

嵌段共聚物受限于接枝混合刷板间的相行为

范文亮 孙敏娜 张进军 潘俊星 郭宇琦 李颖 李春蓉 王宝凤

Self-assembly diblock copolymers confined between mixed brush-grafted surfaces

Fan Wen-Liang Sun Min-Na Zhang Jin-Jun Pan Jun-Xing Guo Yu-Qi Li Ying Li Chun-Rong
Wang Bao-Feng

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 65, 226401 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.226401

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.226401>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I22>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

软物质主要理论综述

[A summary of soft matter theories](#)

物理学报.2016, 65(18): 186102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.186102>

小体积比两相分离早期过程的三维格子气模型研究

[Study on early stage of phase-separation process with low volume ratio using lattice gas model in three dimensions](#)

物理学报.2013, 62(15): 156401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.156401>

$Zn_{1-x}Mn_xO$ 纳米薄膜磁有序性的 Monte Carlo 模拟

[Monte Carlo simulation on the property of ferromagnetic order of \$Zn_{1-x}Mn_xO\$ Nanofilms](#)

物理学报.2011, 60(3): 036401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.036401>

再结晶和外力场下第二相析出的相场法模拟

[Phase field simulation on recrystallization and secondary phase precipitation under strain field](#)

物理学报.2009, 58(13): 161-S168 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.58.161>

嵌段共聚物受限于接枝混合刷板间的相行为*

范文亮³⁾ 孙敏娜^{1)2)†} 张进军^{1)‡} 潘俊星¹⁾ 郭宇琦¹⁾
李颖¹⁾ 李春蓉¹⁾ 王宝凤¹⁾

1) (山西师范大学化学与材料科学学院, 临汾 041004)

2) (山西师范大学现代文理学院, 临汾 041004)

3) (山西师范大学物理与信息工程学院, 临汾 041004)

(2016年5月12日收到; 2016年8月23日收到修改稿)

采用自洽场理论研究了 AB 两嵌段共聚物受限于交替接枝两种不同性质的聚合物刷平行板间的相行为。考虑了嵌段共聚物对称性、聚合物刷接枝周期、聚合物刷体积分数、平板间距以及 AB 嵌段间的相互作用参数对体系相形貌的影响, 获得了四角柱状与六角柱状的交替相、四角柱状与八角柱状的交替相、平行的斜层状相以及弯层状相等结构; 同时发现, 接枝周期性混合刷有利于减少体系无序相的产生, 并且较小周期的聚合物刷体系有利于六角柱状相的形成; 在一定条件下, 通过调节聚合物刷体积分数能够实现由水平层状到垂直层状的转变, 这对纳米平板制造具有重要的意义; 随着平板间距的减小, 也获得了从水平层状到垂直层状的转变。本文所提出的调控共聚物结构的新方法以及获得的新颖结构, 可对新型功能材料的设计提供一定的指导。

关键词: 混合刷, 两嵌段共聚物, 受限, 自洽场理论

PACS: 64.75.Yz, 64.75.Gh, 64.70.Km, 64.60.De

DOI: 10.7498/aps.65.226401

1 引言

嵌段共聚物相分离可以形成许多有序的纳米级结构, 因此嵌段共聚物不论在理论还是实验上都受到了广泛的关注^[1-4]。嵌段共聚物自组装成的有序微相结构, 在光子晶体制备、生物医学、功能纳米材料等方面^[5-8]都有广泛的应用前景。由于外界环境的影响, 共聚物自组装成的微相结构会出现各种各样的缺陷^[9-12], Li 和 Müller^[9]系统地研究了条纹图案、六角图案以及三维本体相中存在的形貌缺陷, 这些缺陷大大降低了纳米材料的性能。人们发现, 通过调控嵌段共聚物受限环境的特性^[13-28], 可以有效地降低缺陷并获得在本体中无法形成的新颖结构。

对受限表面做化学修饰^[29-34], 如在基板上接

枝均聚物, 形成“聚合物刷”, 可以改变表面性质, 如黏性、浸润性、润滑性等, 从而达到降低缺陷的效果, 这一方法简单易行且行之有效。在平板上接枝聚合物刷最为常见^[35-40]。2005年, Ren 等^[35]研究了不对称两嵌段共聚物受限在两个平行的聚合物刷板中的自组装, 当聚合物刷接枝密度改变时, AB 两嵌段共聚物的相形貌发生了层状与柱状的交替转变; 2011年, Wang 等^[38]研究了受限于硬板和接枝聚合物刷板间的 ABC 三嵌段共聚物的相转变情况, 发现在这种不对称受限下, 会出现穿孔层状和层状的结合相、柱状和层状的结合相等新颖结构, 并揭示了接枝密度和薄膜厚度之间的本质联系。2014年, Jiang 等^[39]研究了受限于聚合物刷平板间的 ABC 三嵌段共聚物的相形貌, 获得了表面处有六角密排孔的平行层状, 界面处有柱状的垂直

* 山西省自然科学基金(批准号: 2015011004)和山西省高等学校科技创新项目资助的课题。

† 通信作者. E-mail: sunminna331@163.com

‡ 通信作者. E-mail: zhangjinjun@sxnu.edu.cn

层状相以及环状的垂直六角密排柱状相等新颖结构. 除了在上平板上接枝聚合物刷, 还可以在曲面基板以及不规则受限表面接枝聚合物刷^[41-44]. 在理论计算方面, 李明和诸跃进^[41]在2008年对受限圆柱软孔内的两嵌段共聚物自组装做了研究, 发现圆孔直径一定时, 嵌段比和聚合物刷的体积分数是调控嵌段共聚物相形貌的主要因素, 聚合物刷的弹性熵也起着重要作用; 2015年, Li等^[42]研究了在不规则几何形状的软受限情况下相形貌随凹槽的宽和高变化的规律, 获得了一系列有序结构, 如三角柱状、四角柱状等. 实验上, Lee等^[44]研究了嵌段共聚物在接枝聚合物刷的半球形腔内的形貌转变, 获得的实验结果与理论模拟相一致. 这些研究成果对新型功能材料的制备提供了理论指导.

以上研究主要集中于接枝同一性质的聚合物刷, 而且对接枝混合物刷的研究仅局限于刷子本身结构的转变^[45,46], 并未研究混合刷对嵌段共聚物体系的影响. 由于混合刷结构的特殊性, 会对嵌段共聚物相形貌产生奇特的影响, 因此本文采用自洽场理论(SCFT), 研究了AB两嵌段共聚物受限在交替接枝两种不同性质的聚合物刷平板间的相行为, 研究结果对新型功能材料的制备具有一定的指导意义.

2 模型和方法

将两个平行板水平放置在 X - Y 平面上, 平行板之间的间距为 L_Z , 分别在 $Z = 0$ 和 $Z = L_Z$ 的位置. 我们假设在 Y 方向上保持平移不变性, 因此计算可以简化到 X - Z 平面上. 在平行板上交替接枝两种不同性质的均聚物链, 性质分别与嵌段A和嵌段B相同, 分别有 n_{brA} 和 n_{brB} 条, 均聚物的聚合度为 N_p . 将 n_{co} 条两嵌段共聚物受限在平板间, 每条链的聚合度为 N , A组分所占的比例为 f_A , 这里我们取 $N_p = N$. 聚合物链都是柔性的, R_G 为理想高斯链的回旋半径, 文中将 R_G 作为空间长度的单位, $R_G = \sqrt{Na^2/6}$, 每条链都具有相同的链统计长度 a , 系统的总体积为 V .

体系的自由能 F (单位为 $k_B T$)可表示为^[47]

$$F = -\phi_{\text{brA}} \ln \left(\frac{Q_{\text{brA}}}{V\phi_{\text{brA}}} \right) - \phi_{\text{brB}} \ln \left(\frac{Q_{\text{brB}}}{V\phi_{\text{brB}}} \right) - \phi_{\text{co}} \ln \left(\frac{Q_{\text{co}}}{V\phi_{\text{co}}} \right)$$

$$+ \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} [\chi_{\text{AB}} N \Psi_A(\mathbf{r}) \Psi_B(\mathbf{r}) - w_{\text{brA}}(\mathbf{r}) \varphi_{\text{brA}}(\mathbf{r}) - w_{\text{brB}}(\mathbf{r}) \varphi_{\text{brB}}(\mathbf{r}) - w_A(\mathbf{r}) \varphi_A(\mathbf{r}) - w_B(\mathbf{r}) \varphi_B(\mathbf{r}) - \xi(\mathbf{r}) [1 - \varphi_{\text{brA}}(\mathbf{r}) - \varphi_{\text{brB}}(\mathbf{r}) - \varphi_A(\mathbf{r}) - \varphi_B(\mathbf{r})]], \quad (1)$$

这里 χ_{AB} 是A, B组分间的Flory-Huggins相互作用参数; k_B 表示玻尔兹曼常数; T 表示温度; $\varphi_{\text{brA}}(\mathbf{r})$, $\varphi_{\text{brB}}(\mathbf{r})$ 分别为A性质和B性质的接枝链的局域体积分数; ϕ_{brA} , ϕ_{brB} 分别为A性质和B性质的接枝链所占系统的体积分数; $\varphi_A(\mathbf{r})$ 和 $\varphi_B(\mathbf{r})$ 分别代表嵌段A和嵌段B的局域体积分数; ϕ_{co} 是嵌段共聚物所占系统的体积分数; $\Psi_A(\mathbf{r})$ 表示A性质的接枝链与嵌段A的局域体积分数之和, 即 $\Psi_A(\mathbf{r}) = \varphi_{\text{brA}}(\mathbf{r}) + \varphi_A(\mathbf{r})$; $\Psi_B(\mathbf{r})$ 表示B性质的接枝链与嵌段B的局域体积分数之和, 即 $\Psi_B(\mathbf{r}) = \varphi_{\text{brB}}(\mathbf{r}) + \varphi_B(\mathbf{r})$; $\xi(\mathbf{r})$ 是保证体系不可压缩的拉格朗日乘子; $w_{\text{brA}}(\mathbf{r})$, $w_{\text{brB}}(\mathbf{r})$, $w_A(\mathbf{r})$, $w_B(\mathbf{r})$ 分别是体系中各组分所受到的场.

嵌段共聚物以及接枝链的单链配分函数是:

$$Q_{\text{co}} = \int d\mathbf{r} q_{\text{k}}(\mathbf{r}, s) q_{\text{k}}^+(\mathbf{r}, s), \quad (2)$$

$$Q_{\text{brA}} = \int d\mathbf{r} q_{\text{brA}}(\mathbf{r}, s) q_{\text{brA}}^+(\mathbf{r}, s), \quad (3)$$

$$Q_{\text{brB}} = \int d\mathbf{r} q_{\text{brB}}(\mathbf{r}, s) q_{\text{brB}}^+(\mathbf{r}, s). \quad (4)$$

聚合物链段的端点概率分布函数 $q_i(\mathbf{r}, s)$ 表示当高分子链一端自由, 然后沿着链的这一端走了长度 s 时, 在空间位置 \mathbf{r} 处找到链段 s 的概率. 利用柔软的高斯链模型来描述单链的统计量, 函数 $q_i(\mathbf{r}, s)$ 满足扩散方程:

$$\frac{\partial q_i(\mathbf{r}, s)}{\partial s} = \nabla^2 q_i(\mathbf{r}, s) - w(\mathbf{r}) q_i(\mathbf{r}, s). \quad (5)$$

对于AB嵌段共聚物, 当 $0 < s < f_A$ 时, $w(\mathbf{r})$ 是 $w_A(\mathbf{r})$; 当 $f_A < s < 1$ 时, $w(\mathbf{r})$ 是 $w_B(\mathbf{r})$; 对于接枝链, $w(\mathbf{r})$ 是 $w_{\text{brA}}(\mathbf{r})$ 和 $w_{\text{brB}}(\mathbf{r})$. 类似地, $q_i^+(\mathbf{r}, s)$ 可以看作是高分子的另一自由端, 从固定端走 s 步, 在位置 \mathbf{r} 处找到链段 s 的几率, 它也满足上述方程, 只不过是右边乘以 -1 . 对于接枝链的链端分布几率函数的初值设为: $q_{\text{brA}}(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ (当 $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i$ 时, $\delta = 1$, 否则 $\delta = 0$), $q_{\text{brA}}^+(\mathbf{r}, 1) = 1$, $q_{\text{brB}}(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$, $q_{\text{brB}}^+(\mathbf{r}, 1) = 1$, \mathbf{r}_i , \mathbf{r}_j 分别代表基板上A刷和B刷的位置, 对于AB两嵌段共

聚物来说, 基于聚合物的拓扑结构满足初始条件: $q_k(\mathbf{r}, 0) = 1.0$, $q_k^+(\mathbf{r}, 1) = 1.0$. 而且, 聚合物链的轨迹只允许在 $0 \leq Z \leq L_Z$ 之间. 将自由能方程分别对每个组分的浓度和平均场求极值, 得到下列方程:

$$w_A(\mathbf{r}) = \chi_{AB} N \Psi_B(\mathbf{r}) + \xi(\mathbf{r}), \quad (6)$$

$$w_B(\mathbf{r}) = \chi_{AB} N \Psi_A(\mathbf{r}) + \xi(\mathbf{r}), \quad (7)$$

$$w_{brA}(\mathbf{r}) = \chi_{AB} N \Psi_B(\mathbf{r}) + \xi(\mathbf{r}), \quad (8)$$

$$w_{brB}(\mathbf{r}) = \chi_{AB} N \Psi_A(\mathbf{r}) + \xi(\mathbf{r}), \quad (9)$$

$$\varphi_A(\mathbf{r}) = \frac{\phi_{co} V}{Q_{co}} \int_0^{f_A} ds q_k(\mathbf{r}, s) q_k^+(\mathbf{r}, s), \quad (10)$$

$$\varphi_B(\mathbf{r}) = \frac{\phi_{co} V}{Q_{co}} \int_{f_A}^1 ds q_k(\mathbf{r}, s) q_k^+(\mathbf{r}, s), \quad (11)$$

$$\varphi_{brA}(\mathbf{r}) = \frac{\phi_{brA} V}{Q_{brA}} \int_0^1 ds q_{brA}(\mathbf{r}, s) q_{brA}^+(\mathbf{r}, s), \quad (12)$$

$$\varphi_{brB}(\mathbf{r}) = \frac{\phi_{brB} V}{Q_{brB}} \int_0^1 ds q_{brB}(\mathbf{r}, s) q_{brB}^+(\mathbf{r}, s), \quad (13)$$

$$\varphi_A(\mathbf{r}) + \varphi_B(\mathbf{r}) + \varphi_{brA}(\mathbf{r}) + \varphi_{brB}(\mathbf{r}) = 1. \quad (14)$$

我们采用 Drolet 和 Fredrickson 提出的实空间组合筛选法^[47,48] 求解方程(2)—(14), 整个体系在晶格为 120×60 的格子中计算, $N = 100$, 将体系自由能最低时的相作为最后的热力学平衡态结构. 设定相同性质的刷子间距为一个聚合物刷接枝周期 D_0 . 图1为模型示意图, L_Z 为两板的间距, D_0 为聚合物刷接枝周期.

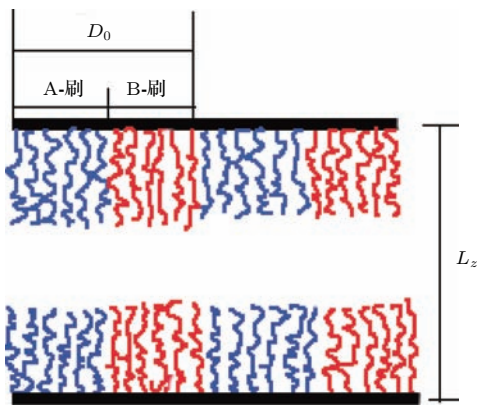


图1 (网刊彩色) 周期性混合刷示意图, L_Z 为两板的间距, D_0 为聚合物刷接枝周期

Fig. 1. (color online) Schematic of the mixed brush. L_Z is the distance between two surfaces, D_0 is the grafted period of the mixed brushes.

3 结果与分析

3.1 嵌段共聚物的对称性对体系畴形貌的影响

首先, 我们研究了聚合物刷接枝周期 $D_0 = 4.9R_G$, 聚合物刷体积分数 $\phi_{br} = 0.2$, 相互作用参数 $\chi_{AB} N = 20$, 平板间距 $L_Z = 14.7R_G$ 时, A 嵌段的体积分数 f_A 对体系相形貌的影响.

从图2可以看出, 随着 f_A 的增大, 体系相形貌发生了从柱状到水平层状到弯层状再到水平层状最后到柱状转变. 当 $f_A = 0.3$ 时, A 嵌段形成了六角排列的柱状相, 并且有少量的 A 嵌段在 A-刷的表面形成了“齿状”结构, 如图2(a)所示. 这是因为: 嵌段共聚物极不对称, 受界面能的影响, 体系倾向于形成界面曲率较高的结构, 因此 A 嵌段在 B 畴中形成了柱状结构; 受周期性聚合物刷的影响, 柱状结构有了固定的水平周期, 并且柱状水平周期等于聚合物刷接枝周期; 同时, 由于聚合物刷的选择浸润性, 所以会有少量的 A、B 组分聚集在 A-刷和 B-刷的表面来降低体系的表面能, 并且少量嵌段共聚物会浸入刷的表面, 从而形成了“齿状”相. 当 $f_A = 0.45$ 时, 出现了层状相, 同时发现, A 的层状相在靠近刷子的一侧呈波浪状, 而在内侧呈水平状, 如图2(b)所示. 这是因为刷子周期性以及选择浸润性, 使得靠近刷子的一侧出现凹凸起伏, 形成“波浪状”, 而远离刷子的一侧, 聚合物刷影响较弱, 同时为了减小 A/B 间的界面能, 所以形成了水平的层状. 当 $f_A = 0.5$ 时, 受界面能的影响, 体系形成了有趣的弯层状结构, 如图2(c)所示. 当 $f_A = 0.55$ 时, 由于刷子的浸润作用, 一部分嵌段 A 聚集在刷子表面, 形成波浪状, 剩余的嵌段 A 在中间形成了层状相, 由于刷子对中间的 A 组分影响较弱, 界面能占主导, 所以层状相十分有序, 如图2(d)所示. 当 $f_A = 0.7$ 时, 形成了 B 的六角柱状相, 如图2(e)所示, 由于嵌段共聚物的对称性, 此时结构与 $f_A = 0.3$ 时相似. 值得注意的是, 由于 A、B 性质的刷周期性地出现以及选择性浸润的原因, 柱状结构有了固定的水平周期, 并且柱状水平周期等于聚合物刷接枝周期. 利用这一特性, 我们可以在适当的条件下来控制柱状周期.

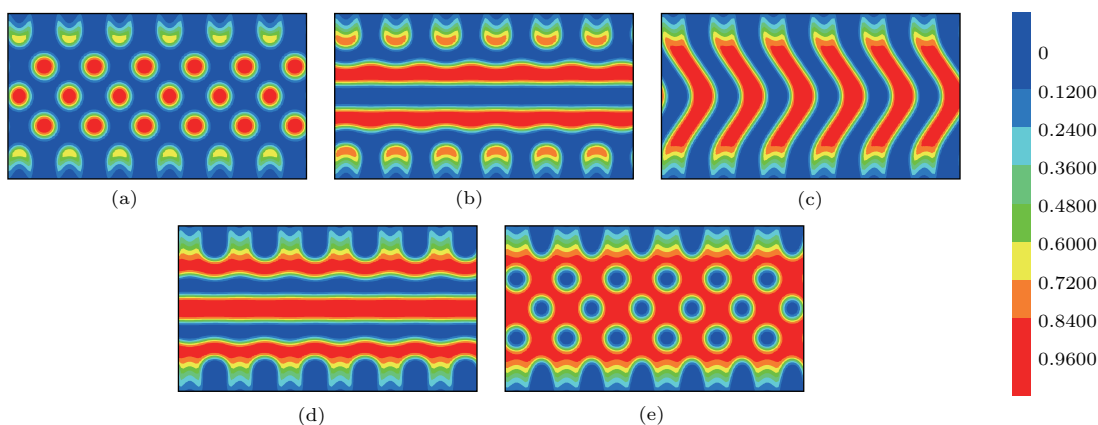


图2 (网刊彩色) AB嵌段共聚物在不同 f_A 情况下, A嵌段的形貌图 其中, $D_0 = 4.9R_G$, $\phi_{br} = 0.2$, $\chi_{AB}N = 20$, $L_Z = 14.7R_G$; (a) $f_A = 0.3$; (b) $f_A = 0.45$; (c) $f_A = 0.5$; (d) $f_A = 0.55$; (e) $f_A = 0.7$

Fig. 2. (color online) The morphology for the A block of AB diblock copolymers as a function of the volume fraction of A block with $D_0 = 4.9R_G$, $\phi_{br} = 0.2$, $\chi_{AB}N = 20$ and $L_Z = 14.7R_G$. (a) $f_A = 0.3$; (b) $f_A = 0.45$; (c) $f_A = 0.5$; (d) $f_A = 0.55$; (e) $f_A = 0.7$.

3.2 聚合物刷接枝周期对体系畴形貌的影响

接下来我们分别研究了 $f_A = 0.3$ 和 $f_A = 0.4$ 时, 随着聚合物刷接枝周期 D_0 的变化, 体系相形貌的转变. 固定 $\phi_{br} = 0.2$, $\chi_{AB}N = 20$, $L_Z = 14.7R_G$.

由图3(a)可知, $f_A = 0.3$ 时, 随着聚合物刷接枝周期的增加, 体系相形貌发生了从六角柱状(图3(a1))到四角柱状与六角柱状的交替相(图3(a2))最后再到四角柱状与八角柱状的交替相(图3(a3))的转变. 由图3(b)可知, 当 $f_A = 0.4$ 时, 随着聚合物刷接枝周期的增加, 体系相形貌由

六角柱状相转变为波浪层状与柱状的混合相. 当 $f_A = 0.3$, $D_0 = 4.9R_G$ 时, 受嵌段共聚物的对称性及周期性混合刷的影响, 体系形成了六角柱状相. 随着聚合物刷接枝周期的增大, 相同性质的刷子间距变大, 使得体系受限程度发生变化, 在每个周期中出现了更多的柱状结构, 因此 $D_0 = 9.8R_G$ 时, 形成了四角柱状与六角柱状的交替相, 进一步增加接枝周期到 $D_0 = 14.7R_G$, 体系相形貌转变成了四角柱状与八角柱状的交替相. 同时我们发现, 这些相的周期均等于各自聚合物刷的接枝周期. 当 $f_A = 0.4$ 时, AB嵌段共聚物近乎对称, 本体自组装易形成层状与柱状的混合相, 但在 $D_0 = 4.9R_G$ 时, 体系依然形成了完美的六角柱状相(图3(b1)), 这

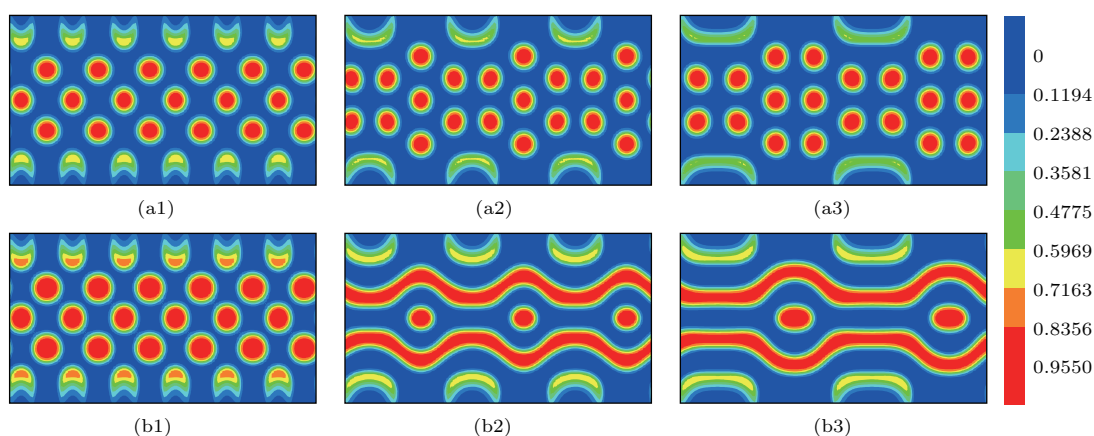


图3 (网刊彩色) (a), (b) 分别为 $f_A = 0.3$ 和 $f_A = 0.4$ 时, 不同接枝周期下 A 嵌段的分布图, 其中 $\phi_{br} = 0.2$, $\chi_{AB}N = 20$, $L_Z = 14.7R_G$; (a1), (b1) $D_0 = 4.9R_G$; (a2), (b2) $D_0 = 9.8R_G$; (a3), (b3) $D_0 = 14.7R_G$

Fig. 3. (color online) (a) The morphology for the A block of AB diblock copolymers under different grafted periods with $f_A = 0.3$, $\phi_{br} = 0.2$, $L_Z = 14.7R_G$ and $\chi_{AB}N = 20$; (b) the morphology for the A block of AB diblock copolymers under different grafted periods with $f_A = 0.4$, $\phi_{br} = 0.2$, $L_Z = 14.7R_G$ and $\chi_{AB}N = 20$. (a1), (b1) $D_0 = 4.9R_G$; (a2), (b2) $D_0 = 9.8R_G$; (a3), (b3) $D_0 = 14.7R_G$.

是因为聚合物刷周期性地出现以及选择性浸润, 创造出了适宜 A 嵌段形成六角柱状的受限环境, 并且“软”的接枝界面减少了体系的不可压缩性所产生的可能的失措结构. 当 $D_0 = 9.8R_G$ 时, 受聚合物刷和嵌段对称性的影响, 出现了有序的波浪层状与柱状的结合相, 柱状周期性地出现, 位于两条波浪层状的中间, 并且柱状周期等于聚合物刷接枝周期 (图 3(b2)); 当 D_0 增加到 $14.7R_G$, 相形貌仍然为波浪层状与柱状的结合相, 柱状周期相应地增大到了 $14.7R_G$ (图 3(b3)).

同时我们发现, 在聚合物刷接枝周期较大, 即 $D_0 = 9.8R_G$ 和 $D_0 = 14.7R_G$ 时, 当 f_A 从 0.3 增大

到 0.4, 体系相形貌发生了从柱状到层/柱状结合相的转变, 而周期为 $4.9R_G$ 时却没有发生这样的转变, 这说明较小的接枝周期有利于柱状相的形成. 由此可见, 当其他受限条件不变时, 在适当的范围下, 改变聚合物刷接枝周期能够调控体系相形貌, 这对制备纳米级材料提供了一种行之有效的方法.

此前, 人们对接枝单一性质的聚合物刷体系已有了系统的研究, 为了比较混合刷体系与单一刷体系的不同, 接下来我们通过构造相图比较了 $\phi_{br} = 0.2$ 时, 接枝混合 A/B 刷体系与接枝单一 A-刷体系的相形貌随 f_A 变化的规律.

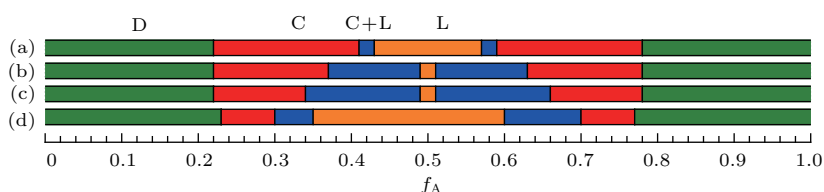


图 4 (网刊彩色) (a) 接枝 A/B 性质的混合刷且 $D_0 = 4.9R_G$ 时的相图; (b) 接枝 A/B 性质的混合刷且 $D_0 = 9.8R_G$ 时的相图; (c) 接枝 A/B 性质的混合刷且 $D_0 = 14.7R_G$ 时的相图; (d) 接枝单一 A-刷时的相图; 绿色代表无序相, 用 D 表示; 红色代表柱状相, 用 C 表示; 蓝色代表层状与柱状的混合相, 用 C+L 表示; 橘黄色代表层状相, 用 L 表示; 聚合物刷体积分数 $\phi_{br} = 0.2$, $\chi_{AB}N = 20$, $L_z = 14.7R_G$

Fig. 4. (color online) (a) Phase diagram of AB diblock copolymers as a function of the volume fraction of A block with $D_0 = 4.9R_G$; (b) phase diagram of AB diblock copolymers as a function of the volume fraction of A block with $D_0 = 9.8R_G$; (c) phase diagram of AB diblock copolymers as a function of the volume fraction of A block with $D_0 = 14.7R_G$; (d) phase diagram of AB diblock copolymers as a function of the volume fraction of A block when brush's nature is identical with A block. $\phi_{br} = 0.2$, $\chi_{AB}N = 20$, $L_z = 14.7R_G$. Green is disorder phase(D), red is cylinder (C), blue is a mixture phase of cylinder and lamella (C+L), orange is lamella (L).

图 4(a)–(c) 为接枝周期分别等于 $4.9R_G$, $9.8R_G$, $14.7R_G$ 的混合刷体系所对应的相图, 图 4(d) 为接枝单一 A-刷时的相图. 比较图 4(a)–(d) 发现, 相比于接枝单一 A-刷, 在接枝周期性混合刷体系中, 无序相范围减小, 有序相范围变大, 并且, 接枝周期越小, 柱状范围越大; 接枝单一 A-刷的体系有利于层状相的形成, 接枝混合刷有利于柱状相的形成. 这些发现为制备特定结构的纳米材料提供了很好的理论指导.

3.3 聚合物刷体积分数以及平板间距对体系畴形貌的影响

接下来, 我们分别讨论了 $f_A = 0.3$ 和 $f_A = 0.45$ 时, 体系相形貌随聚合物刷体积分数变化时的情况, $D_0 = 4.9R_G$, $\chi_{AB}N = 20$, $L_z = 14.7R_G$.

由图 5(a) 可知, 当 $f_A = 0.3$ 时, 随着 ϕ_{br} 的增

加, 体系相形貌发生从三层柱状到双层柱状到单层柱状的转变. 产生这些转变的原因在于: 当 $f_A = 0.3$, $\phi_{br} = 0.1$ 时, 嵌段共聚物极不对称, 界面能的影响占主导, 体系形成了三层柱状相, 如图 5(a1) 所示, 这与在平板受限中形成的多层柱状结构相似^[49]. 当聚合物刷的体积分数增大时, 相形貌只发生了层数的变化. 在平板受限中, 随着板间距的减小, 也发生了柱状相层数的减少^[49]. 而这一变化规律与接枝单一性质的聚合物刷的结果不同^[35], 当接枝单一性质的刷子时, 随着聚合物刷体积分数的增加, 会出现层状和柱状的交替转变. 这说明在这种周期性混合刷下, 柱状相更为稳定, 并且柱状相周期等于聚合物刷接枝周期. 由图 5(b) 可知, 当 $f_A = 0.45$ 时, 随着 ϕ_{br} 的增加, 相形貌发生了水平层状数的减少到斜层状最后到垂直层状的转变. 产生这些转变的原因在于: 嵌段共聚物近

乎对称, 当 $\phi_{br} = 0.1$ 时, 刷子高度较低, 体系受限程度较弱, 在嵌段共聚物界面能以及受限作用的竞争作用下, 形成了水平层状相. 当聚合物刷体积分数增加时, 刷子高度随之增加, 使得体系受限作用增强, 发生了层状数目的减少 (图 5 (b2)), 接着转变成斜层状 (图 5 (b3)); $\phi_{br} = 0.5$ 时, 体系形成了垂

直于基板的层状相, 如图 5 (b4) 所示, 垂直的层状相在纳米平板印刷制造中具有十分重要的作用. 在三维平板受限中, 随着板间距的减小, 也发生了从水平层状数目的减少, 到最后形成垂直层状相的相似转变 [49]. 以上分析结果表明, 聚合物刷体积分数的改变对体系的相形貌产生了很大的影响.

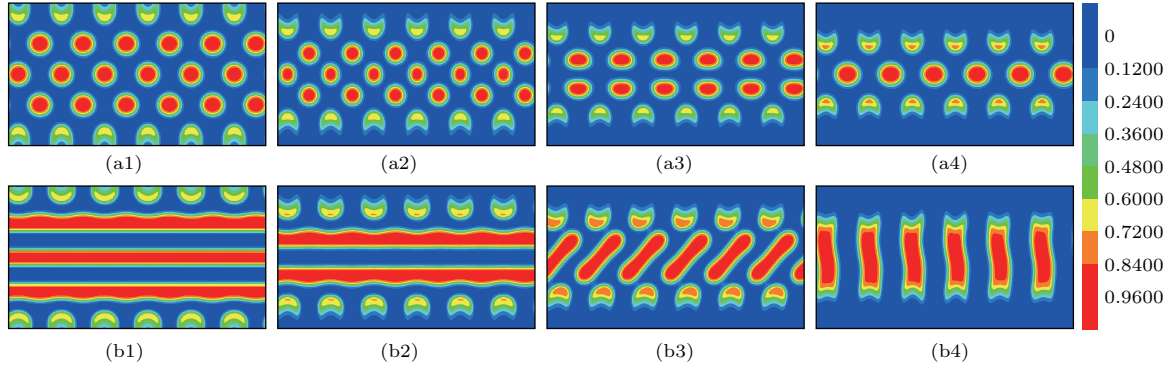


图 5 (网刊彩色) (a), (b) 分别为 $f_A = 0.3$ 和 $f_A = 0.45$ 的嵌段共聚物在不同聚合物刷体积分数下 A 嵌段的分布图, 其中 $D_0 = 4.9R_G$, $\chi_{AB}N = 20$, $L_Z = 14.7R_G$; (a1), (b1) $\phi_{br} = 0.1$; (a2), (b2) $\phi_{br} = 0.3$; (a3), (b3) $\phi_{br} = 0.4$; (a4), (b4) $\phi_{br} = 0.5$

Fig. 5. (color online) (a) The morphology for the A block of AB diblock copolymer with the increasing of the volume fraction of brush with $f_A = 0.3$, $D_0 = 4.9R_G$, $L_Z = 14.7R_G$ and $\chi_{AB}N = 20$; (b) the morphology for the A block of AB diblock copolymer with the increasing of the volume fraction of brush with $f_A = 0.45$, $D_0 = 4.9R_G$, $L_Z = 14.7R_G$ and $\chi_{AB}N = 20$; (a1), (b1) $\phi_{br} = 0.1$; (a2), (b2) $\phi_{br} = 0.3$; (a3), (b3) $\phi_{br} = 0.4$; (a4), (b4) $\phi_{br} = 0.5$.

为了从能量角度定量地分析以上现象, 我们将自由能分为内能 (U) 和熵能 ($-TS$) 两部分 [38,50],

$$\begin{aligned}
 & -TS \\
 = & - \left[\phi_{brA} \ln \left(\frac{Q_{brA}}{V\phi_{brA}} \right) + \frac{1}{V} \int w_{brA} \varphi_{brA} d\mathbf{r} \right] \\
 & - \left[\phi_{brB} \ln \left(\frac{Q_{brB}}{V\phi_{brB}} \right) + \frac{1}{V} \int w_{brB} \varphi_{brB} d\mathbf{r} \right] \\
 & - \left[\phi_{co} \ln \left(\frac{Q_{co}}{V\phi_{co}} \right) + \frac{1}{V} \int (w_A \varphi_A + w_B \varphi_B) d\mathbf{r} \right], \tag{15}
 \end{aligned}$$

$$U = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} \chi_{AB} N \Psi_A(\mathbf{r}) \Psi_B(\mathbf{r}). \tag{16}$$

利用上式, 我们计算出了 $f_A = 0.3$ 时, 不同聚合物刷体积分数下体系的自由能 (F)、熵能 ($-TS$) 和内能 (U), 如图 6 所示. 从图中可以发现随着聚合物刷体积分数的增加, 熵能与自由能的曲线变化一致, 呈增加趋势, 内能只发生了微弱的变化. 这说明在整个相转变过程中, 熵能对体系有很大的贡献 [38]. $f_A = 0.45$ 时, 各能量曲线变化趋势与 $f_A = 0.3$ 时相似.

接下来我们研究了 $f_A = 0.3$ 和 $f_A = 0.45$

时, 改变平板间距对体系相形貌的影响, 固定 $\phi_{br} = 0.2$, $\chi_{AB}N = 20$, $D_0 = 4.9R_G$. 由图 7 (a) 可知, 当 $f_A = 0.3$, 板间距减小时, 受界面能以及周期性混合刷的影响, 体系相形貌均为柱状相, 只是

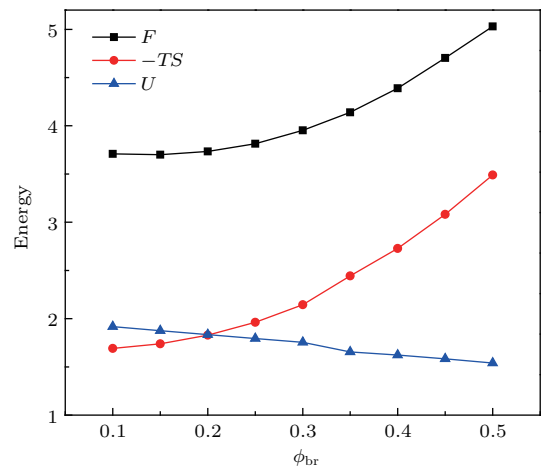


图 6 $f_A = 0.3$ 时, 随 ϕ_{br} 的增加, 体系自由能 (F)、熵能 ($-TS$) 和内能 (U) 的曲线图 $D_0 = 4.9R_G$, $\chi_{AB}N = 20$, $L_Z = 14.7R_G$

Fig. 6. Entropic free energy ($-TS$), internal energy (U), and total free energy (F) of the system for $f_A = 0.3$, $D_0 = 4.9R_G$, $L_Z = 14.7R_G$ and $\chi_{AB}N = 20$.

由于受限空间的减小, 相形貌由四层柱状依次转变为三层柱状、两层柱状和单层柱状. 这一转变规律与增加聚合物刷体积分数时的变化一致. 由图 7(b) 可知, 当 $f_A = 0.45$ 时, 随着平板间距的减小, 平行层状相的层数减少, 由三层变为两层又变为单层, 这一转变规律与受限在二维纳米缝隙中的碳化硅以及硅熔体的分层转变规律基本一致 [51,52]. 主要原因在于: 随着平板间距的减小, 体系空间压缩, 使得受限作用增强, 体系通过层数的减少来降

低界面能, 从而使得体系自由能降低; 继续减小平板间距, 体系相形貌发生了有趣的转变, 出现了单层柱状相, 随着平板间距的进一步减小, 体系相形貌先是转变成斜层状, 最后变为垂直层状相. 相结构的整个转变过程与增加聚合物刷体积分数时基本一致, 但是, 当聚合物刷体积分数增加时, 不仅受限程度增加, 而且聚合物刷的浸润作用也随之增加, 使得体系从平行层状直接转变为斜层状, 没有出现柱状相.

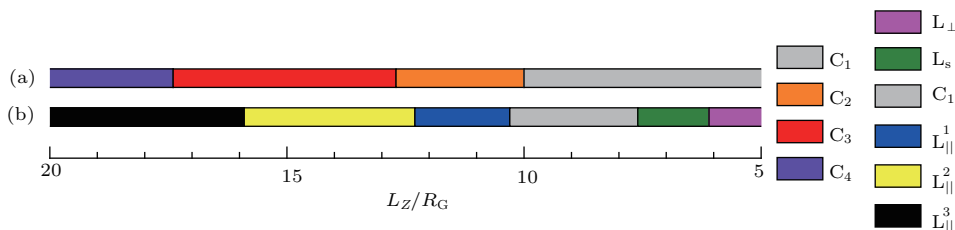


图 7 (网刊彩色) (a) $f_A = 0.3$ 时平板间距 L_Z 对相形貌影响的相图, 紫色代表四层柱状相, 用 C_4 表示; 红色代表三层柱状相, 用 C_3 表示; 橘黄色代表两层柱状相, 用 C_2 表示; 灰色代表单层柱状相, 用 C_1 表示; (b) $f_A = 0.45$ 时平板间距 L_Z 对相形貌影响的相图, 黑色代表三层平行层状相, 用 $L_{||}^3$ 表示; 黄色代表两层平行层状相, 用 $L_{||}^2$ 表示; 蓝色代表单层平行层状相, 用 $L_{||}^1$ 表示; 绿色代表斜层状相, 用 L_s 表示; 品红色代表垂直层状相, 用 L_{\perp} 表示

Fig. 7. (color online) (a), (b) is the phases diagram of the AB diblock copolymers as a function of the distance between two surfaces respectively with $f_A = 0.3$ and $f_A = 0.45$. $D_0 = 4.9R_G$, $\chi_{AB}N = 20$ and $\phi_{br} = 0.2$. Violet is four-layered cylinder phase (C_4), red is three-layered cylinder phase (C_3), orange is two-layered cylinder phase (C_2), gray is one-layered cylinder phase (C_1), black is three-layered lamellae phase ($L_{||}^3$), yellow is two-layered lamellae phase ($L_{||}^2$), blue is one-layered lamellae phase ($L_{||}^1$), green is slant lamellae (L_s), magenta is perpendicular lamellae (L_{\perp}).

3.4 嵌段间的相互作用参数对体系畴形貌的影响

在这一部分, 我们研究了聚合物刷体积分数 $\phi_{br} = 0.2$, 聚合物刷接枝周期 $D_0 = 4.9R_G$, 平板间距 $L_Z = 14.7R_G$ 时, 在各个组分下, 随 $\chi_{AB}N$ 的增加相形貌的变化.

通过改变 $\chi_{AB}N$, 相分离程度随之发生变化, 进而产生了相形貌的转变. 当 $f_A = 0.3$ 和 $f_A = 0.35$ 时, 嵌段共聚物界面能以及周期性混合刷对体系相形貌的影响占主导作用, 因此随着 $\chi_{AB}N$ 值的增加, 相结构比较稳定, 均保持了六角柱状相, 如图 8(a); 当 $f_A = 0.4$, $\chi_{AB}N$ 值处于 16—23 时, 体系相形貌为六角柱状相, 而随着 $\chi_{AB}N$ 值的进一步增加, 体系相形貌转变成了水平层状, 如图 8(b), 这是因为 A、B 间的相互作用增强, 相分离作用更加明显, 中间的柱状相分离到靠近刷子的两侧, 同时为了减小体系界面能, 发生了从柱状到层状转变; 当嵌段共聚物近乎对

称, 即 $f_A = 0.45$ 时, 随着 $\chi_{AB}N$ 值的增加, 相分离程度加强, 受界面能的影响, 相形貌从平行的斜层状 (图 8(d)) 转变成了水平层状; 当 $f_A = 0.5$, $\chi_{AB}N$ 的值较小时, 体系为无序的层状, 如图 8(e), 当 $\chi_{AB}N$ 的值在 20—22 时, 出现了向右弯曲的层状相 (图 8(f)), 随着 $\chi_{AB}N$ 的值进一步增大, 相形貌由斜层状变到了向左弯曲的层状 (图 8(c)). 总体来看, 当 f_A 较小 (0.3, 0.35) 时, 在这种周期性混合刷下形成的六角柱状相十分稳定, 而当 $f_A = 0.4$, 即嵌段共聚物在近乎对称的情况下, 出现了由六角柱状向层状的转变, 当 $f_A = 0.45$ 和 $f_A = 0.5$ 时, 为各种层状相形貌之间的转变.

由以上讨论可知, 在周期性的交替聚合物刷下, 嵌段间的相互作用参数对体系平衡时的相形貌有着非常重要的影响. 同时我们发现, 当相互作用增强时, 其界面宽度变得会越来越窄, 即当 $\chi_{AB}N$ 值增加时, A、B 两相分离越明显, 若相互作用比较小, 则会出现浑浊相, 即不发生相分离.

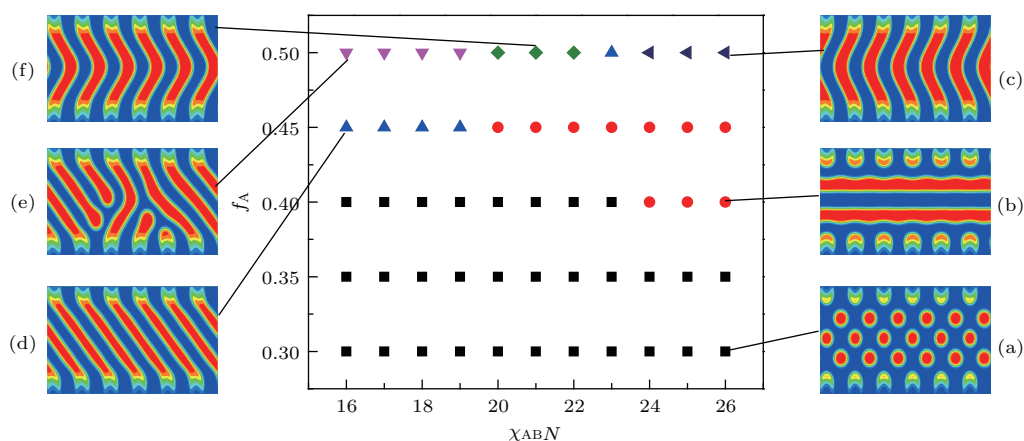


图8 (网刊彩色) 在各个组分下, 体系相形貌随 $\chi_{AB}N$ 值变化的相图 $\phi_{br} = 0.2$, $D_0 = 4.9R_G$, $L_Z = 14.7R_G$
 Fig. 8. (color online) Phase diagram of AB diblock copolymers as a function of f_A and $\chi_{AB}N$. $\phi_{br} = 0.2$, $D_0 = 4.9R_G$, $L_Z = 14.7R_G$.

4 结 论

我们采用自洽场理论研究了 AB 两嵌段共聚物受限在交替接枝两种不同性质的聚合物刷的平行板间的自组装, 通过改变嵌段共聚物的对称性、聚合物刷接枝周期、聚合物刷体积分数、平板间距以及 AB 嵌段间的相互作用参数来观察体系的变化. 我们发现: 1) 通过改变共聚物的对称性, 体系相形貌由 A 嵌段的六角柱状相转变成了水平层状到弯层状, 再到水平的层状相, 最后转变为 B 嵌段的六角柱状相; 2) 通过改变聚合物刷接枝周期, 获得了许多有趣的新颖结构, 例如四角柱状与六角柱状的交替相, 四角柱状与八角柱状的交替相, 以及有序的波浪层状与柱状的结合相, 同时我们发现, 较小周期的聚合物刷体系有利于六角柱状相的形成; 而且, 相比于接枝单一性质的聚合物刷, 接枝周期性混合刷有利于减小无序相的产生; 3) 当聚合物刷体积分数增大时, 体系受限作用发生变化, 使得体系相形貌产生了明显的转变, 例如从三层柱状相对称的双层柱状相再到单层柱状相的转变, 或是从水平层状相到垂直层状相的转变, 并且通过分析得知, 体系的熵能对最终形貌起了十分重要的作用; 随着平板间距的减小, 也获得了从水平层状到垂直层状的转变; 4) 结合相图, 我们研究了 A/B 嵌段间的相互作用参数对体系相形貌的影响, 给出了与相形貌所对应的 $\chi_{AB}N$ 值的范围, 获得了一系列结构转变规律. 我们所提出的调控共聚物自组装的新方法以及获得的新颖结构, 对新型功能材料的设计具

有一定的指导意义.

参考文献

- [1] Matsen M W 1998 *J. Chem. Phys.* **108** 785
- [2] Srinivas G, Discher D E, Klein M L 2004 *Nat. Mater.* **3** 638
- [3] Glass R, Moller M, Spatz J P 2003 *Nanotechnology* **14** 1153
- [4] Sun R G, Wang Y Z, Wang D K, Zheng Q B, Kyllö E M, Gustafson T L, Wang F S, Epstein A J 2000 *Synth. Met.* **111** 595
- [5] Yoon J, Lee W, Thomas E L 2006 *Nano Lett.* **6** 2211
- [6] Yoon J, Mathers R T, Coates G W, Thomas E L 2006 *Macromolecules* **39** 1913
- [7] Sheihet L, Piotrowska K, Dubin R A, Kohn J, Devore D 2007 *Biomacromolecules* **8** 998
- [8] Ding H M, Ma Y Q 2015 *Small* **11** 1055
- [9] Li W H, Müller M 2015 *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **6** 187
- [10] Li W H, Nealey P F, de Pablo J J, Müller M 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 168301
- [11] Kim S O, Kim B H, Kim K, Koo C M, Stoykovich M P, Nealey P F, Solak H H 2006 *Macromolecules* **39** 5466
- [12] Mishra V, Fredrickson G H, Kramer E J 2012 *ACS Nano* **6** 2629
- [13] Huinink H P, Brokken-Zijp J C M, van Dijk M A, Sevink G J A 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 2452
- [14] Wang Q, Nealey P F, de Pablo J J 2001 *Macromolecules* **34** 3458
- [15] Pereira G G 2001 *Phys. Rev. E* **63** 061809
- [16] Matsen M W 2006 *Macromolecules* **39** 5512
- [17] Yang Y Z, Qiu F, Zhang H D, Yang Y L 2006 *Polymer* **47** 2205
- [18] Zhang T T, Deng H L, Yang T, Li W H 2015 *Polymer* **65** 168
- [19] Xu Y C, Li W H, Qiu F, Lin Z Q 2014 *Nanoscale* **6** 6844

- [20] Laachi N, Delaney K T, Kim B, Hur S M, Bristol R, Shykind D, Weinheimer C J, Fredrickson G H 2015 *Polym. Phys.* **53** 142
- [21] Peters B L, Rathsack B, Somervell M, Nakano T, Schmid G, de Pablo J J 2015 *Polym. Phys.* **53** 430
- [22] Shin K, Xiang H Q, Moon S I, Kim T, McCarthy T J, Russell T P 2004 *Science* **306** 76
- [23] Xiao X Q, Huang Y M, Liu H L, Hu Y 2007 *Macromol. Theor. Simul.* **16** 166
- [24] Xiang H Q, Shin K, Kim T, Moon S I, McCarthy T J, Russell T P 2005 *Macromolecules* **38** 1055
- [25] Li W H, Wickham R A, Garbary R A 2006 *Macromolecules* **39** 806
- [26] Yu B, Sun P C, Chen T H, Jin Q H, Ding D T, Li B H, Shi A C 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 138306
- [27] Yu B, Deng J H, Li B H, Shi A C 2014 *Soft Matter* **10** 6831
- [28] Li L, Matsunaga K, Zhu J T, Higuchi T, Yabu H, Shimomura M, Jinnai H, Hayward R C, Russell T P 2010 *Macromolecules* **43** 7807
- [29] Cheng J Y, Ross C A, Smith H I, Thomas E L 2006 *Adv. Mater.* **18** 2505
- [30] Wu X F, Dzenis Y A 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 174707
- [31] Petrus P, Lissal M, Brennan J K 2010 *Langmuir* **26** 14680
- [32] Tröndle M, Kondrat S, Gambassi A, Harnau L, Dietrich S 2010 *J. Chem. Phys.* **133** 074702
- [33] Shin D O, Kim B H, Kang J H, Jeong S J, Park S H, Lee Y H, Kim S O 2009 *Macromolecules* **42** 1189
- [34] Stoykovich M P, Daoulas K C, Müller M, Kang H, de Pablo J J, Nealey P F 2010 *Macromolecules* **43** 2334
- [35] Ren C L, Chen K, Ma Y Q 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 154904
- [36] Ren C L, Ma Y Q 2005 *Phys. Rev.* **E72** 051804
- [37] Jiang Z B, Wang R, Xue G 2009 *Chin. J. Polym. Sci.* **27** 583
- [38] Wang R, Zhang S N, Qiu Y D 2011 *Polymer* **52** 586
- [39] Jiang Z B, Xu C, Qiu Y D, Wang X L, Zhou D S, Xue G 2014 *Nanoscale. Res. Lett.* **9** 359
- [40] Curk T, Martinez-Veracoechea F J, Frenkel D, Dobnikar J 2014 *Nano Lett.* **14** 2617
- [41] Li M, Zhu Y J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7555 (in Chinese) [李明, 诸跃进 2008 物理学报 **57** 7555]
- [42] Li Y, Sun M N, Zhang J J, Pan J X, Guo Y Q, Wang B F, Wu H S 2015 *Chin. Phys. B* **24** 126403
- [43] Bae D, Jeon G, Jinnai H, Huh J, Kim J K 2013 *Macromolecules* **46** 5301
- [44] Lee D, Kim M H, Bae D, Jeon G, Kim M, Kwak J, Park S J, Kim J U, Kim J K 2014 *Macromolecules* **47** 3997
- [45] Hur S M, Frischknecht A L, Huber D L, Fredrickson G H 2011 *Soft Matter* **7** 8776
- [46] Polotsky A A, Leermakers F A M, Birshtein T M 2015 *Macromolecules* **48** 2263
- [47] Drolet F, Fredrickson G H 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 4317
- [48] Fredrickson G H, Ganesan V, Drolet F 2002 *Macromolecules* **35** 16
- [49] Li W H, Liu M J, Qiu F 2013 *J. Phys. Chem. B* **117** 5280
- [50] Matsen M W, Bates F S 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 2436
- [51] Wu W K, Zhang L N, Liu S D, Ren H R, Zhou X Y, Li H 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 2815
- [52] He Y Z, Li X Y, Li H, Jiang Y Y, Bian X F 2014 *Nanoscale* **6** 4217

Self-assembly diblock copolymers confined between mixed brush-grafted surfaces*

Fan Wen-Liang³⁾ Sun Min-Na^{1)2)†} Zhang Jin-Jun^{1)‡} Pan Jun-Xing¹⁾ Guo Yu-Qi¹⁾
Li Ying¹⁾ Li Chun-Rong¹⁾ Wang Bao-Feng¹⁾

1) (School of Chemistry and Materials Science, Shanxi Normal University, Linfen 041004, China)

2) (Modern College of Arts and Sciences, Shanxi Normal University, Linfen 041004, China)

3) (School of Physics and Information Engineering, Shanxi Normal University, Linfen 041004, China)

(Received 12 May 2016; revised manuscript received 23 August 2016)

Abstract

The confined environment plays a very important role in the phase separation of copolymers, which can change bulk phase behaviors of copolymers. The different confinement conditions can induce the formations of various interesting and novel morphologies, which can be used in a variety of nanotechnology applications such as high-density medium storage, nanolithography and photonic crystals. The grafting of polymers to confined surfaces is an efficient means for tailoring surface properties. In this work, we investigate the effect on architecture of the AB diblock copolymer confined between mixed brush-grafted surfaces by using self-consistent field theory. The brush contains two types of homopolymers. We study the effects of the fraction of A block, grafted period and the volume fraction of the polymer brush, the distance between two surfaces and the interaction strength between two blocks on the morphology. 1) With the increase of the fraction of A block (f_A), the phase morphology changes from the A-block hexagonal cylinder to the parallel lamellae, to the curving lamellae, and then to the B-block hexagonal cylinder. The period of hexagonal cylinder and curving lamellae is equal to the grafted period of the polymer brush due to the influence of the polymer brush. 2) The grafted period of polymer brush is a very important factor for the morphology of diblock copolymer. When $f_A = 0.3$, we change the grafted period of the polymer brush. We obtain the phase transition from the hexagonal cylinder to the alternating phase of tetragonal and hexagonal cylinder, then to the alternating phase of tetragonal and octagonal cylinder. When $f_A = 0.4$, the structure changes from the hexagonal cylinder to the order phase of the waving lamellae and cylinder with the increase of the grafted period of the polymer brush. Compared with the single homopolymer brush system, the mixed brush enlarges the range of ordered phase and reduces the range of disordered phase. Block copolymers are prone to forming cylinder in mixed brush system and tending to form lamellae in single homopolymer brush system. 3) When $f_A = 0.3$, we obtain the phase transition from the hexagonal cylinder to the one-layered cylinder phase by increasing the volume fraction of the polymer brush. This transition is different from that of the single homopolymer brush system. Interestingly, when $f_A = 0.45$, the structure of AB block copolymer changes from the parallel lamellae to the perpendicular lamellae with the increase of the volume fraction of the polymer brush. The entropic energy plays an important role in this transition process. Similarly, we also observe the phase transition from the parallel lamellae to the perpendicular lamellae by decrease the distance between two surfaces. 4) We construct the phase diagram for a range of the fraction of A block and the interaction strength. The results provide an effective approach to obtaining the desired microstructures for fabricating nanomaterials.

Keywords: mixed polymer brush, diblock copolymers, confinement, self-consistent field theory

PACS: 64.75.Yz, 64.75.Gh, 64.70.Km, 64.60.De

DOI: 10.7498/aps.65.226401

* Project Supported by the Provincial Natural Science Foundation of Shanxi Province, China (Grant No. 2015011004), and the Scientific and Technological Innovation Programs of Higher Education Institutions in Shanxi Province, China.

† Corresponding author. E-mail: sunminna331@163.com

‡ Corresponding author. E-mail: zhangjinjun@sxnu.edu.cn