

國立交通大學

機械工程學系

碩士論文

分子動力學模擬聚乙炔分子鍊之熱傳

Molecular Dynamics Simulations of Heat Transfer
on Polyethylene Chains

研究生：林政佑

指導教授：呂明璋 博士

中華民國一百零二年七月

分子動力學模擬聚乙炔分子鍊之熱傳

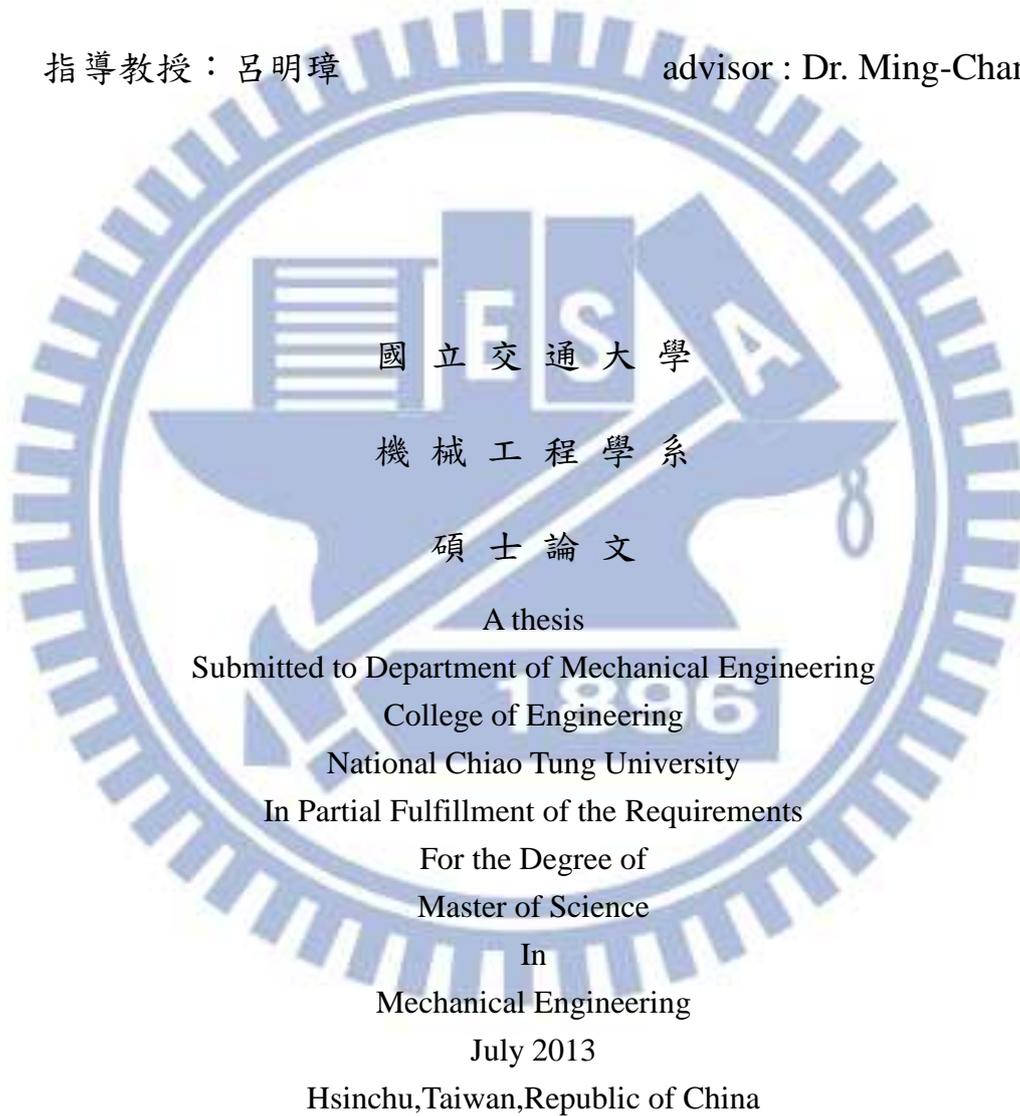
Molecular Dynamics Simulations of Heat Transfer
on Polyethylene Chains

研究生：林政佑

student : Cheng-you Lin

指導教授：呂明璋

advisor : Dr. Ming-Chang Lu



中華民國一百零二年七月

分子動力學模擬聚乙烯分子鍊之熱傳

學生：林政佑

指導教授：呂明璋

國立交通大學機械工程學系碩士班

中文摘要

本研究之目標在探討聚乙烯分子鍊之熱傳機制。之前的研究顯示聚乙烯在超拉伸之後形成之奈米纖維之熱傳導率大幅高於其塊材之值，其原因可能為在拉伸時造成晶格的重組，但確切的熱傳增強機制尚未被完全了解。本研究利用波茲曼傳輸方程式結合分子動力學模擬計算聚乙烯分子鍊熱傳導率。波茲曼傳輸方程式所需之聲子群速度、比熱和鬆弛時間則利用分子動力學模擬得到。本研究首先以晶格動力學分析分子軌跡得到聲子色散關係，再由此聲子色散關係求得聲子群速度與比熱，而聲子的鬆弛時間則由簡振模式的自相關函數得到，最後將這些物理量帶入波茲曼傳輸方程式而得到單根聚乙烯分子鍊之熱傳導率。

結果顯示聚乙烯分子鍊之熱傳導率隨長度增長而增加並趨近一定值，此值即被定義為無窮長聚乙烯分子鍊之熱傳導率。此外，較長之聚乙烯分子鍊之熱傳導率隨著溫度增加而到達一峰值，且在高溫區段隨溫度上升而

下降。但在較短之聚乙烯分子鍊之熱傳導率隨溫度變化較不明顯。本研究所得之熱傳導率與單根低瑕疵聚乙烯纖維實驗相當吻合。此外，非平衡式分子動力學模擬由於採用古典統計方法，故在低溫下會高估聚乙烯分子鍊之熱傳導率。在室溫下，長聚乙烯分子鍊之熱傳導率可高達 45 W/m-K ，此值相較於塊材聚乙烯之熱傳導率($0.3\sim 0.5 \text{ W/m-K}$)約提升了 100 倍，此提升主因是由於此單根聚乙烯分子鍊有較快的聲子群速度以及較長的聲子平均自由徑。



Molecular Dynamics Simulation of Heat Transport on Polyethylene Chains

Student : Cheng-You Lin

Advisor : Dr. Ming-Chang Lu

Department of Mechanical Engineering
National Chiao Tung University

ABSTRACT

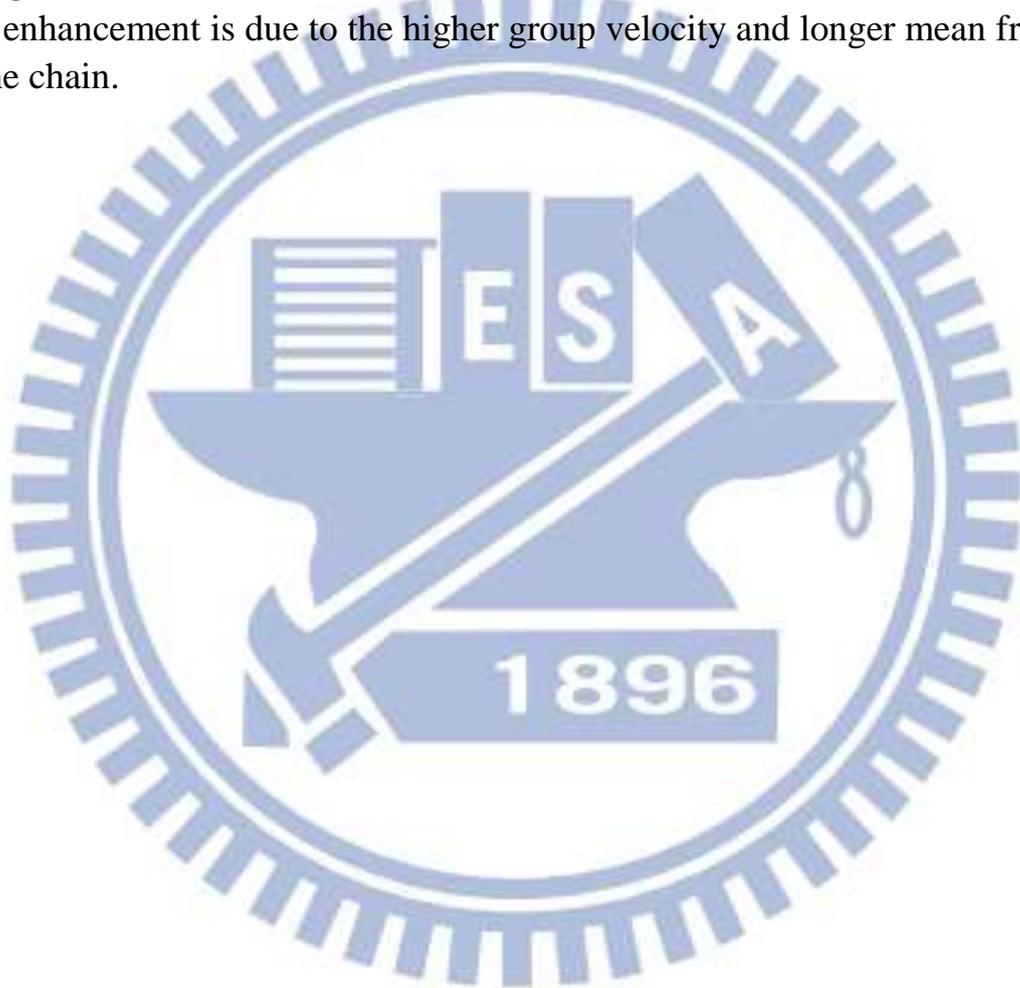
This study aims to investigate the heat transfer on polyethylene (PE) chains. Previous studies have shown that an ultra-drawn PE nanofiber has a thermal conductivity much larger than its bulk counterpart. The enhancement in the nanofiber was speculated as a result of lattice-reconstructing during the ultra-drawing process; however, the exact mechanism causing such enhancement has not been fully understood yet.

In this work, thermal conductivity was determined using the Boltzmann transport equation (BTE), where the phonon group velocity, heat capacity and relaxation time were obtained from molecular dynamics (MD) simulations. The phonon group velocity and heat capacity in the chain were determined from the phonon dispersion relation derived from Lattice dynamics using trajectories from MD simulations. Meanwhile, the phonon relaxation time was found from the phonon normal mode autocorrelation function. These properties were adopted as inputs in BTE to determine the thermal conductivities of single PE chains.

The thermal conductivity of PE chains increases with increasing chain length and saturates to a constant value. The constant value was taken as the thermal conductivity of an infinite PE chain. For longer chains, the thermal conductivity increases with increasing temperatures, reaches a maximum at a

certain temperature and decreases with temperature afterwards. However, for shorter chains, the temperature dependence is not significant. The thermal conductivity for a chain with an infinite length from the BTE agrees well with the experimental result of a near ideal PE fibril. It is also found that the non-equilibrium molecular dynamics method over-predicts the thermal conductivity at low temperature as a result of the classical statistics in MD simulation.

At room temperature, the thermal conductivity of the PE chain could be as high as 45 W/m-K, about 100 times that of the bulk PE (0.3~0.5 W/m-K). The enhancement is due to the higher group velocity and longer mean free path in the chain.



致謝

本論文承蒙指導教授呂明璋博士指導得以完成，兩年碩士期間，老師給予許多寶貴的建議與經驗傳承，使得此論文能夠順利完成，除了表達由衷的感謝之外，也希望能將這些寶貴的經驗傳承給學弟，讓本研究未來能有更深入的探討。

感謝清華大學工程系統科學系的錢景常老師與蕭百沂老師對於本研究提供的協助與建議，清華大學洪任偉博士與林詠勝博士於研究時給予協助與指導，實驗室同學李恆佑、簡東甫與羅景文互相討論與幫助，學弟黃種得、吳沛修、胡文樑、朱禹臣和實驗室的成員在研究上的協助，得以克服困難完成此篇研究。

最後感謝父母在背後的支持，讓本人能夠無後顧之憂，全心全意專注於論文的研究上，在此獻上由衷的感謝。

目錄

中文摘要	I
ABSTRACT	III
目錄	VI
圖目錄	VIII
表目錄	IX
符號說明	X
第一章、緒論	1
1.1 研究動機	1
1.2 文獻回顧	2
1.3 研究目的	3
第二章、分子動力學模擬	5
2.1 物理模型與勢能函數	5
2.2 以分子動力學模擬計算比熱	8
2.3 分子動力學模擬計算熱傳導率	9
2.3.1 平衡式分子動力學法	9
2.3.2 非平衡式子動力學法	10
2.4 摘要	12
第三章、聲子熱傳模型	14

3.1 聲子色散關係.....	15
3.2 聲子鬆弛時間與聲子平均自由徑	17
3.3 摘要.....	19
第四章、結果與討論.....	20
4.1 平衡式分子動力學法模擬結果	20
4.2 非平衡式分子動力學法模擬結果	21
4.3 聲子模型計算聚乙烯分子鍊熱傳導率	22
4.3.1 聚乙烯分子鍊色散關係與狀態密度	23
4.3.2 聚乙烯分子鍊比熱	26
4.3.3 聚乙烯分子鍊聲子群速度	27
4.3.4 聚乙烯分子鍊鬆弛時間與聲子平均自由徑	29
4.3.5 聚乙烯分子鍊熱傳導率之尺寸效應	31
4.3.6 聚乙烯分子鍊熱傳導率模擬結果	34
4.4 摘要.....	39
第五章、結論與未來工作.....	41
5.1 結論.....	41
5.2 未來工作.....	42
第六章、參考文獻.....	44

圖目錄

圖 2.1 單根聚乙烯分子鍊之物理模型.....	6
圖 2.2 溫度為 70 K 氫系統總能隨時間振盪示意圖.....	8
圖 2.3 溫度為 70 K 固態氫熱通量自相關函數與熱傳導率.....	10
圖 2.4 反非平衡式分子動力學模擬示意圖.....	11
圖 4.1 溫度為 300 K 下 10 nm 長聚乙烯分子鍊的(a)熱通量自相關 函數與(b)熱傳導率計算結果。.....	21
圖 4.2 非平衡式分子動力學法所得之熱傳導率隨溫度變化圖 ..	22
圖 4.3 單根聚乙烯分子鍊(a)色散關係與(b)狀態密度圖	24
圖 4.4 聚乙烯分子鍊聲子色散關係與狀態密度圖:(a) 0.05 K ; (b) 100 K ; (c) 300 K ; (d) 500 K.....	25
圖 4.5 聚乙烯分子鍊兩面角平均值隨溫度變化情形.....	25
圖 4.6 單根聚乙烯分子鍊比熱對溫度關係圖.....	27
圖 4.7 長度為 10 nm 聚乙烯分子鍊聲子群速度對溫度關係圖 ..	28
圖 4.8 長度 10 nm 聚乙烯分子鍊鬆弛時間對溫度關係圖	30
圖 4.9 聚乙烯分子鍊平均自由徑對溫度關係圖.....	30
圖 4.10 聲子色散關係式對長度關係圖(a)100 K(b)300 K.....	32
圖 4.11 聚乙烯分子鍊比熱對長度關係圖.....	33

圖 4.12 溫度 300 K 聚乙烯分子鍊熱傳導率對長度關係圖.....	34
圖 4.13 聚乙烯分子鍊熱傳導率對長度關係圖.....	35
圖 4.14 長度 10 nm 與無窮長聚乙烯分子鍊熱傳導率對溫度關係 圖	37
圖 4.15 聚乙烯分子鍊熱傳導率對溫度關係圖.....	39

表目錄

表一 聚乙烯分子鍊勢能函數參數表.....	7
表二 聚乙烯分子鍊與塊材聚乙烯於室溫下熱傳性質之比較	40



符號說明

A: 聚乙烯分子鍊截面積

a: 單位晶格長

r_0 : 初始鍵長

r: 粒子距離

θ_0 : 初始鍵角

ϕ : 兩面角

E: 勢能函數

C_0 : 兩面角參數

C_1 : 兩面角參數

C_2 : 兩面角參數

C_3 : 兩面角參數

σ : 平衡距離

ε : 井區能量

C_v : 等容比熱

c: 比熱容

k_B : 波茲曼常數

T: 溫度



t : 時間

Q : 熱通量

V : 體積

v : 粒子速度

F : 作用力

f : 坡色愛因斯坦分布

f : 頻率

λ : 熱傳導率

v_g : 聲子群速度

τ : 鬆弛時間

m : 質量

N : 單位晶格數目

n : 粒子數目

p : 頻支數

ω : 聲子頻率

h : 普朗克常數

D : 狀態密度

U : 簡振模式矩陣

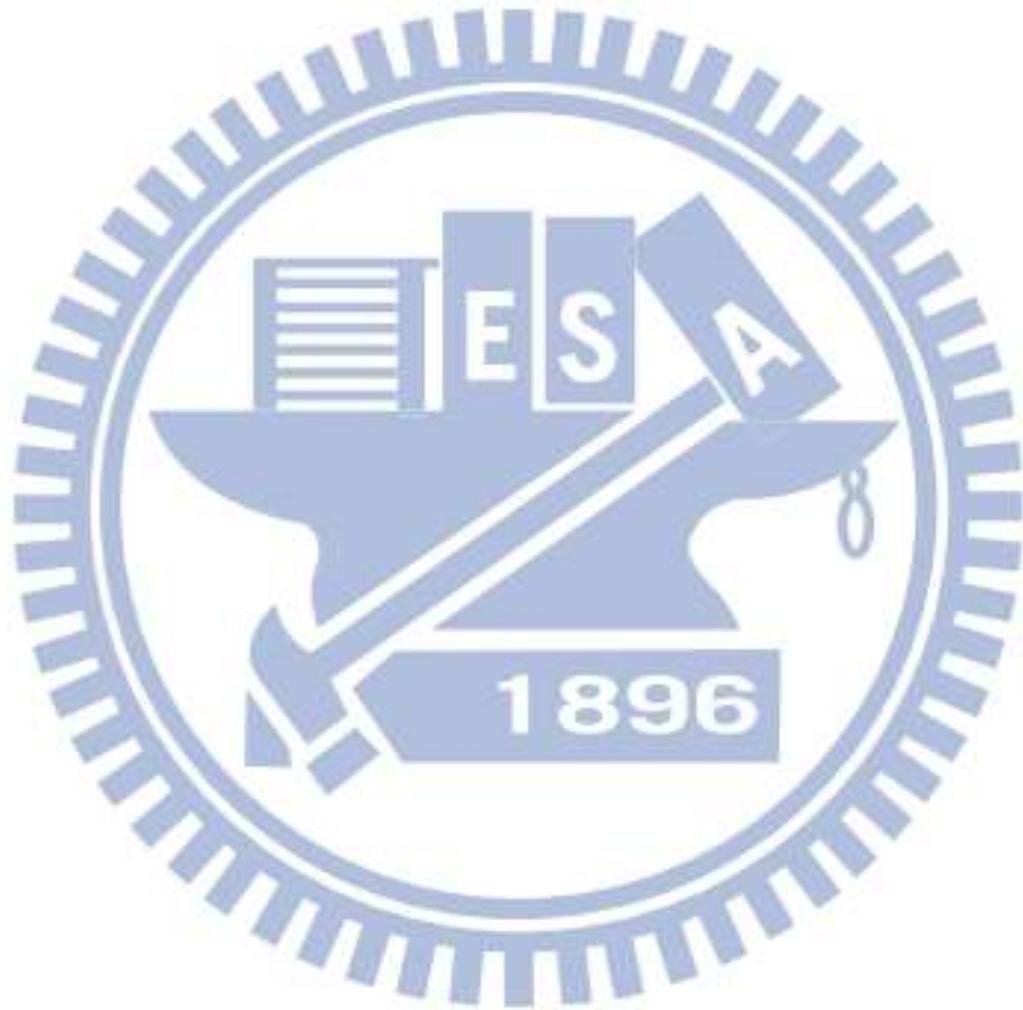
u : 簡振模式



k : 波向量

Q : 聲子簡振模式矩陣

Λ : 聲子平均自由徑



第一章、緒論

1.1 研究動機

聚合物具有成本低、質輕、可撓曲、容易成形等優點，故聚合物常被應用於電子元件封裝，但是聚合物為熱的不良導體，其熱傳導率約在 0.1 W/m-K 這個量級[1]，故聚合物封裝對電子元件的散熱有不良的影響。近年研究發現，聚合物奈米纖維有超高熱傳導率(約 104 W/m-K[2])，此奈米纖維有潛力成為高熱傳的絕緣材料，其特點是可取代金屬並大幅減輕電子產品重量與散熱成本，此將會有許多應用，如可做為發光二極體(light-emitting diode,LED)散熱基板，或做為可撓曲電子產品的材料，或做為電子元件封裝材料。

此聚乙烯奈米纖維之增強原因推測乃是因為聚乙烯奈米纖維內的瑕疵與缺陷相較於塊材大幅減少，這使得奈米纖維內之分子鍊排列較規則，故增加其熱傳導率[2]，但是其詳細的增強機制則尚未完全了解。在下一節中對目前為止關於聚乙烯熱傳研究之文獻做一回顧。

1.2 文獻回顧

早在 1977 年就有聚乙烯纖維相關的實驗研究，Gibson [3] 實驗量測得到經過擠製後之纖維狀聚乙烯之熱傳導率在 100 K 下為 10 W/m-K。他並發現熱傳導率與楊氏係數成正相關。Pennings 於 1977 年[4]利用二甲苯溶劑成長出楊氏係數高達 100 GPa 之聚乙烯微米纖維。而 Poulaert 等人於 1990 年[5]量測得到 Pennings 教授成長之聚乙烯微米纖維之熱傳導率在 200 K 下高達 30 W/m-K，此值為當時實驗量測到聚乙烯纖維之最高熱傳導率。

近年來亦有學者利用分子動力學模擬計算聚合物分子鍊之熱傳導率。如Chen等人於2008年[6]利用平衡式分子動力學模擬單根聚乙烯分子鍊的熱傳行為，他們的結果顯示10 nm長之聚乙烯分子鍊在300 K下有高達100~200 W/m-K的熱傳導率，同時其熱傳導率隨長度發散。此發散之可能原因是在一維系統下自相關係數無法收斂所致[7, 8]。Luo等人於2011年[9]利用非平衡分子動力學得到單根聚二甲基矽氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS) 分子鍊的熱傳導率達6 W/m-K，此值相較於塊材聚二甲基矽氧烷的熱傳導率(0.15 W/m-K)約提升40倍。他們推測其增強原因是由於單根聚二甲基矽氧烷分子鍊之結構較為整齊，且單根分子鍊可消除纖維與纖維間的聲子散射而增加熱傳導率。Luo等人於2012年[10]計算聚乙烯分子鍊的徑向分布函數(radial distribution function, RDF)，他們發現

聚乙烯塊材內較為整齊的分子鍊排列，將有利於提升熱傳率。Liu等人於2012年[11]利用非平衡分子動力學計算單根聚合物鍊之熱傳導率，他們發現在短鍊時，聲子主要受聲子與邊界之間的散射；而在長鍊時，聲子主要由聲子與聲子之間的散射所主導。

波茲曼傳輸方程式是微觀下描述粒子運動之方程式，以波茲曼傳輸方程式可推導出聲子之熱傳導率 k ，故波茲曼傳輸方程式也被廣泛應用於研究熱傳機制(如[12-15])。如McGaughey等人於2009年[16]利用波茲曼傳輸方程式計算氫熱傳導率，其所得與直接利用分子動力學模擬計算結果相當吻合。

1.3 研究目的

由文獻回顧發現目前研究尚未釐清聚乙烯奈米纖維之熱傳增強機制。而採用波茲曼傳輸方程式可以幫助釐清聲子熱傳機制。故本研究利用分子動力學模擬結合波茲曼傳輸方程式，以探討聚乙烯分子鍊之熱傳，進而釐清熱傳增強機制。波茲曼傳輸方程式中各項物理量包括聲子色散關係、狀態密度、比熱、聲子群速度、鬆弛時間、聲子平均自由徑等皆可由分子動力學模擬計算而得到，而由各項物理量對熱傳導率的貢獻，釐清聚乙烯分子鍊熱傳增強機制，並求解波茲曼傳輸方程式以得到熱傳導率。

本論文之編排如下:第二章將介紹分子動力學模擬設定與以直接利用分子動力學計算比熱與熱傳導率方法;第三章將介紹聲子模型計算單根聚乙烯分子鍊熱傳導率方法與波茲曼傳輸方程式,並分別介紹聲子色散關係式、狀態密度、比熱、聲子群速、鬆弛時間與聲子平均自由徑等物理性質計算方法;第四章為結果與討論;第五章為結論與未來工作。



第二章、分子動力學模擬

本章節將介紹利用分子動力學模擬計算聚乙烯分子鍊熱傳性質之方法。分子動力學模擬是一微觀方法，其乃藉由積分牛頓第二運動方程式去得到系統內粒子隨時間變化的軌跡，接著利用統計力學分析粒子的軌跡以及動態資訊，以得到相對應的物理性質。

本分子動力學模擬所使用之主程式為 lammps 軟體[17]。在本章之 2.1 節將介紹聚合物分子鍊物理模型與勢能函數；在 2.2 節將介紹以分子動力學模擬計算比熱之方法；在 2.3 節將分別介紹以平衡式分子動力學法計算熱傳導率；在 2.4 節將介紹以非平衡式分子動力學法計算熱傳導率。

2.1 物理模型與勢能函數

單根聚乙烯分子鍊之結構如圖 2.1 所示。聚乙烯為平面鋸齒狀結構[18]。在模擬中假定甲基(CH₂)為一單體，而單體間之鍵長 r 為 1.53 Å、鍵角 θ 為 109°，此分子鍊之兩面角 ϕ 為 180°、單位晶格的長度 a 為 2.5 Å 而截面積為 18 Å²。在模擬時邊界條件皆採週期性邊界條件以消除表面效應。

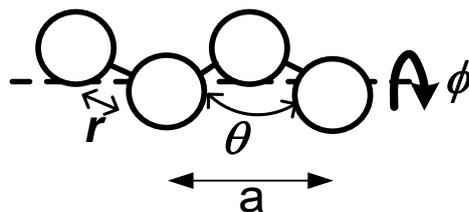


圖 2.1 單根聚乙炔分子鍊之物理模型

分子動力學模擬首先須知分子間之勢能函數。本研究採用的勢能函數為 Dreiding 勢能[19, 20]，此為實驗所發展出來的半經驗公式，此勢能函數主要包含四個部分的貢獻：

$$E(r, \phi, \theta) = E_{bond} + E_{angles} + E_{dihedral} + E_{non-bond} \quad (2.1)$$

上式中 E_{bond} 為鍵長勢能、 E_{angle} 為鍵角勢能是、 $E_{dihedral}$ 兩面角勢能、 $E_{non-bond}$ 為非接觸勢能。非接觸勢能採用的是蘭納-瓊斯勢能(Lennard-Jones Potential)[21]。各項勢能之形式如下：

$$E_{bond}(r) = \frac{1}{2} K_b (r - r_0)^2 \quad (2.2)$$

$$E_{angle}(\theta) = \frac{1}{2} K_\theta (\theta - \theta_0)^2 \quad (2.3)$$

$$E_{dihedral_angle}(\phi) = \sum_{i=0}^3 C_i (\cos \phi)^i \quad (2.4)$$

$$E_{non-bond}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.5)$$

其中鍵長和鍵角皆採簡諧振盪形式。式(2.1)中之 K_b 為鍵長力常數而 r_0 為鍵平衡長度，式(2.2)中之 K_θ 為鍵角力常數而 θ_0 為平衡鍵角，式(2.3)中之

C_0-C_3 為兩面角勢能參數，式(2.3)中之 ϵ 與 σ 分別為蘭納-瓊斯勢能井區能量與平衡距離。本模擬使用的參數與單位如表一所示。

在模擬時由勢能函數對位置的微分，即可得到粒子間的作用力，再利用積分方法積分粒子運動方程式，則可以得到粒子隨時間變化的軌跡。本模擬採用 NVT 系統又稱正則系綜(canonical ensemble)，此系統為固定系統粒子數 N 、系統體積 V 與溫度 T ，控制系統溫度方法為 Nose-Hoover 法[22]。而模擬所採用之積分方法為 Velocity Verlet 法[23]。

表一 聚乙炔分子鍊勢能函數參數表

參數與單位	勢能參數
$K_b(\text{kcal}/\text{\AA}^2)$	350
$r_0(\text{\AA})$	1.53
$K_\theta(\text{kcal}/\text{degree}^2)$	60
$\theta_0(\text{degree})$	109
$C_0(\text{kcal})$	1.736
$C_1(\text{kcal})$	-4.49
$C_2(\text{kcal})$	0.776
$C_3(\text{kcal})$	6.990
$\sigma(\text{\AA})$	4.01

$\epsilon(\text{kcal})$	0.112
-------------------------	-------

2.2 以分子動力學模擬計算比熱

在本節中將介紹以分子動力學模擬計算比熱的方法。熱力學中定容比熱之定義為定體積下，系統總能隨溫度的變化函數如下式[24]:

$$C_v = \{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2\} / k_B T^2 \quad (2.6)$$

上式中 C_v 為等容比熱， E 為系統總能， k_B 為波茲曼常數， T 為溫度， $\langle E \rangle$ 為描述系統總能隨時間的相關性。以氫為例子以式(2.6)所得氫在 70 K 之比熱如圖 2.2 所示。由此圖之結果可得氫之比熱 70 K 時約為 23 J/mole-K，此值與實驗值相當接近[25]。

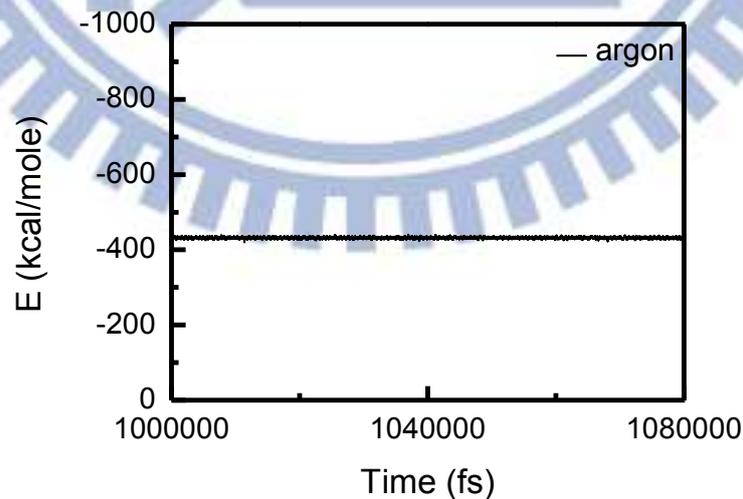


圖 2.2 溫度為 70 K 氫系統總能隨時間振盪示意圖

2.3 分子動力學模擬計算熱傳導率

本節將介紹直接利用分子動力學模擬計算熱傳導率之方法，將分別介紹平衡式分子動力學法與非平衡式分子動力學法。

2.3.1 平衡式分子動力學法

平衡式分子動力學(equilibrium molecular dynamics, EMD)法乃利用系統內微小熱擾動對時間相關性求出熱傳導率[26]。此方法將先定義熱通量 Q 如下式：

$$Q = \frac{1}{V} \sum_i [E_i \cdot v_i + \sum_j (F_{ij} \cdot v_i) r_{ij}] \quad (2.7)$$

上式中 Q 為熱通量， V 為系統體積， E_i 為粒子 i 總能量，其包含位能和動能， v 為粒子速度， F_{ij} 為粒子 i 與粒子 j 之間的作用力， r 為粒子之間的距離。此式將熱通量為粒子的總能量與粒子間之作用力所做之功的合。將此熱通量 Q 對時間做自相關函數並將其積分，則可得熱傳導率如下式：

$$\lambda = \frac{V}{k_B T^2} \int \langle Q(t+t') Q(t) \rangle dt' \quad (2.8)$$

上式中 λ 為熱傳導率， t 為時間， $\langle Q(t+t') Q(t) \rangle$ 為熱通量自相關函數 (heat flux autocorrelation function, HFACF)，此函數描述熱通量與時間的相

關性。此方法不需外界施與系統熱通量就能計算出熱傳導率，又稱為格林庫柏法(Green-Kubo method)。以氬為例應用式(2.7)及式(2.8)所得之結果如圖 2.3 所示。圖中紅線為溫度為 70K 氬(argon)的熱通量自相關函數，而相對應之熱傳導率以黑線表示，由此圖所得之熱傳導率為 0.23 W/m-K，此值與文獻相吻合[16]。

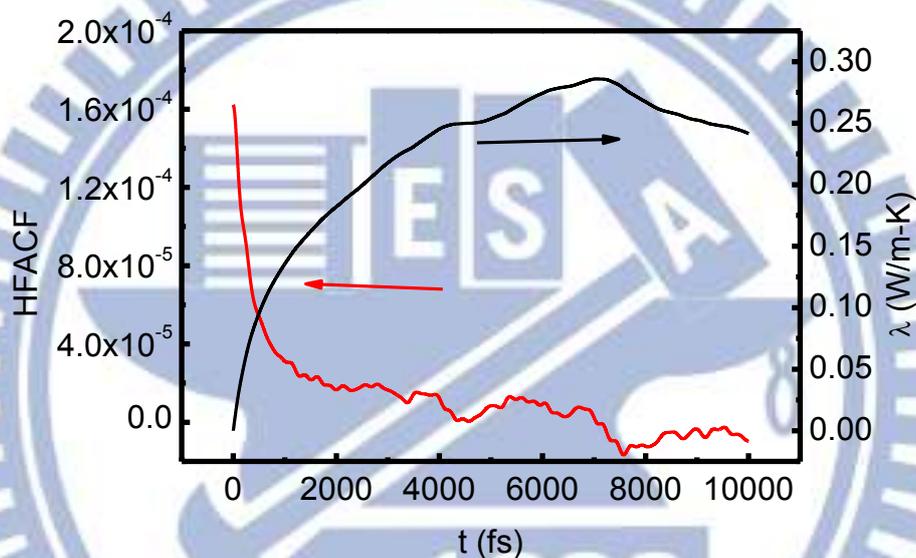


圖 2.3 溫度為 70 K 固態氬熱通量自相關函數與熱傳導率

2.3.2 非平衡式分子動力學法

而另一計算熱傳導率方法為非平衡式分子動力學法(non-equilibrium molecular dynamics, NEMD)[27]。此方法給系統一熱通量，計算系統響應的溫度梯度，接著藉由傅立葉定律得到熱傳導率。此方法首先將系統沿著軸向等分隔成數個區塊如圖 2.4 所示，圖中紅色區為熱區，藍色區為冷區。由於週期性邊界條件，系統沿著 x 軸將得到對稱的溫度梯度。接著將熱區

內速度最慢的粒子，與冷區速度最快的粒子做速度交換，將此動能交換差值除以分子鍊截面積，則可得到熱通量。將所交換之熱通量累加起來即可得系統總熱通量。

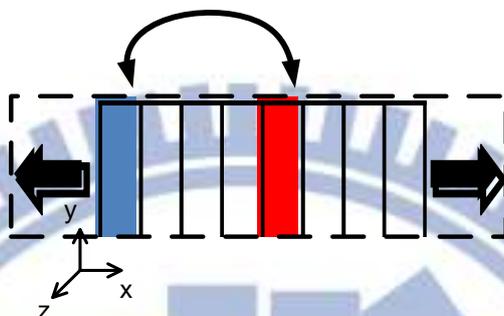


圖 2.4 反非平衡式分子動力學模擬示意圖

接著計算系統響應的溫度梯度。每個區塊的溫度可由能量均分定理定義得到：

$$\frac{1}{2} \sum_{i \in k} m_i v_i^2 = \frac{3}{2} n_k k_B T_k \quad (2.9)$$

上式中 m_i 為粒子 i 質量， n_k 為區塊 k 內粒子數， T_k 為區塊 k 的溫度。由式 (2.9) 依序算出各區塊的溫度，則可得沿著 x 軸的溫度梯度。最後再利用 Fourier's law 可求得熱傳導率：

$$\lambda = - \frac{\sum_{transfer} \frac{m}{2} (v_h^2 - v_c^2)}{2tA \frac{dT}{dx}} \quad (2.10)$$

上式中 v_h 為熱區粒子速度， v_c 為冷區粒子速度， t 為時間總長， A 為截面積， $\frac{dT}{dx}$ 為沿著 x 軸溫度梯度。由於週期性邊界條件，熱通量等分向左右分配，故熱傳導率計算中之熱通量僅為總熱通量的一半。以氫為例以此方法所得之溫度梯度如圖 2.5 所示。此圖所得之溫度梯度為 0.23 K/\AA ，由此溫度梯度計算溫度在 70 K 下氫之熱傳導率為 0.21 W/m-K ，此值與文獻結果相吻合[16]。

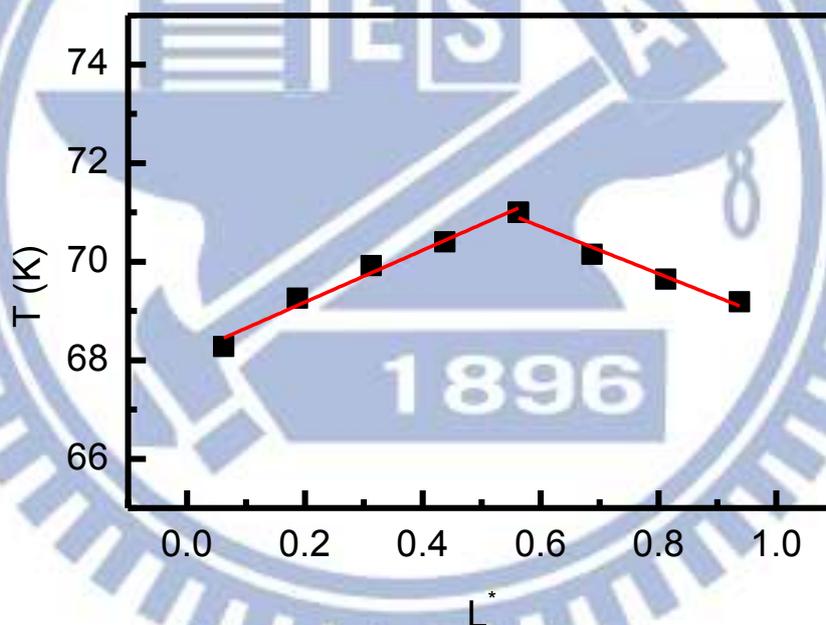
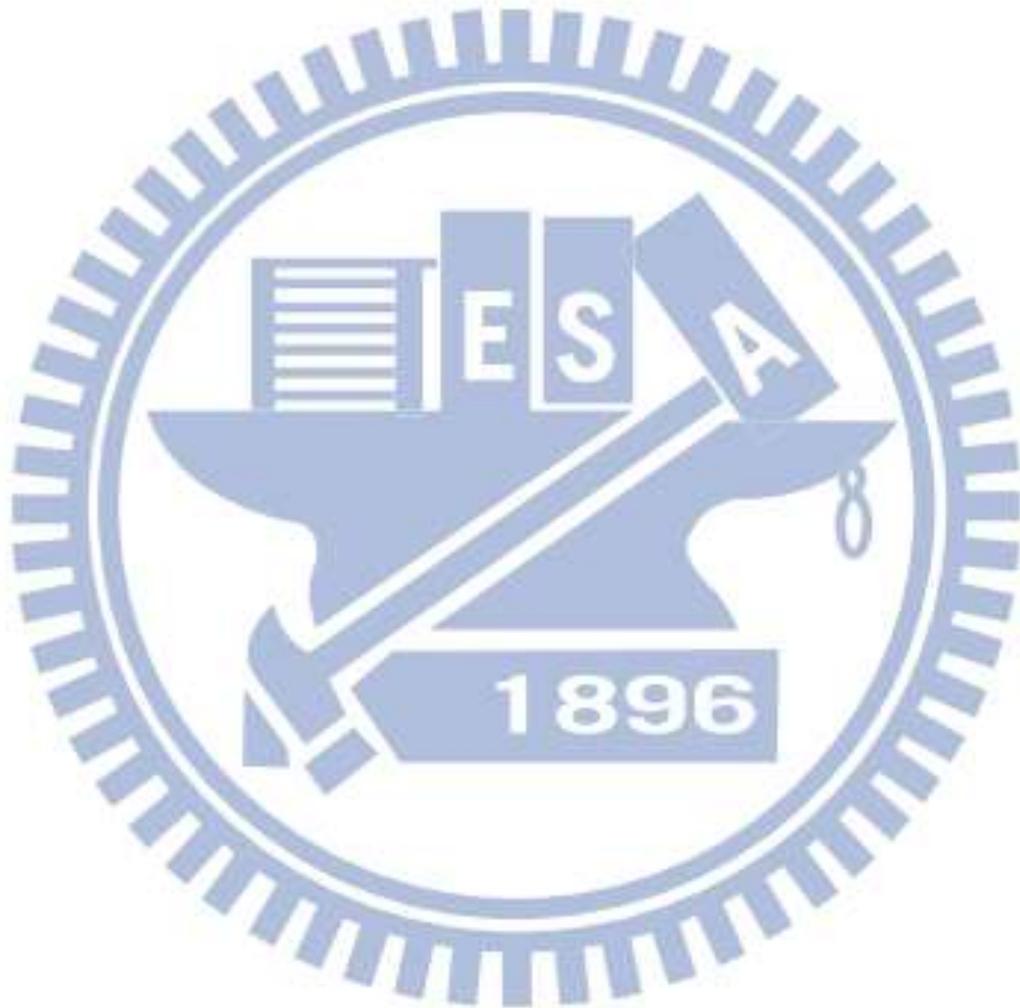


圖 2.5 溫度為 70 K 氫系統響應熱通量之溫度梯度示意圖

2.4 摘要

本章介紹利用分子動力學計算所採用之物理模型與勢能函數，並說明利用分子動力學模擬計算比熱和熱傳導率方法，且以氫來應證計算方法的

正確性。但僅由比熱和熱傳導率尚不足以釐清聚乙烯分子鍊熱傳導增強機制。故在下一章將介紹由波茲曼傳輸方程式計算熱傳導率之方法，此波茲曼傳輸方程式所需之物理量乃利用分子動力學模擬求得。



第三章、聲子熱傳模型

前章雖然以分子動力學模擬得到聚乙炔分子鍊的熱傳導率，但對於此分子鍊的熱傳增強機制並不是完全了解。故在本章中將進一步以聲子熱傳的觀點來探討聚乙炔分子鍊的熱傳，以解析此分子鍊之熱傳增強機制。在微觀熱傳中，熱是藉由熱載子來傳遞能量，固體中的熱載子主要有自由電子(free electrons)和聲子(phonon)這兩種。金屬材料的熱傳導主要是由自由電子所主導，而半導體和絕緣體內主要的熱載子為聲子，故聚乙炔分子鍊中主要的熱載子為聲子，而聲子之定義為晶格振盪之最小能階差 $\hbar\omega$ 。

波茲曼傳輸方程式為描述微觀下粒子運動的方程式，由此式可計算出聲子熱傳導率如下式所示：

$$\lambda = \sum_p \frac{1}{3} \int_0^{\omega_{\max}} c(\omega, p) v_g^2(\omega, p) \tau(\omega, p) d\omega \quad (3.1a)$$

上式中 λ 為熱傳導率， p 為聲子色散頻支數， ω 為聲子頻率， c 為比熱容， v_g 為聲子群速， τ 為鬆弛時間，而式中之比熱容計算如下式所示：

$$c = \sum_p \int_0^{\omega_{\max}} \hbar \omega(\vec{k}, p) D(\omega, p) \frac{\partial f(\omega, T)}{\partial T} d\omega \quad (3.1b)$$

上式中 $D(\omega, p)$ 為狀態密度、 f 為玻色-愛因斯坦分布。此式為利用聲子模型求解比熱之方程式。由式(3.1a-b)可知欲計算熱傳導率需要聲子色散關係、狀態密度、聲子群速度與鬆弛時間。其中聲子群速度與狀態密度可由聲子色散關係求得。故本章將依序介紹利用分子動力學模擬計算聲子色散關係與鬆弛時間之方法，進而得到聲子聲子群速、比熱容與鬆弛時間。在本章 3.1 節將介紹聲子色散關係、狀態密度函數、比熱容與聲子群速度計算方法，而在 3.2 節將介紹聲子的鬆弛時間求法。

3.1 聲子色散關係

聲子在晶格結構內傳遞時會產生色散現象，意即聲子頻率 ω 將隨波向量 \vec{k} 變化。相較於描述粒子運動的直角座標系(Cartesian coordinate)，描述聲子傳遞為簡振模式座標(normal mode coordinate)。故首先將粒子軌跡轉換為簡振模式(normal mode)座標如下式所示[28]:

$$u_{\alpha j}(\vec{k}, t) = \frac{\sqrt{m_j}}{\sqrt{N}} \sum_{l=1}^N e^{-i\vec{k} \cdot r_0(jl, \alpha)} [r(jl, \alpha, t) - r_0(jl, \alpha)] \quad (3.2)$$

上式中 $u(\vec{k})$ 為簡振模式座標， α 為震盪方向(分別為 x 、 y 、 z)， l 為第幾個單位晶格， m_j 為粒子 j 的質量， N 為單位晶格數， \vec{k} 為波向量， r 為粒子位置， r_0 為粒子初始位置。此式即為傅立葉空間轉換。

將簡振模式 $u(\vec{k})$ 排成一行矩陣 $U(\vec{k})$ ，此矩陣描述波向量 \vec{k} 下所有聲子傳遞行為。將 $U(\vec{k})$ 與 $U^T(-\vec{k})$ 內積可得下式：

$$U(\vec{k})U^T(-\vec{k}) = \begin{bmatrix} u(\vec{k})_{x1}u(-\vec{k})_{x1} & u(\vec{k})_{x1}u(-\vec{k})_{y1} & \dots \\ u(\vec{k})_{y1}u(-\vec{k})_{x1} & u(\vec{k})_{y1}u(-\vec{k})_{y1} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \quad (3.3)$$

上式中 $U^T(-\vec{k})$ 為 $U(\vec{k})$ 之轉置矩陣而 $U(\vec{k})U^T(-\vec{k})$ 為簡振模式方陣。由於此簡振模式方陣的振盪主軸不為聲子振盪的主軸，故需要找出其特徵向量和特徵值。此特徵向量可由對角化此簡振模式方陣求得：

$$\left(Q(\vec{k})Q^T(-\vec{k}) \right)_{\alpha j X \alpha j} = A(\vec{k}) \left(U(\vec{k})U^T(-\vec{k}) \right)_{\alpha j X \alpha j} A^T(\vec{k}) \quad (3.4)$$

上式中 $A(\vec{k})$ 為特徵向量， $Q(\vec{k})Q^T(-\vec{k})$ 為對角化之簡振模式方陣，而對角線上之值為特徵值。藉由能量均分定理可得到聲子頻率 ω 如下式所示 [28]：

$$\omega^2 \left(Q(\vec{k})Q^T(-\vec{k}) \right)_{\alpha j X \alpha j} = k_B T \quad (3.5)$$

上式中 k_B 為波茲曼常數，上式之等號左邊將晶格振盪能量近似於簡諧振盪能量，再利用能量均分定理，將此振盪能等於 $k_B T$ 。由式(3.5)可求得溫度 T 下，波向量 \vec{k} 對頻率 ω 關係，此即為聲子色散關係。

由聲子色散關係，可直接求得狀態密度。狀態密度為描述某一頻率下有幾個簡振模式數，其值可由下式求得：

$$D(\omega) = dN/d\omega \quad (3.6)$$

而聲子總能如下式所示：

$$E_{lattice} = \sum_p \int_0^{\omega_{max}} \hbar \omega(k, p) D(\omega, p) f(\omega, T) d\omega \quad (3.7)$$

本式積分所有振盪頻率而得到晶格總能。將此晶格總能對溫度偏微分即可得聲子比熱容：

$$c = \frac{\partial E_{lattice}}{\partial T} \quad (3.8)$$

此外，由聲子色散關係中的切線斜率可得到聲子群速度：

$$v_g = d\omega/dk \quad (3.9)$$

3.2 聲子鬆弛時間與聲子平均自由徑

鬆弛時間為聲子平均的碰撞時間。由於聲子之間的碰撞機制相當複雜，目前常見的研究方式為分別考慮不同碰撞機制，再利用馬西森法則 (matthiessen's rule) 加成[11]，以得到近似的鬆弛時間。本研究則參考 Henry

等人的方法直接利用分子動力學模擬求得聲子之鬆弛時間[29]。聲子簡振模式自相關函數(normal mode autocorrelation function)如下式:

$$f(t) = \langle Q_p(k, t) \cdot Q_p(k, t + dt) \rangle \quad (3.10)$$

此自相關函數在波向量 \vec{k} 等於 $\pi/4a$ (a 為單位晶格長)而溫度 T 為300 K 隨時間變化之結果如圖 3.1。圖中之黑線為簡振模式自相關函數，紅色虛線為擬合方程式 $Ae^{-t/\tau} + B$ 。簡振模式自相關函數為隨時間衰減之函數，代表此振盪模式對時間之相關性逐漸降低，接著利用擬合方程式估計此函數之衰減時間，而此衰減時間即假設為聲子之鬆弛時間。

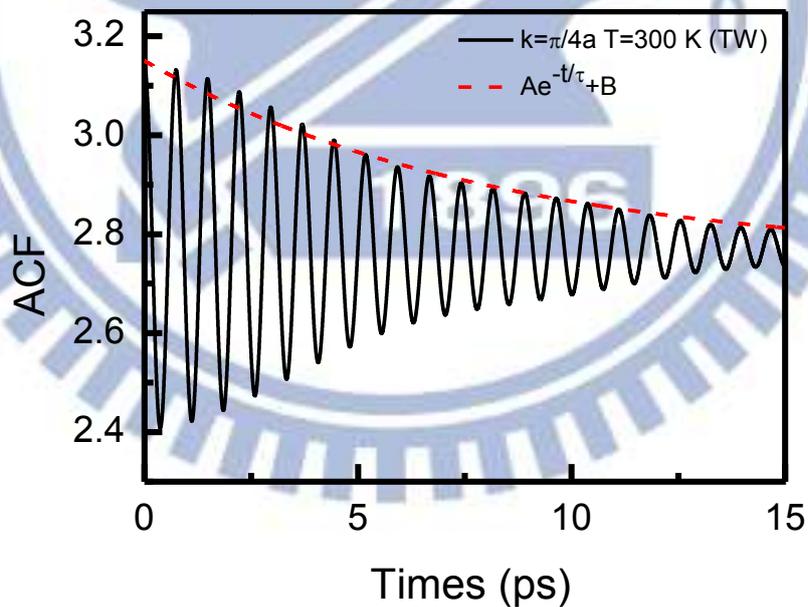


圖 3.1 聲子鬆弛時間估計示意圖

3.3 摘要

本章介紹了利用分子動力學模擬求解波茲曼傳輸方程式中各項物理量之方法。分別介紹了利用分子動力學模擬求解聲子色散關係、狀態密度函數、比熱、聲子群速度與鬆弛時間的方法。在下一章將比較分別比較直接利用分子動力學模擬計算、波茲曼方程式與實驗結果所得之熱傳導率的差異，並同時探討各個物理量對熱傳導率的貢獻，以釐清熱傳增強機制。



第四章、結果與討論

本研究主要目標為計算出聚乙烯分子鍊熱傳導率並釐清其熱傳機制。在第二章介紹了直接利用分子動力學模擬計算比熱和熱傳導率的方法，而於第三章介紹了利用分子動力學模擬求解波茲曼傳輸方程式中各項物理量方法。

本章節主要討論平衡式分子動力學法、非平衡式分子動力學法與波茲曼傳輸方程式計算熱傳導率結果。並將探討聲子色散關係、比熱、聲子群速度、鬆弛時間、聲子平均自由徑等物理量對熱傳導率的影響，以釐清熱傳增強機制。本章在 4.1 節將討論平衡式分子動力學法模擬結果；在 4.2 節將討論非平衡式分子動力學法模擬結果；在 4.3 節將討論利用聲子模型計算波茲曼傳輸方程式中各項物理量的結果，進而求解此方程式以得到熱傳導率。

4.1 平衡式分子動力學法模擬結果

平衡式分子動力學法為直接利用分子動力學模擬計算熱傳導率方法之一，此方法基於線性響應理論去計算傳輸係數[30]，近年來被廣泛應用在研究分子鍊之熱傳[2, 6-8, 29]。本研究以第二章介紹之平衡式分子動力學法求溫度為 300 K 下，長度為 10 nm 之聚乙烯分子鍊之熱傳導率。圖 4.1(a)為式(2.7)之聚乙烯分子鍊熱通量自相關函數 $\langle Q(t+t')Q(t) \rangle$ ，此函數為與時間相關的函數，故以 $C(t)$ 表示。而以式(2.8)積分此函數可得熱傳導率，其結果如圖 4.1(b)所示。

由於 $C(t)$ 隨時間不斷振盪，造成聚乙烯分子鍊熱傳導率無法收斂(見圖 4.1(b))。此結果與陳剛先生研究團隊於 2010 年所得類似[8]。推測此發散原因為一維系統可能存在非線性的振盪模式，故造成平衡式分子動力學不適用。故近年來之研究改採非平衡分子動力學模擬法來計算一維分子鍊之熱傳導率[9, 11]。在下一節將介紹非平衡式分子動力學法計算聚乙烯分子鍊的結果。

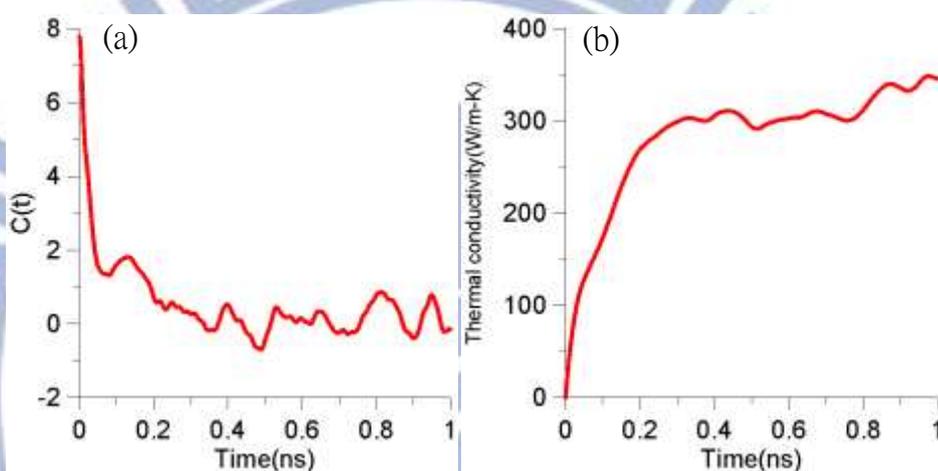


圖 4.1 溫度為 300 K 下 10 nm 長聚乙烯分子鍊的(a)熱通量自相關函數與(b)熱傳導率計算結果。

4.2 非平衡式分子動力學法模擬結果

以非平衡動力學法(式(2.10))求解無窮長聚乙烯分子鍊熱傳導率隨溫度變化結果如圖 4.2 所示。圖中之藍色空心方框為 10 nm 長聚乙烯分子鍊之熱傳導率、藍色交叉標誌為 Liu 和 Yang 的模擬結果[11]。由此結果發現熱傳導率隨溫度上升而上升，在到達溫度為 200 K 後，其值變化漸趨平緩。此方法假設在任一溫度下所有聲子的振盪模式皆被激發，故熱傳導率應不隨溫度變化而改變，

但低溫下發現熱傳導率隨溫度上升而增加，此原因可能為聲子平均自由徑受溫度影響所致。由圖 4.2 亦發現 Liu 和 Yang [11]採用同樣方法計算相同長度聚乙烯分子鍊之熱傳導率與本研究結果相吻合。

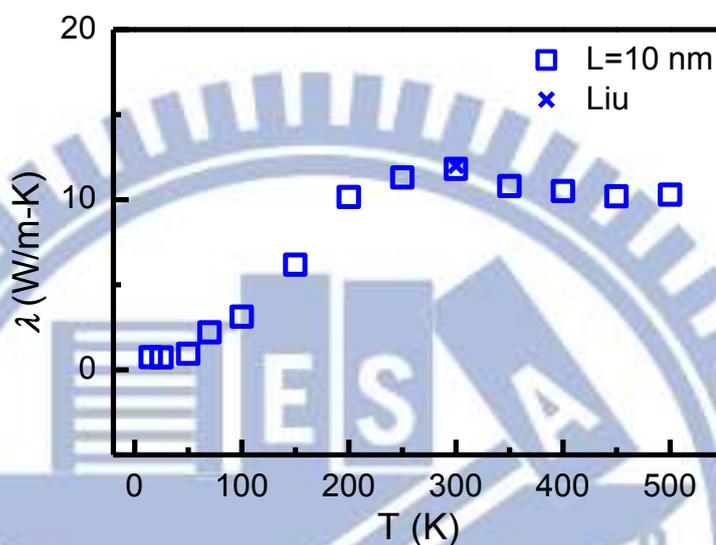


圖 4.2 非平衡式分子動力學法所得之熱傳導率隨溫度變化圖

4.3 聲子模型計算聚乙烯分子鍊熱傳導率

上一節利用了非分子動力學模擬法計算熱傳導率，但非分子動力學法無法釐清聚乙烯分子鍊之熱傳增強機制。故本節將利用聲子模型分別計算出聲子色散關係式、比熱、聲子群速度、鬆弛時間與聲子平均自由徑等物理量，並將這些物理量帶入波茲曼傳輸方程式以計算出聚乙烯分子鍊熱傳導率並釐清聚乙烯分子鍊之熱傳增強機制。在 4.3.1 節將討論聚乙烯分子鍊的色散關係與狀態密度結果；在 4.3.2 節將討論聚乙烯分子鍊比熱，並與古典的統計方法結果做比

較;在 4.3.3 節將計算出聲子的群速度;在 4.3.4 節將計算出鬆弛時間;在 4.3.5 節將討論熱傳導率的尺寸效應;4.3.6 節將比較非平衡式分子動力學法與波茲曼傳輸方程式計算結果。

4.3.1 聚乙烯分子鍊色散關係與狀態密度

聲子頻率(ω)對波向量(k)的變化即聲子色散關係。由於單根聚乙烯分子鍊之單位晶格裡重複單體有兩個基元，故有六條色散分支。由簡振模式座標轉換(式(3.2-5))求解溫度為 0.05 K 長度為 10 nm 單根聚乙烯分子鍊所得之色散關係結果如圖 4.3(a)所示。圖中之聲子色散關係有六條分支，其中實心桃色圓形為縱向光頻支(longitudinal optical branch, LO)，空心桃色圓形為橫向光頻支(transverse optical branch, TO)，實心藍色三角形為縱向聲頻支(longitudinal acoustical branch, LA)，空心綠色和紅色三角形分別代表兩條橫向聲頻支(transverse acoustical branch, TA)，空心黑色三角形為扭轉頻支(twisting branch, TW)，黑線為 Savin 等人[31]利用數值方法計算單根聚乙烯分子鍊之解析解。首先，由此圖可發現模擬結果與解析解相當吻合，此驗證了我們的計算結果。由圖 4.3(a)可發現光頻支頻率隨波向量變化較不明顯，而聲頻支的斜率皆較大，且聲頻支在波向量為 0 時其頻率亦為 0。另外，縱向聲頻支頻率皆較橫向聲頻支高，且縱向光頻支頻率亦較橫向光頻支高。圖中之扭轉頻支是由一條橫向光頻支所變化而來的，此現象也在奈米碳管[32]與奈米線[6]等一維系統內被觀察

到。此現象產生之原因為橫向光頻支繞著聚乙炔分子鍊打轉，故形成類似螺旋狀的聲子傳遞而造成類似聲頻支支移動行為。此外，圖 4.3(b)為由此色散關係所得之狀態密度，其中圖 4.3(b)之單位為任意單位(arbitrary unit)。

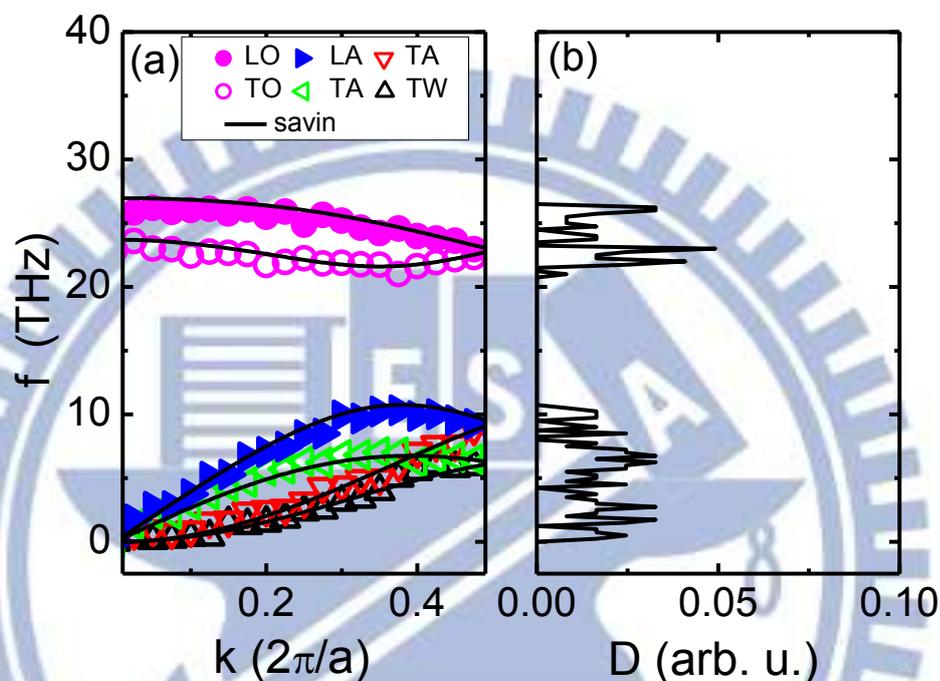


圖 4.3 單根聚乙炔分子鍊(a)色散關係與(b)狀態密度圖

10 nm 長聚乙炔分子鍊聲子色散關係與狀態密度在溫度為 0.05 K、100 K、300 K 及 500 K 之結果如圖 4.4(a-d)所示。由此圖可發現光頻支頻率隨溫度上升而逐漸下降，且橫向光頻支之斜率有隨溫度增大的趨勢。造成此趨勢之原因為溫度效應破壞聚乙炔分子鍊的平面結構而造成分子鍊撓曲。此可由聚乙炔分子鍊的兩面角與溫度關係看出(見圖 4.5)，圖 4.5 中之黑點為長度為 10 nm 聚乙炔分子鍊的兩面角平均值。當分子鍊呈平面結構時兩面角為 180° ，而隨溫度

上升兩面角變小，此意味著分子鍊平面結構隨溫度上升被破壞，而造成光頻支頻率隨溫度上升而逐漸下降且橫向光頻支之斜率隨溫度增大。

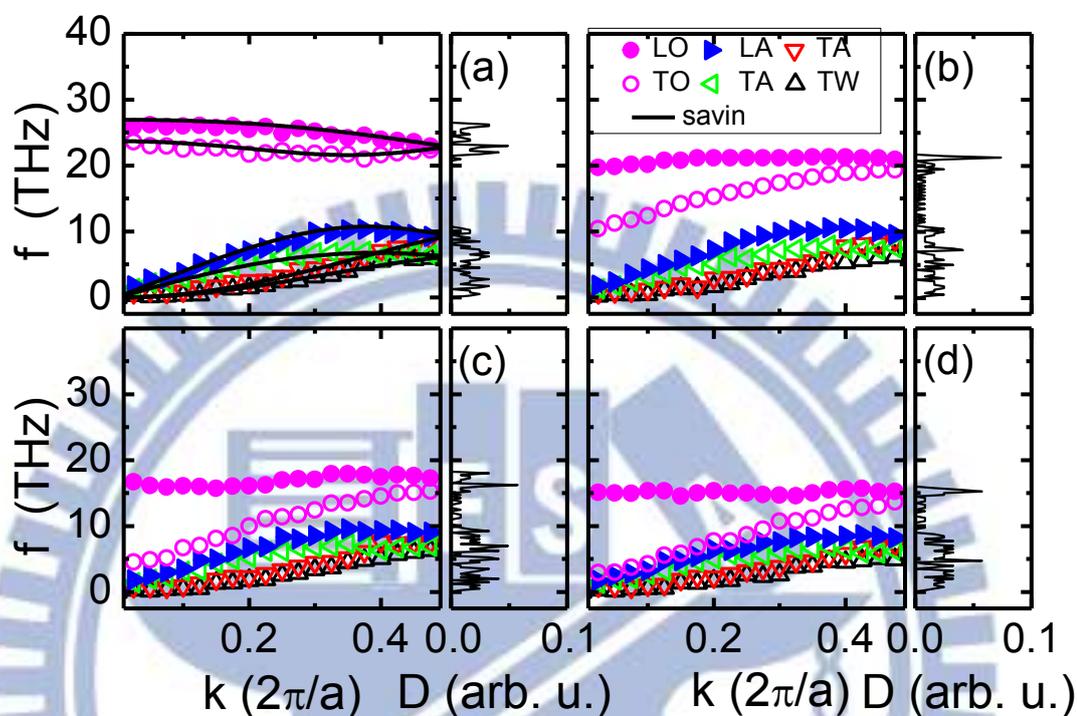


圖 4.4 聚乙烯分子鍊聲子色散關係與狀態密度圖:(a) 0.05 K ; (b) 100 K ; (c) 300 K ; (d) 500 K

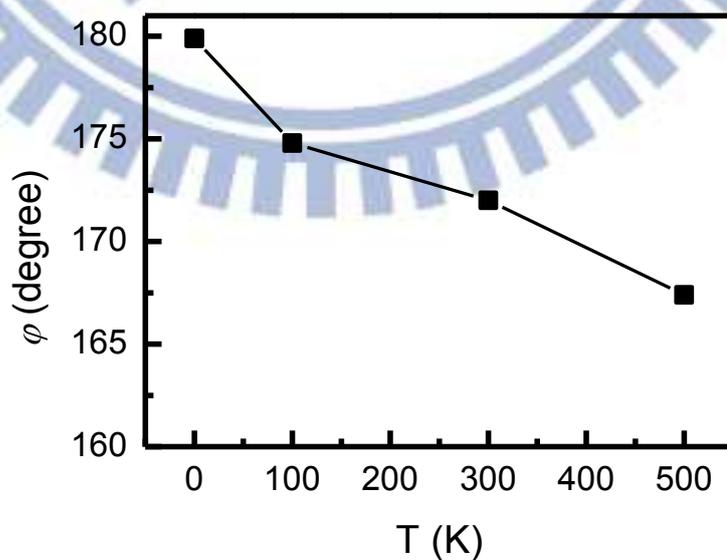


圖 4.5 聚乙烯分子鍊兩面角平均值隨溫度變化情形

4.3.2 聚乙烯分子鍊比熱

在上節中計算出聲子色散關係與狀態密度，在本節中將進而求出聚乙烯分子鍊之比熱。10 nm 長之聚乙烯分子鍊之比熱隨溫度變化情形如圖 4.6 所示。圖中之紅色圓圈為系統總能對時間相關函數計算結果(式(2.6))，而利用聲子模型所計算的比熱為黑色方框(式(3.8))。此外，圖中之紅線為古典比熱之 Dulong Petit 值，而圖中之虛線為 Warfield 所量測之塊材聚乙烯比熱[33]。古典比熱之 Dulong Petit 值與系統總能對時間相關函數之結果相吻合，且所得之比熱並不隨溫度變化。而聲子模型計算之比熱隨溫度上升而上升，並在高溫下趨近一定值。這兩種不同變化趨勢發生之乃因為此兩種方法對聲子的分佈的描述不同。系統總能對時間相關函數與 Dulong Petit 值是採古典波茲曼分布，此古典統計方法假設聲子在所有溫度下皆被完全激發，故造成此方法所得之比熱在低溫下被高估。但聲子在波茲曼傳輸方程式內則遵循坡色-愛因斯坦分佈，故聲子在低溫下只有部分模式被激發，且隨著溫度上升，聲子之高能振盪模式才逐漸被激發，此造成波茲曼傳輸方程式所求得之比熱結果在低溫下比古典統計方法所得還要低，此效應被稱為量子效應。此外，波茲曼傳輸方程式之比熱計算結果亦與實驗值相當吻合[34]。其原因為低溫下，塊材聚乙烯比熱主要由其內結晶狀區域所貢獻，故其比熱接近此類似單晶聚乙烯分子鍊。

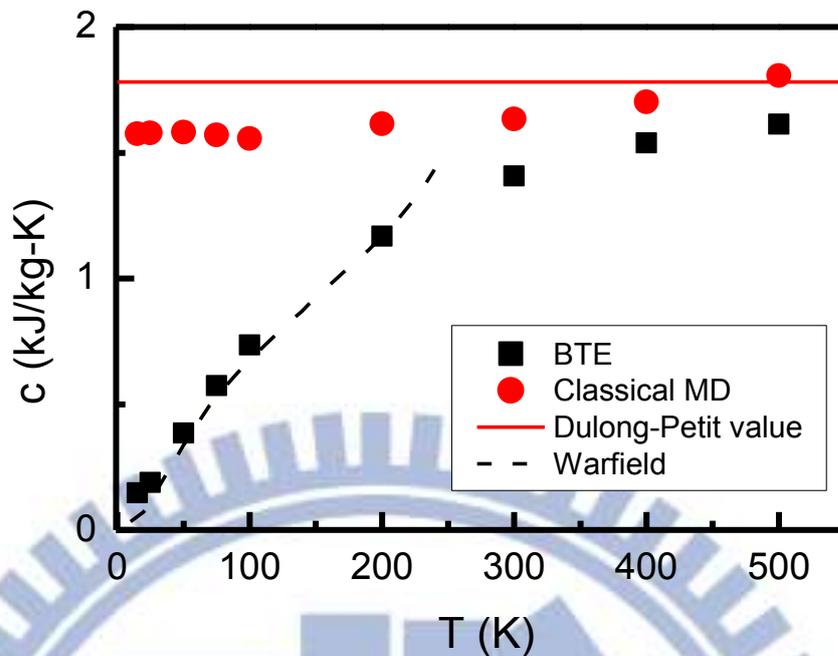


圖 4.6 單根聚乙烯分子鍊比熱對溫度關係圖

4.3.3 聚乙烯分子鍊聲子群速度

聲子群速度為晶格震動形成之彈性波的波包傳播速度，其值可直接由聲子色散關係式中之頻率對波向量微分(如式(3.9))求得。10 nm 長之聚乙烯分子鍊的聲子群速度隨溫度變化如圖 4.7 所示。圖中不同形狀之標誌分別代表各條聲子頻支在該溫度下之平均聲子群速度，而黑色方框為該溫度下所有頻支平均的聲子群速度。除了橫向光頻支之外，聲子群速度大多不隨溫度改變。在溫度介於 15 K 至 200 K 區間，橫向光頻支群速度由約 2000 m/s 提高到 6000 m/s，且在溫度高於 200 K 之後，聲子群速度變化漸趨平緩。其原因為溫度升高破壞聚乙烯分子鍊平面結構，造成分子鍊撓曲而影響聲子群。當溫度為 300 K 時，橫向光頻支群速度為 6400 m/s，縱向聲頻支群速度為 5400 m/s；兩條橫向聲頻支

群速度分別為 4700 m/s、3830 m/s，扭轉頻支群速度為 3680 m/s，縱向光頻支群速度最低為 300 m/s，而分子鍊之平均群速度為 4050 m/s。另外，塊材聚乙烯的聲波速度可由下式求得：

$$v = \sqrt{E/\rho} \quad (4.1)$$

上式中 v 為傳播速度、 E 為楊氏係數、 ρ 為密度。塊材聚乙烯之楊氏係數為 0.7 GPa[35]，密度為 968 kg/m^3 。由上式可求得塊材聚乙烯之聲波速度約為 850 m/s，故聚乙烯分子鍊的群速度約為塊材聚乙烯的 5 倍，此速度提升原因為在此單根聚乙烯分子鍊中消除了聲子對雜質及缺陷的散射，故聲子群速度顯著增加。

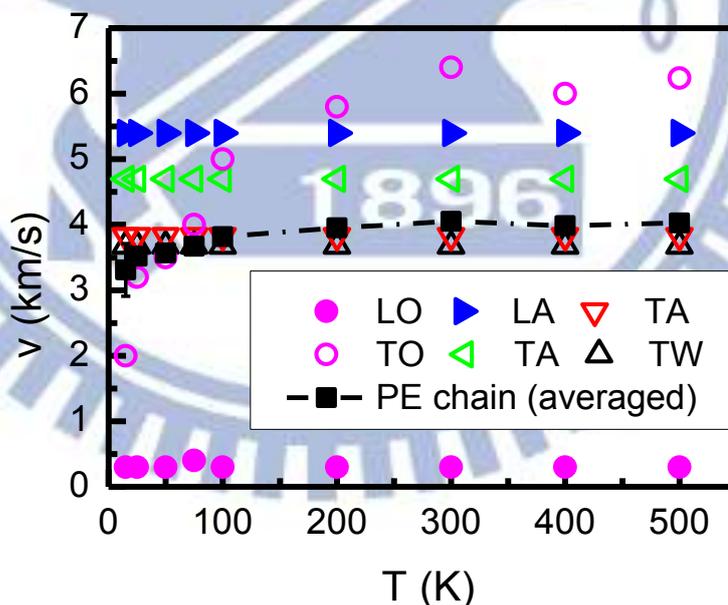


圖 4.7 長度為 10 nm 聚乙烯分子鍊聲子群速度對溫度關係圖

4.3.4 聚乙烯分子鍊鬆弛時間與聲子平均自由徑

10 nm 長聚乙烯分子鍊的鬆弛時間隨溫度變化結果如圖 4.8 所示。此鬆弛時間乃由簡振模式自相關函數(式(3.10))求得。圖中不同形狀之標誌分別代表各條聲子色散頻支在該溫度下的平均鬆弛時間，而黑色方框為該溫度下所有頻支的平均鬆弛時間。由此圖可發現聲頻支與扭轉頻支的鬆弛時間隨溫度遞減現象較明顯，而光頻支的鬆弛時間與溫度變化相關性不大。此原因為聲子與聲子間的散射(phonon-phonon scatter)在聲頻支與扭轉頻支較顯著[29]，故造成聲頻支與扭轉頻支鬆弛時間隨溫度顯著遞減。

在溫度為 300 K 時，縱向聲頻支之鬆弛時間最長為 3.5 ps，而兩條橫向聲頻支鬆弛時間分別為 3.46 ps 和 2.9 ps，扭轉頻支鬆弛時間為 2 ps，縱向光頻支鬆弛時間為 0.8 ps，橫向光頻支鬆弛時間最短為 0.4 ps，此分子鍊之平均鬆弛時間約為 2.2 ps。

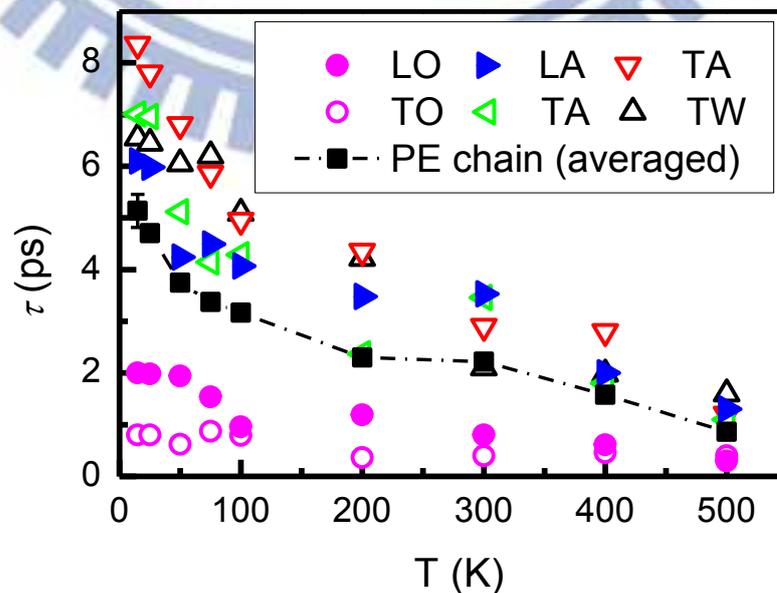


圖 4.8 長度 10 nm 聚乙烯分子鍊鬆弛時間對溫度關係圖

利用鬆弛時間與聲子群速度之乘績可得到聲子平均自由徑。聚乙烯分子鍊聲子平均自由徑隨溫度變化如圖 4.9 所示。圖中黑色方形、紅色三角形、藍色圓形分別代表聚乙烯分子鍊長度為 10 nm、25 nm、50 nm 時之聲子平均自由徑。聚乙烯分子鍊長度為 10nm 及 25nm 時，聲子平均自由徑對溫度呈低度相關。而在聚乙烯分子鍊長度為 50 nm 時，聲子平均自由徑隨溫度呈現大幅度的降低。造成此趨勢原因為在此較短分子鍊，聲子的平均自由徑受分子鍊長度所限制[36]，故對溫度的相關性較低。而在長鍊分子鍊的情況下，聲子平均自由徑主要為聲子與聲子之間的碰撞所決定，故其聲子平均自由徑對溫度的相關性較高，並呈反比關係。

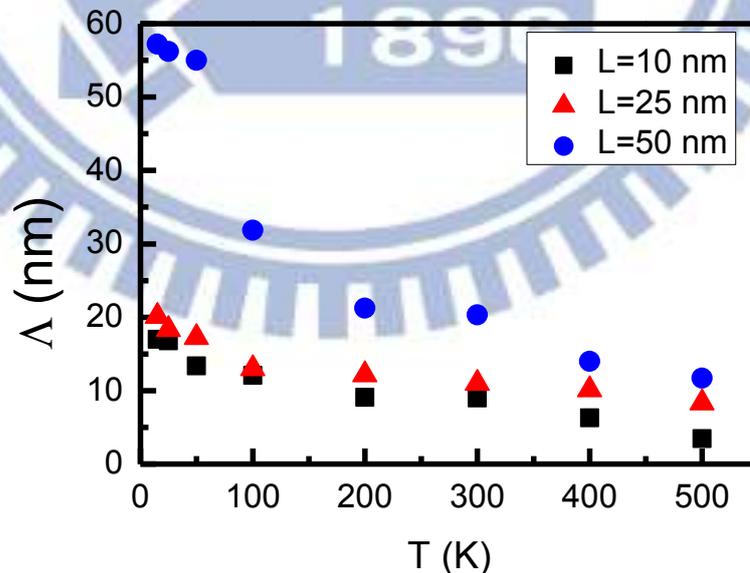


圖 4.9 聚乙烯分子鍊平均自由徑對溫度關係圖

塊材聚乙烯聲子平均自由徑，可由熱傳導公式反推如下式所示：

$$l = \frac{3k}{\rho c v_g} \quad (4.2)$$

上式中 l 為聲子平均自由徑， k 為塊材聚乙烯熱傳導率， ρ 為塊材聚乙烯密度， c 為比熱， v_g 為聲子群速度。塊材聚乙烯熱傳導率約為 0.5 W/m-K，而聲子群速度約為 850 m/s，密度約為 968 kg/m³[35]，比熱約為 2.2 kJ/kg-K [37]，故由式(4.2)可得塊材聚乙烯之聲子平均自由徑約為 1 nm。而在溫度為 300 K 下，聚乙烯分子鍊之聲子平均自由徑相較於塊材尺寸提升了約 20 倍。此提升原因可能為聲子在單根聚乙烯分子鍊中傳遞未受到分子鍊之間的糾結、缺陷、瑕疵而散射，故聲子平均自由徑才能有此大幅度的增加。

4.3.5 聚乙烯分子鍊熱傳導率之尺寸效應

本節將探討聚乙烯分子鍊色散關係、聲子群速、比熱與聲子平均自由徑等物理性質受長度之影響。首先，由簡振模式座標轉換如式(3.2-5)求得聚乙烯分子鍊長度為 10 nm、25 nm、50 nm 在溫度為 100K 與 300K 之聲子色散關係，此結果如圖 4.10 (a)-(b)所示。圖中之黑線、藍線與紅線分別代表 10 nm、25 nm 與 50 nm 之結果。由圖 4.10 (a)-(b)可知聲子色散關係在不隨長度變化，其原因為聚乙烯分子鍊的週期性結構並不會因為長度而有大幅度的變化。

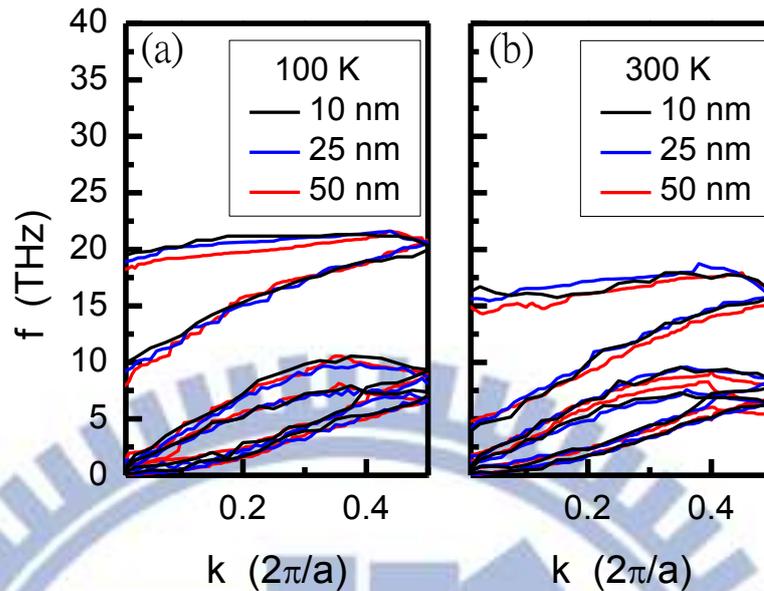


圖 4.10 聲子色散關係式對長度關係圖(a)100 K(b)300 K

不同長度聚乙烯分子鍊之比熱隨溫度變化之結果如圖 4.11 所示。圖中空
 心符號為系統總能對時間相關函數計算所得比熱結果(式(2.6))，而實心符號為
 利用聲子模型計算所得比熱結果(式(3.8))，而方形、菱形與三角形分別代表聚
 乙烯分子鍊長度為 10 nm、25 nm 與 50 nm 之比熱結果。由圖可知比熱並沒有
 尺寸效應，其原因為比熱為內含性質(intensive property)，故不會隨長度變化而
 變化。而兩方法在低溫下之差異之原因為量子效應的影響。

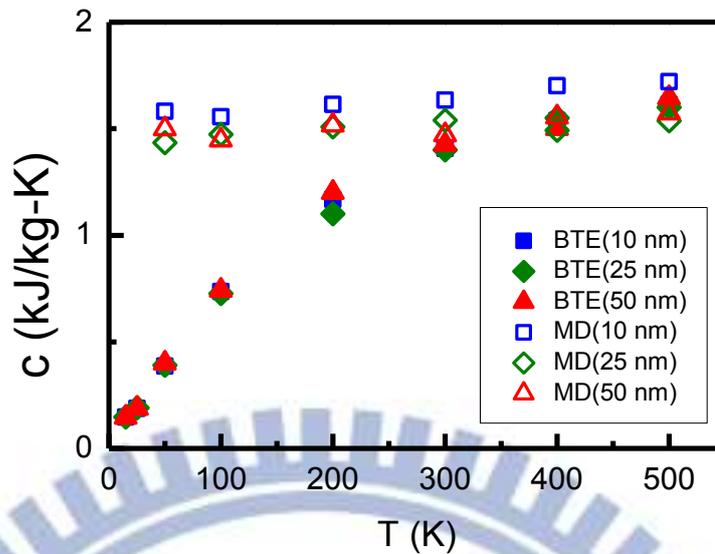


圖 4.11 聚乙烯分子鍊比熱對長度關係圖

在溫度為 300 K 之聚乙烯分子鍊熱傳導率隨長度變化之情形如圖 4.12 所示。圖中紅點為由波茲曼傳輸方程式(式(3.1))計算所得之聚乙烯分子鍊熱傳導率，紅色線為擬和方程式 $k = 2.5L^{0.7}$ ，黑色線代表熱傳導率收斂之值。由圖可知熱傳導率隨長度增加而上升，且隨長度繼續增加熱傳導率將收斂至定值。造成此趨勢之原因為在長度較短之聚乙烯分子鍊內其鍊長較聲子平均自由徑短，故造成在短鍊下聲子平均自由徑受鍊長決定，所以熱傳導率隨分子鍊長度增加。但當長度繼續增加時，聲子平均自由徑不再受分子鍊長度所限制時，故在長鍊時熱傳導率為一定值。本研究將此值訂為該溫度下無窮長聚乙烯分子鍊之熱傳導率。

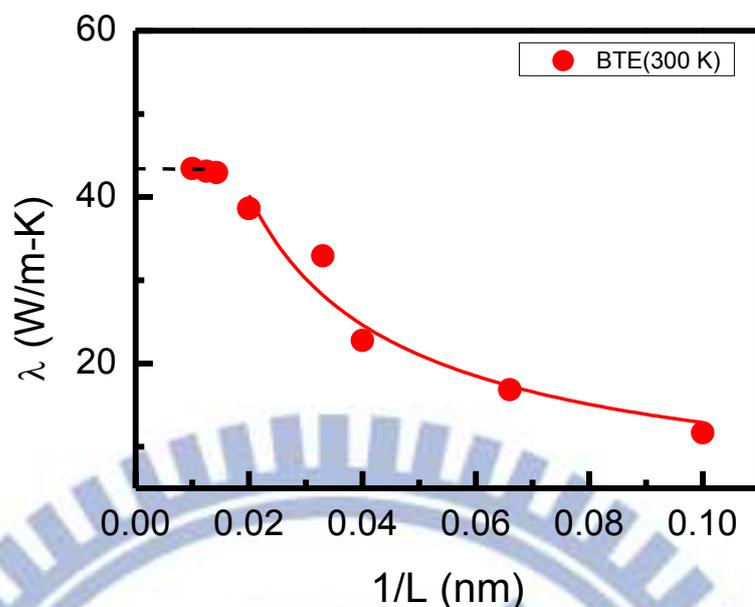


圖 4.12 溫度 300 K 聚乙烯分子鍊熱傳導率對長度關係圖

4.3.6 聚乙烯分子鍊熱傳導率模擬結果

上一節探討了熱傳導率在定溫下之尺寸效應，本節將進一步探討熱傳導率受長度及溫度之影響。聚乙烯分子鍊熱傳導率在不同溫度下隨長度變化之情形如圖 4.13 所示。圖中紅色圓圈為波茲曼傳輸方程式計算結果(式(3.1))，黑色空心方框為非平衡式分子動力學法計算結果(式(2.10))。由此圖可發現在每個溫度下熱傳導率皆隨長度增加而上升，且隨長度繼續增加熱傳導率將收斂至定值。此外，當溫度低於 200 K 時，兩種方法所得之熱傳導率計算結果有很大的差異，此原因為在低溫下熱傳導率中之比熱項之量子效應較明顯，此造成直接利用非平衡式分子動力學法計算熱傳導率會高估其值，故利用波茲曼傳輸方程式所得之熱傳導率較為正確。由圖 4.13 之結果利用外插法可得在各溫度下無窮長聚乙烯分子鍊之熱傳導率。

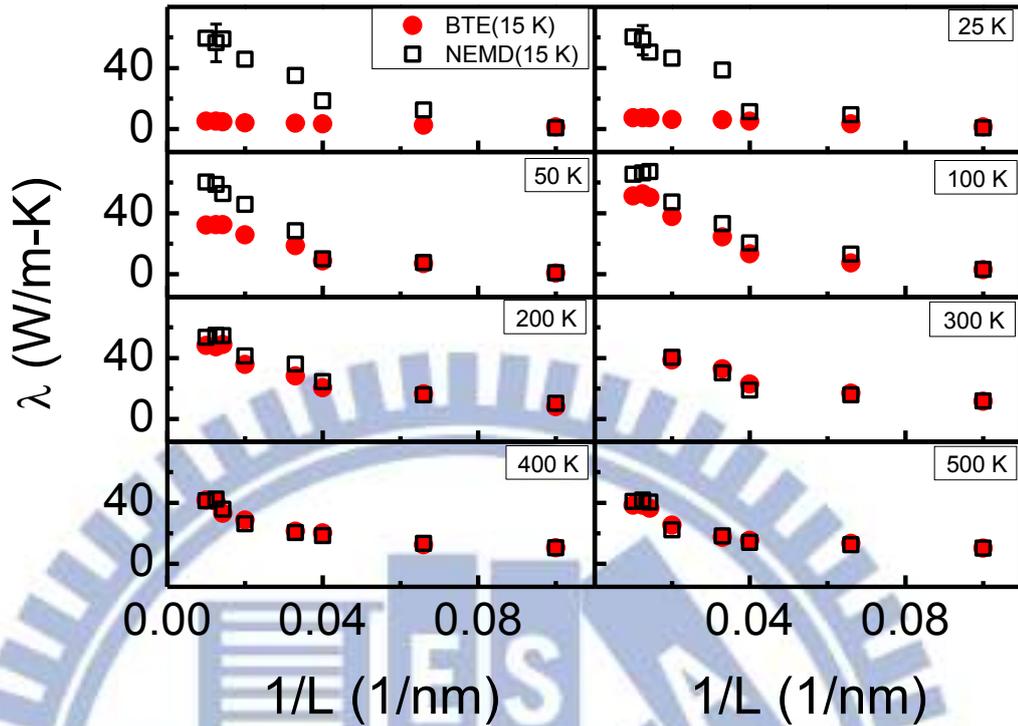


圖 4.13 聚乙烯分子鍊熱傳導率對長度關係圖

圖 4.14 比較無窮長聚乙烯分子鍊之熱傳導率與 10 nm 長聚乙烯分子鍊之熱傳導率隨溫度變化情形。圖中空心符號為應用非平衡分子動力學法所得之熱傳導率(式(2.10))，而實心符號為應用波茲曼傳輸方程所得之結果(式(3.1))，而藍色方形與黑色圓形分別代表該溫度下聚乙烯分子鍊長度為 10 nm 長與無窮長之熱傳導率結果。對 10 nm 長聚乙烯分子鍊而言，上述兩種方法所得結果相吻合:熱傳導率隨溫度上升而上升，到達溫度為 200 K 之後，熱傳導率不大隨溫度變化。而對無窮長聚乙烯分子鍊而言，利用波茲曼傳輸方程式所得之熱傳導率隨溫度上升而上升，在溫度為 100 K 之後熱傳導率隨溫度上升略有下降，而利用非平衡式分子動力學法計算所得之熱傳導率受溫度影響較不明顯，但在

溫度為 100 K 時，有較波茲曼傳輸方程式所得較高的熱傳導率，此值約 65 W/m-K。此外，相較於長度為 10 nm 長之聚乙烯分子鍊，無窮長聚乙烯分子鍊熱傳導率皆較高。且由無窮長聚乙烯分子鍊之熱傳導率計算結果可發現，在低溫下利用非平衡式分子動力學法之熱傳導率計算結果高於利用波茲曼傳輸方程式之熱傳導率計算結果。

首先，無窮長聚乙烯分子鍊之熱傳導率由於聲子平均自由徑不受分子鍊長度影響，故其熱傳導率高於 10 nm 長聚乙烯分子鍊之熱傳導率。此外，對無窮長聚乙烯分子鍊而言，利用波茲曼傳輸方程式所得之熱傳導率在低溫時熱傳導率隨溫度上升乃因為量子效應之影響，其值在溫度為 100 K 之後，由於聲子與聲子間的作用較不明顯，故熱傳導率僅出現些許下降。而利用非平衡式分子動力學法因假設所有聲子模式被激發，故熱傳導率隨溫度變化的情形並不明顯。由上述兩種方法之比較可得到非平衡式分子動力學法在低溫範圍並不適用。

對 10 nm 長聚乙烯分子鍊而言，利用非平衡式分子動力學法與波茲曼傳輸方程式計算之熱傳導率相吻合。此原因為在此長度下，非平衡式分子動力學法聲子平均自由徑受限於此熱區與冷區之間的距離，導致低溫下高估的比熱與被壓縮的聲子平均自由徑互相抵消，造成非平衡式分子動力學法與波茲曼傳輸方程式計算熱傳導率結果在低溫下仍接近。在高溫時因量子效應影響不顯著且聲子平均自由徑隨溫度減小，故兩種方法所得之熱傳導率相接近。由此可知，

利用非平衡式分子動力學法計算熱傳導率除了有溫度範圍的限制以避免量子效應之影響，尚需考慮熱區與冷區的距離限制聲子平均自由徑的最大長度。

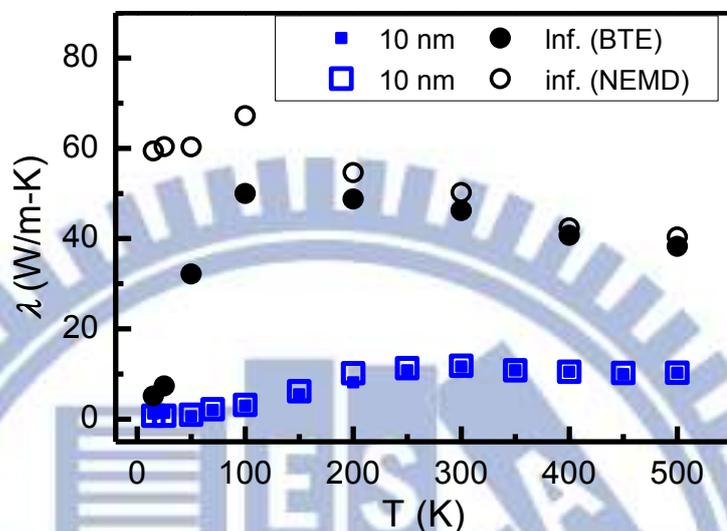


圖 4.14 長度 10 nm 與無窮長聚乙烯分子鍊熱傳導率對溫度關係圖

聚乙烯分子鍊之熱傳導率隨長度及溫度變化之情形如圖 4.15 所示。圖中空心、實心分別為採用非平衡式分子動力學法、波茲曼傳輸方程式兩種計算方法所得之結果。而藍色、綠色、紅色、黑色標誌分別代表聚乙烯分子鍊長度為 10 nm、25 nm、50 nm 及無窮長之熱傳導率結果，而實線交叉標記為 Poulaert 等人的實驗值[5]。由此圖可發現非平衡式分子動力學法計算熱傳導率結果隨溫度變化趨勢並不明顯，並在高溫下所得之熱傳導率有稍微下降的趨勢。而波茲曼傳輸方程式計算之熱傳導率隨溫度上升而上升，在高溫時熱傳導率稍微下降。而在各溫度下，熱傳導率隨長度增加而增加並趨近至一定值，此定值為無窮長聚乙烯分子鍊之熱傳導率。其中，非平衡式分子動力學法所得之熱傳導率

隨溫度變化趨勢並不明顯乃因為此方法在所有溫度下假設所有聲子皆被完全激發，故熱傳導率對溫度相關性極低，而在高溫下熱傳導率稍微隨溫度下降之原因為聲子與聲子間的作用較劇烈，使聲子平均自由徑縮短，造成此熱傳導率稍微下降。而以波茲曼傳輸方程式所得之熱傳導率隨溫度變化較明顯，其原因為被聲子被激發的數目隨著溫度上升而增加，故造成熱傳導率隨溫度上升，而在高溫時熱傳導率隨溫度下降原因為在高溫下聲子與聲子間的作用更加劇烈，使聲子平均自由徑縮短，造成熱傳導率下降。而熱傳導率隨長度增加接著趨近至定值之原因為熱傳導率受鍊長限制，故在短鍊時聲子平均自由徑被壓縮，使所得之熱傳導率較低，當長度逐漸增長時熱傳導率亦逐漸上升，且當聲子平均自由徑不再受聚乙烯分子鍊長度所限制時，其熱傳導率將趨近一定值，此值即代表無窮長聚乙烯分子鍊之熱傳導率。

由圖 4.15 亦可得知本研究利用波茲曼傳輸方程式所計算之無窮長聚乙烯分子鍊之熱傳導率與低溫下之實驗值相當吻合，故此方法能計算低溫下的熱傳導率。而在低溫下非平衡式分子動力學法受量子效應影響，故所得之熱傳導率會高於實驗值，由此可知利用非平衡分子動力學法需要注意溫度範圍的限制。

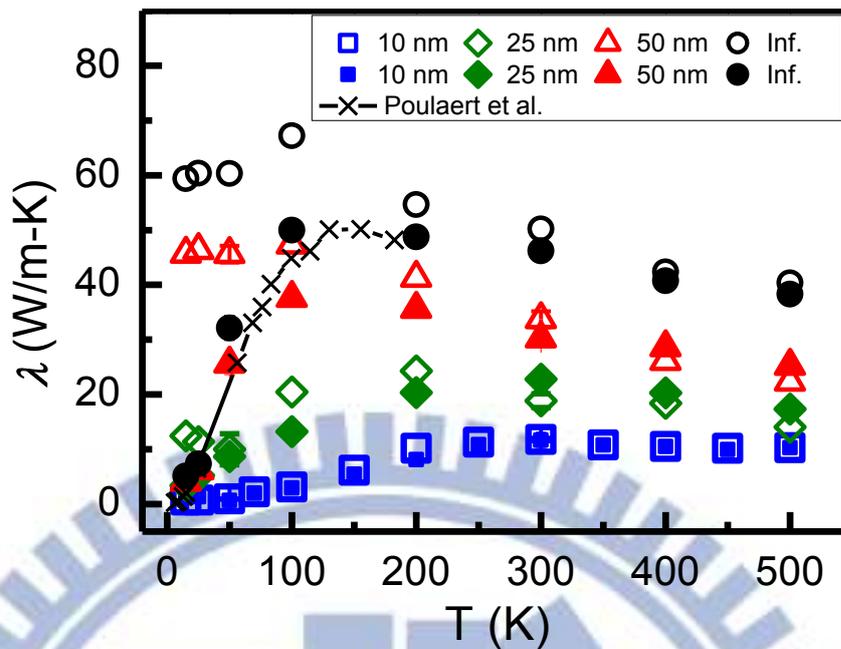


圖 4.15 聚乙炔分子鍊熱傳導率對溫度關係圖

4.4 摘要

計算結果顯示在溫度為 300 K 下，聚乙炔分子鍊熱傳導率高達 45 W/m-K，相較於塊材聚乙炔熱傳導率為 0.3~0.5 W/m-K，約提升了 100 倍。此提升的主要原因為聚乙炔分子鍊之聲子平均自由徑與聲子群速度分別較塊材增加約 20 倍及 5 倍(見表二)。本研究利用聲子模型釐清了聚乙炔分子鍊熱傳導機制。以波茲曼傳輸方程式搭配分子動力學模擬相較非平衡式分子動力學法可適用於低溫之熱傳研究，並釐清相關之熱傳增強機制範圍。

表二 聚乙烯分子鍊與塊材聚乙烯於室溫下熱傳性質之比較

	單根聚乙烯 分子鍊	塊材聚乙烯
密度 (kg/m^3)	1120	968
比熱 (J/kg-K)	1781	2204
聲子群速度 (m/s)	4000	850
平均自由徑 (nm)	~20	~1
熱傳導率 (W/m-K)	45	0.3~0.5

第五章、結論與未來工作

5.1 結論

本研究利用分子動力學模擬探討聚乙烯分子鍊之熱傳機制。本研究分別以平衡式分子動力學法、非平衡式分子動力學法與波茲曼傳輸方程式計算聚乙烯分子鍊之熱傳導率。由於此一維分子鍊存在著非線性的振盪模式故以平衡式分子動力學法無法得到收斂的結果。此外，非平衡式分子動力學法由於採用古典統計方法，所以在低溫下高估聚乙烯分子鍊之熱傳導率。而波茲曼傳輸方程式由於採用玻色-愛因斯坦分佈描述聲子，因此在低溫時所計算之結果與實驗量測相吻合。由此可知，在低溫下波茲曼傳輸方程式亦適用於計算材料之熱傳導率。

結果顯示聚乙烯分子鍊之熱傳導率隨著溫度增加到達一峰值後而逐漸下降。造成熱傳導率隨溫度上升之原因為聲子被激發的模式隨著溫度上升而增加。而在高溫範圍時，由於聲子與聲子之間的作用較明顯，故造成熱傳導率隨溫度稍微下降。

此外，聚乙烯分子鍊熱傳導率隨長度增加而上升且收斂至一定值。此乃因較短的分分子鍊其鍊長限制了聲子平均自由徑，故熱傳導率隨著分子鍊

長度增加而增加。當分子鍊的長度長於聲子平均自由徑時，熱傳導率將不再受分子鍊長度影響。

本研究得到聚乙烯分子鍊在溫度為 300 K 時之熱傳導率高達 45 W/m-K，此值相較於塊材聚乙烯熱傳導率(0.3~0.5 W/m-K)，約提升了 100 倍。此熱傳增強的原因為聲子在聚乙烯分子鍊有較大速度與較長的平均自由徑。聚乙烯分子鍊的聲子平均自由徑與聲子群速較塊材分別提高了 20 倍與 5 倍。此高熱傳導率聚合物有相當廣的應用層面，其可應用於微電子元件散熱、微元件封裝與可撓曲電子產品等。

5.2 未來工作

近年有研究發現，奈米纖維表面之粗糙度和缺陷會導致熱傳導率大幅下降 [38-41]，但是缺陷影響熱傳導的機制則尚未完全明瞭。本研究未來工作將繼續探討分子鍊中存在的缺陷對其熱傳導率之影響，其系統示意圖如圖 5.1 所示，圖中淡粉色標示為缺陷。此研究可幫助了解缺陷對聲子傳遞的影響，且在實際應用上應有很大的幫助。

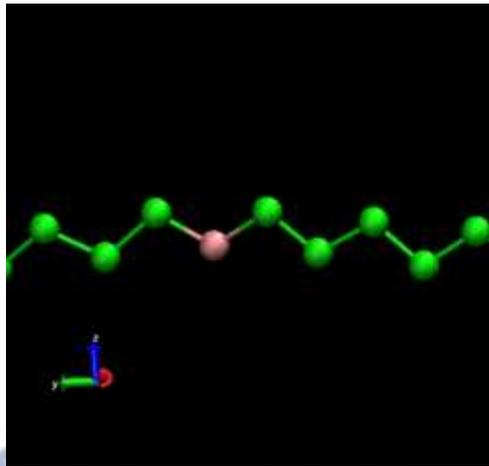


圖 5.1 聚乙烯分子鍊內含缺陷示意圖

最近亦有研究指出當矽奈米線包覆著厚度約幾奈米的鍺金屬，形成之矽鍺殼層奈米線(Si/Ge core-shell nanowire)(見圖 5.2)，將使矽奈米線熱傳導率大幅下降約 75 % 左右[42]。推測其下降原因為矽與鍺的交界面會使聲子產生散射，故造成熱傳導率下降，但詳細的機制則尚未被完全明瞭。本研究將利用分子動力學模擬結合波茲曼傳輸方程式，去探討此殼層奈米線之熱傳，所得結果將有助於釐清殼層奈米線之熱傳機制。

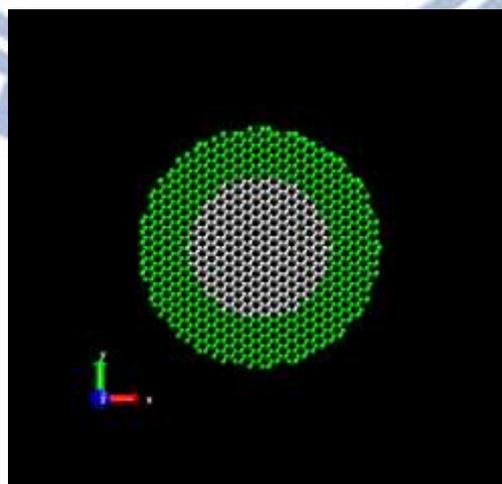


圖 5.2 殼層奈米線示意圖

第六章、參考文獻

[1] L.H. Sperling, Introduction to Physical Polymer Science, Wiley-Interscience, 2006.

[2] S. Sheng, H. Asegun, T. Jonathan, Z. Ruiting, C. Gang, Polyethylene nanofibres with very high thermal conductivities, nature nanotechnology, 5 (2010) 251-255.

[3] A.G. Gibson, Thermal Conductivity of Ultrahigh-Modulus Polyethylene, Polymer Letters Edition, 15 (1977) 183-192.

[4] A.J. Pennings, Bundle-Like Nucleation and longitudinal Growth of Fibrillar Polymer Crystals from Flowing Solution, Journal of Polymer Science : Polymer Symposia, 59(1) (1977) 55-86.

[5] B. Poulaert, J.C. Chielens, C. Vandenhende, J.P. Lssi, R. Legras, Thermal conductivity of highly oriented polyethylene fibres Polymer communications 31 (1990) 148-151.

[6] A. Henry, G. Chen, High Thermal Conductivity of Single Polyethylene Chains Using Molecular Dynamics Simulations, Physical Review Letters, 101(23) (2008).

[7] A. Henry, G. Chen, Anomalous heat conduction in polyethylene chains: Theory and molecular dynamics simulations, Physical Review B, 79(14) (2009).

[8] A. Henry, G. Chen, S.J. Plimpton, A. Thompson, 1D-to-3D transition of phonon heat conduction in polyethylene using molecular dynamics simulations, Physical Review B, 82(14) (2010).

[9] T. Luo, K. Esfarjani, J. Shiomi, A. Henry, G. Chen, Molecular dynamics simulation of thermal energy transport in polydimethylsiloxane, Journal of Applied Physics, 109(7) (2011) 074321.

[10] T. Zhang, T. Luo, Morphology-influenced thermal conductivity of polyethylene single chains and crystalline fibers, Journal of Applied Physics, 112(9) (2012) 094304.

[11] J. Liu, R. Yang, Length-dependent thermal conductivity of single extended polymer chains, Physical Review B, 86(10) (2012).

[12] S.G. Volz, G. Chen, Molecular dynamics simulation of thermal conductivity of silicon nanowires, Applied Physics Letters, 75(14) (1999) 2056.

[13] N. Mingo, Calculation of Si nanowire thermal conductivity using complete phonon dispersion relations, Physical Review B, 68(11) (2003).

- [14] J.A. Pascual-Gutiérrez, J.Y. Murthy, R. Viskanta, Thermal conductivity and phonon transport properties of silicon using perturbation theory and the environment-dependent interatomic potential, *Journal of Applied Physics*, 106(6) (2009) 063532.
- [15] C. Gang, Thermal conductivity and ballistic-phonon transport in the cross-plane direction of superlattices, *Physical Review B*, 57 (1998) 14958-14973.
- [16] J. Turney, E. Landry, A. McGaughey, C. Amon, Predicting phonon properties and thermal conductivity from anharmonic lattice dynamics calculations and molecular dynamics simulations, *Physical Review B*, 79(6) (2009).
- [17] S. Plimpton, Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics, *Journal of Computational Physics*, 117 (1995) 1-19.
- [18] J.G. Kirkwood, The Skeletal Modes of Vibration of Long Chain Molecules, *The Journal of Chemical Physics*, 7(7) (1939) 506.
- [19] D. Hossain, M.A. Tschopp, D.K. Ward, J.L. Bouvard, P. Wang, M.F. Horstemeyer, Molecular dynamics simulations of deformation mechanisms of amorphous polyethylene, *Polymer*, 51(25) (2010) 6071-6083.
- [20] S.L. Mayo, B.D. Olafson, W.A. Goddard III, DREIDING: A Generic Force Field for Molecular Simulations, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 8897-8909.
- [21] J.E. Jones, On the Determination of Molecular Fields., *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, London, 1924.
- [22] C. Braga, K.P. Travis, A configurational temperature Nose-Hoover thermostat, *J Chem Phys*, 123(13) (2005) 134101.
- [23] P.F. Batcho, T. Schlick, Special stability advantages of position-Verlet over velocity-Verlet in multiple-time step integration, *The Journal of Chemical Physics*, 115(9) (2001) 4019.
- [24] R.L. Andrew, *Molecular modeling principles and applications*, second ed., Prentice Hall, 2001.
- [25] P. FLUBACHER, A.J. LEADBETTER, J.A. MORRISON, A Low Temperature Adiabatic Calorimeter for Condensed Substances. *Thermodynamic Properties of Argon*, *Proc. Phys. Soc.*, (1961).
- [26] J. Hansen, I. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Academic Press, London, 1986.
- [27] F. Muller-Plathe, Reversing the perturbation in nonequilibrium molecular dynamics: An easy way to calculate the shear viscosity of fluids, *Physical Review E*, 59 (1999) 4894-4898.

- [28] T.D. Martin, Introduction to lattice dynamics, Cambridge university press, 1993.
- [29] A. Henry, C. Gang, Spectral Phonon Transport Properties of Silicon Based on Molecular Dynamics Simulations and Lattice Dynamics, Journal of Computational and Theoretical Nanoscience, 5 (2008) 1-12.
- [30] D. Evans, Response theory as a free-energy extremum, Physical Review A, 32(5) (1985) 2923-2925.
- [31] A.V. Savin, L.I. Manevich, Topological Solitons in Crystalline Polyethylene, polymer science series A, 40 (1997) 448-458.
- [32] P.V. N., V.D.V. E., B. M., Elastic properties of single-walled carbon nanotubes, Physical Review B, 61 (2000) 3078-3084.
- [33] R.W. Warfield, M.C. Petree, Thermodynamic properties of polyethylene, Die Makromolekulare Chemie 51(1) (1961) 113-122.
- [34] A.J. McNamara, B.J. Lee, Z.M. Zhang, Quantum Size Effect on the Lattice Specific Heat of Nanostructures, Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering, 14(1) (2010) 1-20.
- [35] I.H. Tavman, Thermal and Mechanical Properties of Aluminum Powder-Filled High-Density Polyethylene Composites Journal of Applied Polymer Science, 62 2161-2167.
- [36] D. Singh, J.Y. Murthy, T.S. Fisher, On the accuracy of classical and long wavelength approximations for phonon transport in graphene, Journal of Applied Physics, 110(11) (2011) 113510.
- [37] U. GAUR, B. NUNDERLICH, The Glass Transition Temperature of Polyethylene Macromolecules, 13 (1980) 445-446.
- [38] P. Martin, Z. Aksamija, E. Pop, U. Ravaioli, Impact of Phonon-Surface Roughness Scattering on Thermal Conductivity of Thin Si Nanowires, Physical Review Letters, 102(12) (2009).
- [39] M.W. Ahn, K.S. Park, J.H. Heo, J.G. Park, D.W. Kim, K.J. Choi, J.H. Lee, S.H. Hong, Gas sensing properties of defect-controlled ZnO-nanowire gas sensor, Applied Physics Letters, 93(26) (2008) 263103.
- [40] G.S. Snider, R.S. Williams, Nano/CMOS architectures using a field-programmable nanowire interconnect, Nanotechnology, 18(3) (2007) 035204.
- [41] A.L. Moore, S.K. Saha, R.S. Prasher, L. Shi, Phonon backscattering and thermal conductivity suppression in sawtooth nanowires, Applied Physics Letters, 93(8) (2008) 083112.

[42] M. Hu, K.P. Giapis, J.V. Goicochea, X. Zhang, D. Poulikakos, Significant reduction of thermal conductivity in Si/Ge core-shell nanowires, Nano letters, 11(2) (2011) 618-623.

