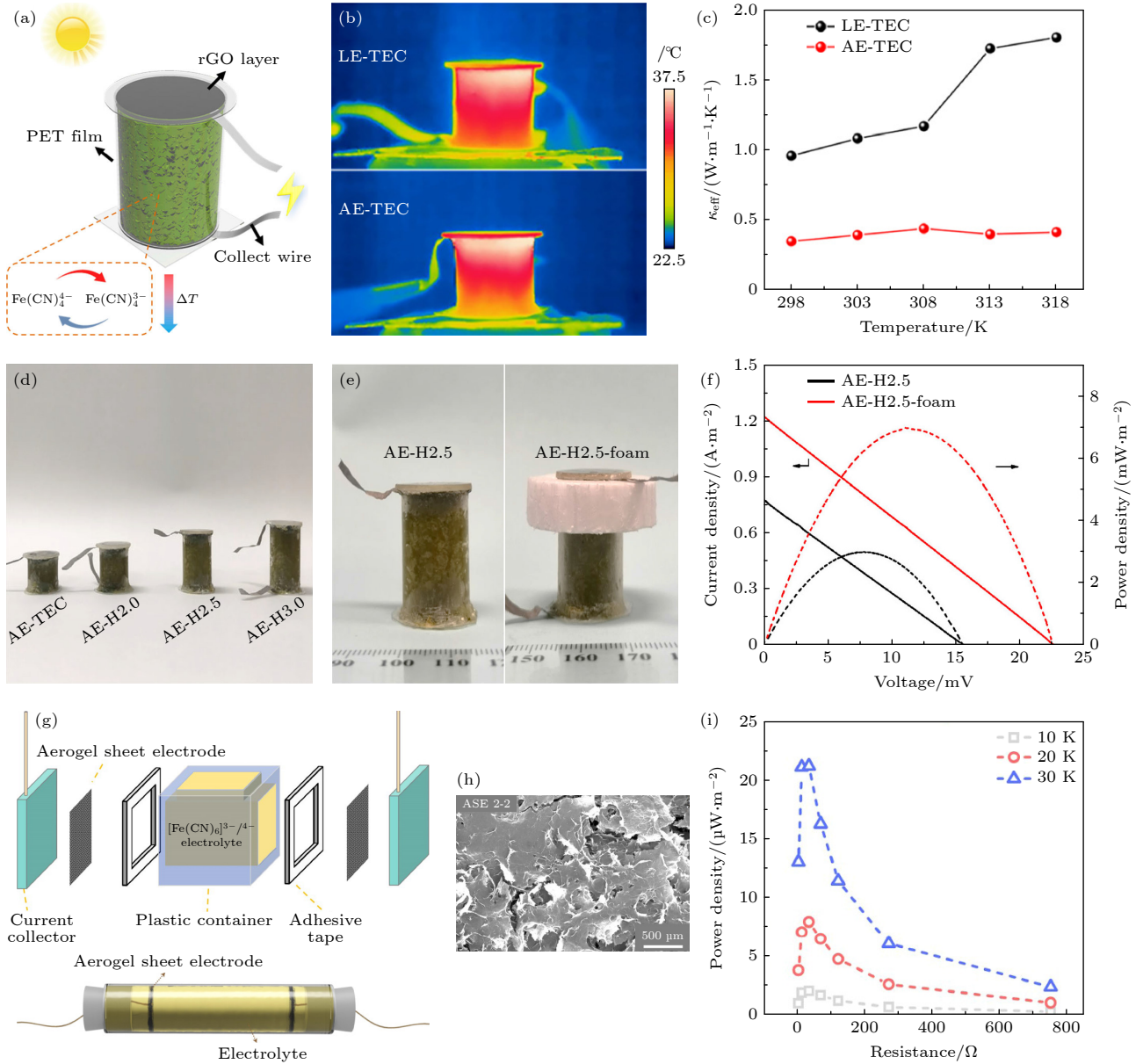


图 6 (a) 基于纤维素气凝胶的 TEC 用于热电转换的示意图^[58]; (b) 太阳光照后, LE-TEC(上图) 和 AE-TEC(下图) 侧面的红外图像^[58]; (c) LE-TEC 和 AE-TEC 的 κ_{eff} 随温度的变化^[58]; (d) 不同高度 AE-TEC, AE-H 2.0, AE-H 2.5 和 AE-H 3.0 热电池的照片^[58]; (e) AE-H 2.5 和 AE-H 2.5-泡沫 TEC 的照片, EPS 泡沫覆盖在气凝胶顶部^[58]; (f) 一次阳光照射后, AE-H 2.5 和 AE-H 2.5-泡沫在 23°C 下的电流-电压和功率-电压曲线^[58]; (g) TEC 的组成部分和管状 TEC 器件的示意图^[59]; (h) ASE 2-2 电极的 SEM 图像^[59]; (i) 在不同温差下, ASE 2-2 TEC 的功率密度与负载电阻的关系^[59]

Fig. 6. (a) Schematic of cellulose aerogel-based TEC for thermoelectric conversion^[58]; (b) infrared images of LE-TEC (top) and AE-TEC (bottom) side views under sunlight^[58]; (c) temperature-dependent effective κ_{eff} of LE-TEC and AE-TEC^[58]; (d) photos of AE-TEC thermocells with different heights: AE-H 2.0, AE-H 2.5, and AE-H 3.0^[58]; (e) photos of AE-H 2.5 and AE-H 2.5-foam TECs, with EPS foam covering the aerogel top^[58]; (f) current-voltage and power-voltage curves of AE-H 2.5 and AE-H 2.5-foam at 23°C after one sunlight exposure^[58]; (g) components and schematic of tubular TEC device^[59]; (h) SEM image of ASE 2-2 electrode^[59]; (i) power density vs. load resistance of ASE 2-2 TEC under different temperature gradients^[59].

高度从 1.5 cm 增加到 2.0, 2.5 及 3.0 cm, 温差及开路电压显著提升, 但电极间的质量传输受到抑制, 导致 J_{sc} 和整体输出功率密度的下降 (图 6(d)). 其中, AE-H 2.5 热电池展现出最大的功率输出. 在此基础上, 研究者在热电池热端引入膨胀聚苯乙烯 (EPS) 泡沫作为隔热层. 如图 6(e) 所示, AE-H 2.5 热电池在加入泡沫后 (AE-H2.5-foam), 其 V_{oc} 提高 45.1% (达 22.5 mV), ΔT 增加 44%, 功率密度达到 $6.94 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, 且在连续运行 8 h 内维持稳定输出 (图 6(f)). 这进一步验证了气凝胶和泡沫材料在降低热损耗、维持温差方面的积极作用. 如图 6(g) 所示, Mo 等^[59] 也通过自组装方法制备了具有特殊结构的气凝胶片电极的热电池. 该结构在保留约 95% 孔隙率的同时显著地减小了电极厚度, 有效地提升了电解质的渗透效率, 使其更容易深入电极与活性组分充分接触, 促进电荷转移. 高孔隙率结构可有效抑制热量在电极内部的传导, 从而维持内部温度梯度, 为提升热电池效率提供支撑. 此外, 通过优化电极的组分比例也能显著改善其热性能与反应活性. 例如, 调节还原氧化石墨烯 (rGO) 与单壁碳纳米管 (SWCNTs) 的比例可提升电极有效比表面积. 如图 6(h) 所示, 当 rGO/SWCNTs 比例为 2:2 时, 扫描电镜图像显示 rGO 薄片之间形成较强连接, SWCNTs 均匀分布于其间, 形成了稳定的多孔结构, 即使压缩成片状, 电极仍保有较大比表面积 (达 30.60 cm^2). 这一结构为氧化还原反应提供了更多活性位点, 从而增强了能量转换效率. 在 30 K 温差条件下, 采用优化电极 (ASE 2-2) 的热电池实现了 $22.10 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的峰值功率输出 (图 6(i)). 在温差降至 10 K 时, 其短路电流密度达 $504.9 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 最大输出功率为 $2.06 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$. 这些结果充分说明, 通过结构设计与组分优化相结合的策略可显著改善热电池热导率, 同时提升热电池的整体性能.

4 总结与展望

在柔性热电池热传导研究领域虽已取得一定成果, 但仍有广阔探索空间. 提升热导性能的关键之一在于研发先进电极. 深入研究不同孔径、厚度和形态的电极设计对器件性能的影响, 运用元素掺杂、孔隙/空穴引入、夹层工程和异质结构等策略优化电极微观与电子结构, 进而提高输出功率密

度. 目前研究多集中于水系 p 型 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 氧化还原对的对称电极, 未来需开发适配 n 型氧化还原对 (如 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, I^-/I_3^- , Cu^{2+}/Cu 等) 的电极材料及非对称电极体系. 同时, 研发功能性添加剂, 在不破坏氧化还原对结构的前提下, 重新排列氧化还原对、调节溶液黏度, 通过优化分子结构和添加量, 精准调控电解质热导率, 降低离子传输阻力, 优化电荷传输路径, 提升热电池能量转换与热导性能.

准固态电解质对热电池安全运行意义重大. 未来要加强其微观结构与热导率关系的研究, 改进制备工艺、引入功能材料, 降低热导率, 维持温度梯度, 提高能量转换效率. 比如添加隔热纳米颗粒构建三维网络结构, 在不影响离子传输的情况下抑制热传导, 保障热电池高效稳定运行. 当前热导性能测试与评估方法存在局限, 需要开发更精准、快速且适用于不同热电池体系的测试技术, 针对准固态凝胶热电池, 优化现有激光闪光法和稳态法. 此外, 构建完善的热电池综合性能评估体系, 关注稳定性、循环寿命和能量转换效率等参数的长期变化, 准确判断热导优化策略的有效性, 推动热电池技术的发展及应用.

展望未来, 离子热电池热传导研究应聚焦两个重点方向: 一是深入探索氧化还原对、电解质和电极材料, 优化离子迁移, 精准调控相关系数, 提升离子品质因数, 奠定器件性能提升的材料基础; 二是积极开拓新思路, 如在液体热电装置中引入添加剂或薄膜结构, 结合热扩散或传统半导体热电机, 科学设计器件结构与材料, 实现多层次协同优化, 挖掘热电池在各类场景中的应用潜力.

参考文献

- [1] Abramovitz A, Shmilovitz D 2021 *Energies* **14** 4917
- [2] Ansu-Mensah P, Bein M A 2019 *Nat. Resour. Forum* **43** 181
- [3] Iqbal S, Wang Y, Shaikh P A, Maqbool A, Hayat K 2022 *Environ. Sci. Pollut. Res.* **29** 7067
- [4] Hosseini S E, Wahid M A 2016 *Renewable Sustainable Energy Rev.* **57** 850
- [5] Shenkoya T 2020 *Internet of Things* **11** 100250
- [6] Mufutau Opeyemi B 2021 *Energy* **228** 120519
- [7] Liu X, Elgowainy A, Wang M 2020 *Green Chem.* **22** 5751
- [8] Wu J, Black J J, Aldous L 2017 *Electrochim. Acta* **225** 482
- [9] Liu Y, Wang H, Sherrell P C, Liu L, Wang Y, Chen J 2021 *Adv. Sci.* **8** 2100669
- [10] Wu B, Guo Y, Hou C, Zhang Q, Li Y, Wang H 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1900304
- [11] Núñez C G, Navaraj W T, Polat E O, Dahiya R 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1606287

- [12] Hendricks T J 2019 *MRS Adv.* **4** 457
- [13] Zhang L, Shi X L, Yang Y L, Chen Z G 2021 *Mater. Today* **46** 62
- [14] Han C G, Qian X, Li Q, Deng B, Zhu Y, Han Z, Zhang W, Wang W, Feng S P, Chen G, Liu W 2020 *Science* **368** 1091
- [15] Yang P H, Liu K, Chen Q, Mo X B, Zhou Y S, Li S, Feng G, Zhou J 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** 12050
- [16] Burmistrov I, Khanna R, Gorshkov N, Kiselev N, Artyukhov D, Boychenko E, Yudin A, Konyukhov Y, Kravchenko M, Gorokhovskiy A, Kuznetsov D 2022 *Sustainability* **14** 9483
- [17] Battistel A, Peljo P 2021 *Curr. Opin. Electrochem.* **30** 100853
- [18] Liang J, Wang T, Qiu P, Yang S, Ming C, Chen H, Song Q, Zhao K, Wei T R, Ren D, Sun Y Y, Shi X, He J, Chen L 2019 *Energy Environ. Sci.* **12** 2983
- [19] Ray T R, Choi J, Bandodkar A J, Krishnan S, Gutruf P, Tian L M, Ghaffari R, Rogers J A 2019 *Chem. Rev.* **119** 5461
- [20] Ao D W, Liu W D, Zheng Z H, Shi X L, Wei M, Zhong Y M, Li M, Liang G X, Fan P, Chen Z G 2022 *Adv. Energy Mater.* **12** 2202731
- [21] Cao T, Shi X L, Li M, Hu B, Chen W, Liu W Di, Lyu W, MacLeod J, Chen Z G 2023 *eScience* **3** 100122
- [22] Ohno H, Ikhlal M, Tamura M, Nakao K, Suzuki K, Morita K, Kato Y, Tomishige K, Fukushima Y 2021 *Green Chem.* **23** 457
- [23] Moiola E, Schildhauer T 2022 *Renewable Sustainable Energy Rev.* **158** 112120
- [24] Baliban R C, Elia J A, Weekman V, Floudas C A 2012 *Comput. Chem. Eng.* **47** 29
- [25] Villarroel-Schneider J, Höglund-Isaksson L, Mainali B, Martí-Herrero J, Cardozo E, Malmquist A, Martin A 2022 *Energy Convers. Manag.* **261** 115670
- [26] He W, Li S, Bai P, Zhang D, Feng L, Wang L, Fu X, Cui H, Ji X, Ma R 2022 *Nano Energy* **96** 107109
- [27] Jin H, Li J, Iocozzia J, Zeng X, Wei P C, Yang C, Li N, Liu Z, He J H, Zhu T, Wang J, Lin Z, Wang S 2019 *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** 15206
- [28] Yu B, Xiao H, Zeng Y, Liu S, Wu D, Liu P, Guo J, Xie W, Duan J, Zhou J 2022 *Nano Energy* **93** 106795
- [29] Duan J, Feng G, Yu B, Li J, Chen M, Yang P, Feng J, Liu K, Zhou J 2018 *Nat. Commun.* **9** 5146
- [30] Wang S, Li Y, Yu M, Li Q, Li H, Wang Y, Zhang J, Zhu K, Liu W 2024 *Nat. Commun.* **15** 1172
- [31] Han H, Zhao L, Wu X, Zuo B, Bian S, Li T, Liu X, Jiang Y, Chen C, Bi J, Xu J, Yu L 2024 *J. Mater. Chem. A* **12** 24041
- [32] Jin L, Greene G W, MacFarlane D R, Pringle J M 2016 *ACS Energy Lett.* **1** 654
- [33] Liu L, Zhang D, Bai P, Mao Y, Li Q, Guo J, Fang Y, Ma R 2023 *Adv. Mater.* **35** 2300696
- [34] Liu Y, Cui M, Ling W, Cheng L, Lei H, Li W, Huang Y 2022 *Energy Environ. Sci.* **15** 3670
- [35] Liu L, Zhang D, Bai P, Fang Y, Guo J, Li Q 2025 *Nat. Commun.* **16** 16932
- [36] Duan J, Yu B, Huang L, Hu B, Xu M, Feng G, Zhou J 2021 *Joule* **5** 768
- [37] Qian X, Ma Z, Huang Q, Jiang H, Yang R 2024 *ACS Energy Lett.* **9** 679
- [38] Zhang H, Lek D G, Huang S, Lee Y M, Wang Q 2022 *Adv. Mater.* **34** 2202266
- [39] He X, Sun H, Li Z, Chen X, Wang Z, Niu Y, Jiang J, Wang C 2022 *J. Mater. Chem. A* **10** 20730
- [40] Zhang J, Bai C, Wang Z, Liu X, Li X, Cui X 2023 *Micromachines* **14** 155
- [41] Bai C, Li X, Cui X, Yang X, Zhang X, Yang K, Wang T, Zhang H 2022 *Nano Energy* **100** 107449
- [42] Zhao Y, Fu X, Liu B, Sun J, Zhuang Z, Yang P, Zhong J, Liu K 2023 *Sci. China Mater.* **66** 1934
- [43] Liu X, Wang T, Ye H, Nan W, Chen M, Fang J, Fan F R 2024 *EcoEnergy* **2** 478
- [44] Kao S T, Hsu C C, Hong S H, Jeng U S, Wang C H, Tung S H, Liu C L 2025 *Adv. Energy Mater.* **15** 2405502
- [45] Bai C, Wang Z, Yang S, Cui X, Li X, Yin Y, Zhang M, Wang T, Sang S, Zhang W 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 37316
- [46] Kim K, Hwang S, Lee H 2020 *Electrochim. Acta* **335** 135651
- [47] Dupont M F, MacFarlane D R, Pringle J M 2017 *Chem. Commun.* **53** 6288
- [48] Li Y, Li Q, Zhang X, Deng B, Han C, Liu W 2022 *Adv. Energy Mater.* **12** 2103666
- [49] Hu R, Cola B A, Haram N, Barisci J N, Lee S, Stoughton S, Wallace G, Too C, Thomas M, Gestos A, Dela Cruz M E, Ferraris J P, Zakhidov A A, Baughman R H 2010 *Nano Lett.* **10** 838
- [50] Zhang L, Kim T, Li N, Kang T J, Chen J, Pringle J M, Zhang M, Kazim A H, Fang S, Haines C, Al-Masri D, Cola B A, Razal J M, Di J, Beirne S, MacFarlane D R, Gonzalez-Martin A, Mathew S, Kim Y H, Wallace G, Baughman R H 2017 *Adv. Mater.* **29** 1605652
- [51] Im H, Kim T, Song H, Choi J, Park J S, Ovalle-Robles R, Yang H D, Kihm K D, Baughman R H, Lee H H, Kang T J, Kim Y H 2016 *Nat. Commun.* **7** 10600
- [52] Zhou Y, Qian W, Huang W, Liu B, Lin H, Dong C 2019 *Nanomaterials* **9** 10
- [53] Shpekina V, Burmistrov I, Gorshkov N, Artyukhov D, Kiselev N, Kovyneva N, Smirnova Y 2019 *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **693** 012028
- [54] Yu B, Duan J, Cong H, Xie W, Liu R, Zhuang X, Wang H, Qi B, Xu M, Wang Z L, Zhou J 2020 *Science* **370** 342
- [55] Zhang D, Mao Y, Ye F, Li Q, Bai P, He W, Ma R 2022 *Energy Environ. Sci.* **15** 2974
- [56] Lei Z, Gao W, Wu P 2021 *Joule* **5** 2211
- [57] Zhou Y, Zhang D, Zhang S, Liu Y, Ma R, Wallace G, Chen J 2024 *SusMat* **4** e225
- [58] Zhao J, Wu X, Yu H, Wang Y, Wu P, Yang X, Chu D, Owens G, Xu H 2023 *EcoMat* **5** e12302
- [59] Mo Z, Wei S, Xie D, Zhu K, Li H, Lu X, Liang L, Du C, Liu Z, Chen G 2024 *Sci. China Chem.* **67** 1672

SPECIAL TOPIC—Heat conduction and its related interdisciplinary areas

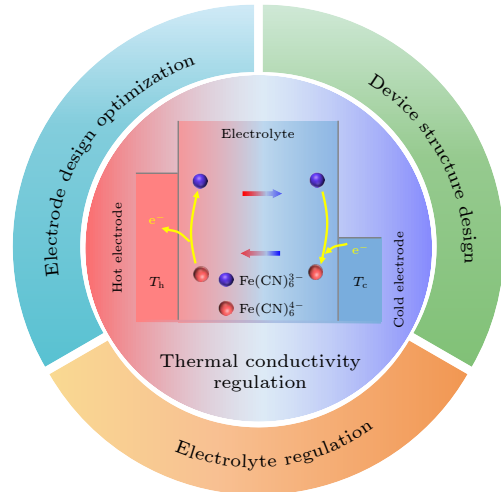
Research progress and perspects of thermal conductivity regulation in ionic thermocells^{*}LIU Lili ZHANG Ding[†] MA Rujun[‡]

(School of Materials Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China)

(Received 18 April 2025; revised manuscript received 5 June 2025)

Abstract

With the increasing demand for sustainable energy technologies, ionic thermocells are receiving more and more attention due to their potential to correct low-grade heat by directly converting thermal energy into electrical energy. Among the key performance indicators, the effective thermal conductivity (κ_{eff}) plays a crucial role in maintaining internal temperature gradients and enhancing overall energy conversion efficiency of thermocells. However, compared with the extensively studied thermopower (S_{tg}) and electrical conductivity (σ), κ_{eff} has received less systematic attention. This review summarizes recent advances in the regulation of thermal conductivity in ionic thermocells, focusing on its crucial role in thermoelectric performance. We discuss the influences of electrode materials, electrolyte compositions, and device architectures on heat transport, and highlight representative strategies involving materials engineering and structural design to optimize the synergy between thermal conduction and ionic conduction. Finally, we outline future directions such as material optimization, interface engineering, and improved thermal characterization techniques to promote the development of next-generation high-performance thermocells.

Keywords: ionic thermocell, thermal conductivity performance, material optimization, structural design**PACS:** 88.30.ej, 65.80.-g, 66.10.cd**DOI:** 10.7498/aps.74.20250503**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250503

^{*} Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2020YFA0711500), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52473215, 52273248, 52303238), and the Natural Science Foundation of Tianjin City, China (Grant No. S24JQU021).

[†] Corresponding author. E-mail: zhangding@nankai.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: malab@nankai.edu.cn