

## 分子层次的金纳米棒-表面活性剂-磷脂自组装复合体形貌

杨颖 宋俊杰 万明威 高靓辉 方维海

## Morphologies of self-assembled gold nanorod-surfactant-lipid complexes at molecular level

Yang Ying Song Jun-Jie Wan Ming-Wei Gao Liang-Hui Fang Wei-Hai

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 248701 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200979

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200979>

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

---

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

表面活性剂对气-液界面纳米颗粒吸附规律的影响

Effect of surfactants on adsorption behavior of nanoparticles at gas-liquid surface

物理学报. 2020, 69(2): 026801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20190756>

微通道疏水表面滑移的耗散粒子动力学研究

Fluid slip over hydrophobic surfaces in microchannels: a dissipative particle dynamics study

物理学报. 2019, 68(10): 104701 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182002>

活性剂对表面声波作用下薄液膜铺展的影响

Effect of surfactants on thin film spreading under influence of surface acoustic wave

物理学报. 2019, 68(21): 214703 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190791>

适用复杂几何壁面的耗散粒子动力学边界条件

New dissipative particle dynamics boundary condition for complex geometry

物理学报. 2019, 68(14): 140204 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190533>

表面弹性对含可溶性活性剂垂直液膜排液的影响

Effect of surface elasticity on drainage process of vertical liquid film with soluble surfactant

物理学报. 2018, 67(21): 214703 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181020>

随活性剂浓度变化的分离压对垂直液膜排液过程的影响

Effect of concentration-dependent disjoining pressure on drainage process of vertical liquid film

物理学报. 2017, 66(18): 184702 <https://doi.org/10.7498/aps.66.184702>

# 分子层次的金纳米棒-表面活性剂-磷脂 自组装复合体形貌\*

杨颖<sup>1)</sup> 宋俊杰<sup>1)</sup> 万明威<sup>1)2)†</sup> 高靓辉<sup>1)‡</sup> 方维海<sup>1)2)</sup>

1) (北京师范大学化学学院, 理论及计算光化学教育部重点实验室, 北京 100875)

2) (南京大学化学化工学院, 理论与计算化学研究所, 南京 210023)

(2020年6月25日收到; 2020年8月17日收到修改稿)

金纳米粒子表面修饰剂的组分和形貌影响其物理化学性质. 本文采用隐式溶剂耗散粒子动力学模拟的方法, 研究了金纳米棒、溴化十六烷基三甲基铵和二肉豆蔻酰磷脂酰胆碱的自组装形貌. 结果表明, 复合体组装形貌主要与溴化十六烷基三甲基铵和二肉豆蔻酰磷脂酰胆碱这两种修饰剂的摩尔比有关, 而金纳米棒与修饰剂的相互作用强度以及金纳米棒的直径对形貌的影响不明显. 当作用强度和直径一定时, 随着摩尔比增加, 修饰剂在金纳米棒表面会形成完整的双层膜、有裂痕的双层膜、长片状胶束、以及以螺旋形式缠绕在金纳米棒上的蠕虫状胶束. 进一步分析发现, 金纳米棒直径越小、摩尔比越大、或作用强度越大时, 金纳米棒两端的覆盖程度越高, 同时修饰剂吸附层的厚度越薄. 这些结果直接表征了溴化十六烷基三甲基铵和二肉豆蔻酰磷脂酰胆碱混合物在金纳米棒表面的形态, 在分子水平上加深了对金纳米棒自组装行为的理解, 有助于实现金纳米棒的可控自组装.

**关键词:** 耗散粒子动力学, 金纳米棒, 磷脂, 表面活性剂**PACS:** 87.15.A-, 87.16.D-, 87.16.dr, 82.70.Uv**DOI:** 10.7498/aps.69.20200979

## 1 引言

金纳米棒 (gold nanorods, GNRs) 作为可溶性贵金属 (Au, Ag, Cu 等) 纳米粒子的一个重要成员<sup>[1-3]</sup>, 因具有独特的物理化学性质<sup>[4-6]</sup>在生物医学领域有巨大的应用潜力, 可用于光热疗法<sup>[7-9]</sup>、生物传感<sup>[10-12]</sup>、分子成像<sup>[13-15]</sup>和癌症治疗的基因传递<sup>[16,17]</sup>等. 合成 GNRs 的方法众多, 主要包括多孔铝模板法<sup>[18]</sup>、电化学法<sup>[19]</sup>、光化学法<sup>[20]</sup>和晶种生长法<sup>[21]</sup>. 在这些方法中, 晶种生长法由于历史悠久、能灵活控制 GNRs 的长宽比、产率较高等特点而被广泛使用. 在用晶种生长法合成 GNRs 的过

程中, 经常使用溴化十六烷基三甲基铵 (cetyltrimethylammonium bromide, CTAB) 这种阳离子表面活性剂来提高 GNRs 的产率, 这里的 CTAB 不仅是诱导剂也是封装剂. CTAB 封装的 GNRs 一般对细胞无害, 但是溶液中游离的 CTAB 分子具有显著的毒性. 实验表明随着 CTAB 浓度的增加, 细胞的存活率从 100% 逐渐下降到 20%<sup>[22]</sup>, 这使得 GNRs 难以应用到临床. 为了降低毒性, 使 GNRs 在生物医学领域有更好的应用, 对 GNRs 进行表面修饰显得尤为重要. 目前主要有三类分子用于 GNRs 的表面修饰: 聚合物、小分子化合物、无机硅. 在众多修饰剂中, 磷脂作为生物膜的主要成分, 是生命的物质基础, 在解决生物兼容性和稳定

\* 国家自然科学基金 (批准号: 21673021, 21421003) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [wmbnu@foxmail.com](mailto:wmbnu@foxmail.com)‡ 通信作者. E-mail: [lhgao@bnu.edu.cn](mailto:lhgao@bnu.edu.cn)

性方面<sup>[23]</sup>具有明显的优越性. 将 GNRs 放入含有磷脂的氯仿溶液, 磷脂与 GNRs 表面的 CTAB 可以发生交换; 通过测量 Zeta 电位发现, GNRs 表面的 CTAB 虽然没有被完全替换掉, 但溶液中游离 CTAB 的毒性已降低到可忽略的程度<sup>[24]</sup>.

近年来, 金纳米粒子表面修饰剂丰富的斑图引起了众多研究者的兴趣. Galati 等<sup>[25]</sup>将聚苯乙烯末端接枝在不同形状的金纳米粒子上时, 发现了一个十分有趣的现象: 当纳米粒子的曲率和聚合物接枝密度等条件改变时, 聚合物在纳米粒子表面将形成不同的图案. 对于金纳米立方体来说, 聚合物贴片优先在具有高曲率的 12 个边缘和 8 个顶点区域形成; 当金纳米立方体逐渐转变为金纳米球时, 聚合物贴片在其表面均匀分布. 而对于 GNRs 而言, GNRs 表面的聚苯乙烯聚合物贴片呈现出有趣的螺旋分布<sup>[26]</sup>, 但螺旋形图案仅在特定的聚合物接枝密度和特定的聚合物长度/GNRs 直径比条件下才能形成, 超出这些特定范围, 贴片将随机分布在 GNRs 表面. Tao 等<sup>[27]</sup>通过改变两种互不相溶的聚苯乙烯和聚乙二醇的摩尔比, 在 GNRs 表面得到了均匀的和不均匀的聚苯乙烯壳、无规律分布的聚苯乙烯贴片、以及有趣的螺旋形图案. 另外, Wang 等<sup>[28]</sup>通过简单的分子模板法获得了一种新的手性混合结构, 即离散的短 GNRs 在 CTAB/磷脂混合纳米带中呈现螺旋排列.

实验上可通过光谱或者电子显微镜等技术研究修饰剂分子和 GNRs 的结构. 例如, 通过核磁共振<sup>[24]</sup>、红外光谱<sup>[24]</sup>、表面增强拉曼<sup>[29]</sup>、局域表面等离子体共振<sup>[29]</sup>等方法, 可间接得到溶液中 CTAB 的含量以及磷脂/CTAB 与 GNRs 表面的结合方式, 但是磷脂与 CTAB 交换的动力学过程以及结合强度需要进一步的探索. 扫描电子显微镜<sup>[30]</sup>和透射电子显微镜<sup>[31]</sup>可直接观察到 GNRs 的一维、二维、三维自组装结构, 如 CTAB 和乙二胺四乙酸的静电相互作用诱导的头碰头组装<sup>[32]</sup>、半胱氨酸分子间的静电相互作用诱导的头碰头组装<sup>[33]</sup>、抗原和抗体相互竞争引起的肩并肩组装<sup>[34]</sup>. 尽管电子显微镜能够较为快速、直接地观察到 GNRs 的组装结构, 但由于在制样过程中进行了干燥处理, 显微镜观察到的结构可能并不是 GNRs 在溶液中的真实结构.

分子动力学模拟可以在原子级别研究 GNRs 组装和生长过程的形貌和机制. 2003 年, Wang 和

Dellago<sup>[35]</sup>对含有 1000—10000 个金原子的 GNRs 进行了模拟, 发现 GNRs 在加热至融化前会经历形貌转变和结构转变, 他们提出了转变机制用来解释实验观察到的 GNRs 在激光加热过程中的中间产物和内部缺陷. 然而, 该模拟中没有溶液环境和修饰剂. da Silva 等<sup>[36]</sup>基于 Gromos 54a7 力场参数<sup>[37]</sup>发展了 CTAB 的全原子模型, 准确地还原了 CTAB 的胶束特征以及 CTAB 在金表面的吸附模式. 他们采用该模型研究了溴离子浓度对 GNRs 表面 CTAB 胶束结构的影响<sup>[38]</sup>及不同曲率的表面在 GNRs 各向异性生长中的作用<sup>[39]</sup>. 但这些研究只模拟了局部 GNRs 表面, 没有考虑 GNRs 的整体形貌. 通过采用粗粒化的办法可以模拟完整的 GNRs, 例如 Oroskar 等<sup>[40]</sup>研究了聚乙二醇包覆的 GNRs 跨越二棕榈酰磷脂酰胆碱双层膜的机制. 然而, 该模拟采用了带有周期性边界条件的双层膜, 可能会影响结果的准确性. 为了突破体系尺寸的限制, 可以将水的自由度忽略, 即采用隐式溶剂方法. Horschs 等<sup>[41]</sup>用粗粒化布朗动力学模拟了模型化的聚合物绳子和 GNRs 的自组装, 不仅可以重现实验上已经观察到的形貌, 还可以预测新的形貌. 我们小组采用隐式溶剂粗粒化方法, 研究了二肉豆蔻酰磷脂酰胆碱 (dimyristoylphosphatidylcholine, DMPC) 和 GNRs 的自组装行为<sup>[42]</sup>, 发现 GNRs 之间以头碰头或肩并肩的方式进行组装, 而且 DMPC 头部和 GNRs 表面的相互作用强度是决定 GNRs 吸附的 DMPC 丰度的一个重要因素, 所吸附的 DMPC 丰度反过来也会影响 DMPC 和 GNRs 的形貌. 根据 DMPC 和 GNRs 的摩尔比的不同, 我们还预测了多种 DMPC 和 GNRs 组装的形貌, 如环状、树枝状、蠕虫状等. 但是由于当时没有适用于 CTAB 的力场, 体系中没有加入 CTAB 分子. 系统中同时存在 GNRs, DMPC 和 CTAB 的理论模拟鲜有报道.

本文采用我们新发展的隐式溶剂耗散粒子动力学模拟方法对 GNRs-CTAB-DMPC 复合体的自组装行为进行了系统研究. 结果表明, 当 CTAB 含量较低时, CTAB 和 DMPC 的混合物在 GNRs 表面形成双层膜, 符合实验所推测的结构<sup>[24]</sup>; 而当 CTAB 含量较高时, 二者的混合物在 GNRs 表面却不再是完整的双层膜. 双层膜的完整程度与 CTAB/DMPC 摩尔比有关: 随着摩尔比的增加, CTAB 和 DMPC 在 GNRs 表面先后形成完整双

层膜、有裂痕的双层膜、长片状贴片、以及螺旋缠绕 GNRs 的蠕虫状胶束, 这对实验推测进行了重要的补充和修正. 通过对体系的各项性质进行深入分析, 能够非常直观地了解不同修饰剂组装行为的差异以及不同因素对组装体结构的影响, 为实现 GNRs 的可控自组装提供了指导.

## 2 模拟方法

### 2.1 分子结构和力场

采用隐式溶剂耗散粒子动力学方法 (implicit solvent dissipative particle dynamics, Im-DPD) 模拟了 GNRs-CTAB-DMPC 的自组装复合体. 各分子的粗粒化模型如图 1 所示. 一根 GNR 由 10 个珠子连成的硬棒表示; 1 个 CTAB 分子由含有 5 个珠子的线性链表示, 其中 1 个  $H_1$  珠子代表头部, 其余 4 个 T 珠子代表尾巴; 1 个 DMPC 分子含有 10 个珠子, 其中 2 个 H 珠子代表头部, 剩余 8 个珠子代表尾巴. 在 CTAB 分子中, 每个  $H_1$  珠子带 1 个单位正电荷; DMPC 的  $H_1$  和  $H_2$  珠子按照偶极子处理, 不带电荷.

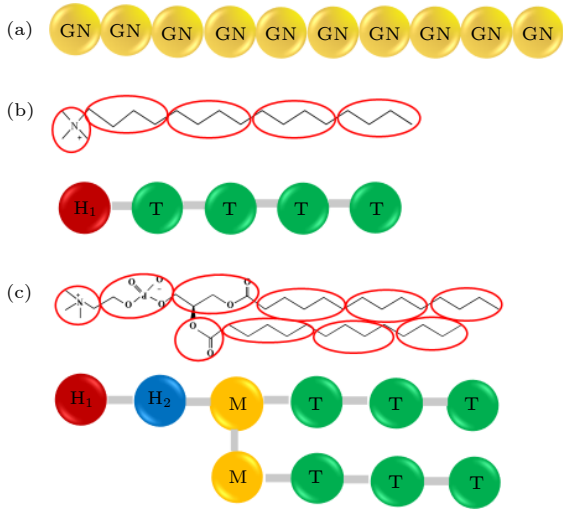


图 1 粗粒化模型 (a) GNRs; (b) CTAB; (c) DMPC  
Fig. 1. Coarse-grained model of (a) GNRs, (b) CTAB, and (c) DMPC.

在 DPD 力场中, 当任意两个珠子  $i$  和  $j$  之间的距离  $r_{ij}$  小于  $r_0$  时, 它们之间存在 3 个成对的两体作用力: 保守力  $F_{ij}^C$ 、耗散力  $F_{ij}^D$ 、随机力  $F_{ij}^R$ .

$$F_{ij} = F_{ij}^C + F_{ij}^D + F_{ij}^R, r < 1.0r_0, \quad (1)$$

$$F_{ij}^C = a_{ij}(1 - r_{ij}/r_0)\hat{r}_{ij}, \quad (2)$$

$$F_{ij}^D = -\gamma_{ij}(1 - r_{ij}/r_0)^2(\hat{r}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij})\hat{r}_{ij}, \quad (3)$$

$$F_{ij}^R = \sqrt{2r_{ij}k_B T}(1 - r_{ij}/r_0)\zeta_{ij}\hat{r}_{ij}, \quad (4)$$

这里的  $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$  是位置向量  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$  的模;  $\hat{r}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$  是向量  $\mathbf{r}_{ij}$  的单位向量;  $r_0$  是截断半径, 也是 DPD 的长度单位,  $r_0 = 0.71$  nm;  $a_{ij}$  是 DPD 排斥力参数 (单位为  $k_B T/r_0$ ,  $k_B$  是玻尔兹曼常数,  $T$  是约化温度), 描述最大排斥力的强度,  $a_{ij}$  的取值见附录表 A1 及文献 [43]; 向量  $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$  是粒子  $i$  和  $j$  之间的速度差;  $\gamma_{ij}$  (以  $(k_B T m_0/r_0^2)^{1/2}$  为单位,  $m_0$  是珠子的质量, 在 DPD 中均为 1) 是摩擦系数,  $\zeta_{ij}$  是对称且均匀分布的随机数.

为了加快模拟速度, 本文将溶剂进行隐式处理 [44–46]. 该方法通过对保守力添加一段高斯形式的吸引力来体现溶剂的效果, 并对耗散力和随机力进行相应的修正. 这三种力成对地施加在 2 个珠子上, 使得体系的总动量守恒.

$$F_{ij}^C(r_{ij})^{\text{im}} = F_{ij}^C(r_{ij}) - \frac{2(s_i c_i)(s_j c_j)}{\kappa_H \pi^{3/2}(\sigma_i^2 + \sigma_j^2)^{5/2}} \times \left( e^{\frac{-r_{ij}^2}{\sigma_i^2 + \sigma_j^2}} \right) \hat{r}_{ij}, \quad (5)$$

$$F_{ij}^D(r_{ij})^{\text{im}} = F_{ij}^D(r_{ij}) + \gamma_{ij}^{\text{im}} \left( e^{\frac{-r_{ij}^2}{\sigma_i^2 + \sigma_j^2}} \right)^2 \times (\hat{r}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij}) \hat{r}_{ij}, \quad (6)$$

$$F_{ij}^R(r_{ij})^{\text{im}} = F_{ij}^R(r_{ij}) - \sqrt{2\gamma_{ij}^{\text{im}} k_B T} \times \left( e^{\frac{-r_{ij}^2}{\sigma_i^2 + \sigma_j^2}} \right) \zeta_{ij} \hat{r}_{ij}, \quad (7)$$

其中,  $\sigma_i$  是扩展宽度;  $c_i$  是场和珠子的耦合强度;  $s_i$  是缩放参数;  $\kappa_H$  是 Helfand 系数, 设置为 19.69. 上角标 im 表示和显式溶剂 DPD 力场采用不同的热浴.  $\sigma_i$ ,  $c_i$ ,  $s_i$  的取值见附录表 A2 及文献 [46]. Im-DPD 力的截断半径设置为  $2.5r_0$ .

在之前模拟纯的磷脂体系时 [44–46], 长程处也施加了耗散力 ((6) 式的第二项) 和随机力 ((7) 式的第二项). 但在模拟纯的 CTAB 时, 发现体系的温度会比设定值偏高 20%. 这是因为长程的疏水吸引力是用来代替和水有关的作用力, 已经考虑了涨落耗散效应, 不应该再额外施加耗散力和随机力. 当重复施加耗散力和随机力之后, 对于较为凝聚的体系影响较小 (例如纯 DMPC 的体系), 却会使较

分散的体系 (例如含有离子和 CTAB 的体系) 温度偏高. 在本工作中, 为了更准确地控制温度, 不再对长程 ( $r > r_0$ ) 施加 (6) 式和 (7) 式中第二项的耗散随机力, 但需要对  $s_i$  进行修正, 来还原 DMPC 磷脂的性质, 详见附录 B.

为了维持分子的骨架, 采用二体的键长约束  $E_2(r)$  和三体的键角约束  $E_3(r)$  来描述成键相互作用能:

$$E_2(r) = \frac{1}{2}K_2(r - L_0)^2, \quad (8)$$

$$E_3(r) = K_3[1 - \cos(\theta - \theta_0)], \quad (9)$$

其中,  $K_2$  和  $K_3$  分别是描述键强度和角刚度的弹簧系数,  $L_0$  和  $\theta_0$  分别是平衡键长和键角. GNRs, CTAB, DMPC 的成键参数见附录表 A3.

为了更准确地描述粒子之间的静电作用, 需要考虑长程静电相互作用. 由于 DPD 中的作用单元是软珠子, 为了避免珠子间强烈的粒子耦合, 不宜直接采用库仑定律, 这里采用由格点求和法推导的解析形式<sup>[47]</sup>:

$$F(r) = \begin{cases} 1.6 \left( \frac{r}{r_e^3} - \frac{r^3}{r_e^5} \right) + 0.699 \frac{r^{4.145}}{r_e^{6.145}}, & r < r_e, \\ \frac{1}{r^2} - \frac{9.63}{r_e^2} \left( 1 - \frac{r}{2r_e} \right)^5, & r_e < r < 2r_e, \\ \frac{1}{r^2}, & 2r_e < r < 3.125r_e, \end{cases} \quad (10)$$

其中,  $r_e$  是静电拖尾半径, 设为  $r_e = 1.6$ ,  $r_0 = 1.136$  nm.

由于 GNRs 尺寸远大于修饰剂分子, 不宜采用软球 DPD 势, 采用 Lennard-Jones (L-J) 硬球势来描述修饰剂以及离子和 GNRs 之间的体积排斥势:

$$U_{L-J}(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad r < 2^{1/6}\sigma. \quad (11)$$

这里,  $\varepsilon$  是势阱深度, 设置为  $5k_B T$ .  $\sigma$  是 L-J 势为 0 处的距离,  $2^{1/6}\sigma$  是 L-J 力为 0 处的距离. 截断半径设置为  $2^{1/6}\sigma$ , 即只采用 L-J 力的排斥部分.  $2^{1/6}\sigma$  反映了珠子的物理尺寸, 等于两个珠子直径的平均值. 对于两个不同的金珠子的作用,  $2^{1/6}\sigma$  的值从 2 nm 设置到 5 nm, 来模拟 GNRs 有不同直径  $d$ . 对于金珠子和其他小珠子的作用,  $2^{1/6}\sigma$  等于

$(d + 0.5)/2$  nm, 0.5 nm 近似为这些小珠子的直径. 需要注意到, 这里没有采用 DPD 软珠子的直径 0.71 nm, 而是采用了 Martini 力场<sup>[48]</sup> 中硬珠子的直径 0.47 nm 的近似值.

为了描述 GNRs 对 CTAB/DMPC 的头部 H 珠子的吸附作用, 采用了 Morse 势<sup>[42]</sup>.

$$U_{\text{Morse}}(r) = D \left[ e^{-2\alpha(r-r_{\text{mb}})} - 2e^{-\alpha(r-r_{\text{mb}})} \right], \quad r < 3.2r_{\text{mb}}, \quad (12)$$

式中,  $r_{\text{mb}}$  是 Morse 势的平衡位置, 设置为  $(d + 0.5)/2$  nm;  $\alpha$  用来描述 Morse 势的势阱深度, 设置为 1.25;  $D$  是 Morse 势的强度,  $D$  越大则 GNRs 和修饰剂头部之间的相互作用越强. 实验上可以通过改变盐浓度调节作用强弱, 本文中  $D$  的取值从  $1k_B T$  到  $4k_B T$ , 和之前模拟的 GNRs-DMPC 体系<sup>[42]</sup> 一致.

附录 A 中进一步讨论了该工作中势能函数和参数的选择依据.

## 2.2 模拟设置

下面分别对 CTAB-DMPC 和 GNRs-CTAB-DMPC 两个体系进行了模拟. 在不含 GNRs 的体系中, CTAB 和 DMPC 的总数目  $N$  设置为 1000, 1500, 2000, 2500 个, 摩尔比选择 1:1, 3:2, 4:1, 8:1, 16:1, 1:0, 其中 1:0 代表只有 CTAB. 在含有 GNRs 的体系中, GNRs 的直径  $d$  设置为 2, 3, 4 和 5 nm. 根据比表面积换算出, 修饰剂分子数量  $N$  需要满足 2:3:4:5 的比例关系, 即  $N$  分别选为 1000, 1500, 2000 和 2500, 才能保证 GNRs 被基本包覆. CTAB/DMPC 摩尔比的取值范围和第一个体系相同. GNRs 和修饰剂头部的相互作用强度  $D$  的取值从  $1k_B T$  到  $4k_B T$ . 为了保持体系的电中性, 在两个体系中均加入了和 CTAB 数目相同的 1 价阴离子, 介电常数设置为 15.

使用本课题组开发的耗散粒子动力学程序模拟复合体的自组装. 模拟采用正则系综和周期性边界条件, 模拟盒子的 3 个边长均为 50 nm, 温度设置为 298 K, 时间步长  $\Delta t$  设置为  $0.02\tau$  ( $\tau = \tau_0(m_0/k_B T)^{1/2}$ ). 每个体系进行 400000  $\tau$  的模拟, 后一半轨迹用来计算性质. 使用 VMD<sup>[49]</sup> 软件可视化所有的模拟样本.

### 3 模拟结果

#### 3.1 CTAB-DMPC 的组装形貌

如图 2 所示, 在无 GNRs 的体系中, CTAB-DMPC 的组装形貌只取决于二者的摩尔比, 而与  $N$  无关. 具体来看, 当摩尔比为 1:1 和 3:2 时, 混合体系形成稳定的椭球囊泡; 当摩尔比增加至 4:1 时, 囊泡破裂成多个片状胶束; 继续增加摩尔比至 8:1 时, 一部分片状胶束分离开来, 形成蠕虫状; 当摩尔比增加至 16:1 时, 蠕虫状胶束占体系的多数; 当体系中只有 CTAB 时, 体系呈现多个短的蠕虫状胶束, 这与 Illa-Tuset 等 [50] 使用 Dry-Martini 力场模拟 1000 个 CTAB 分子组装所观察到的现象类似.

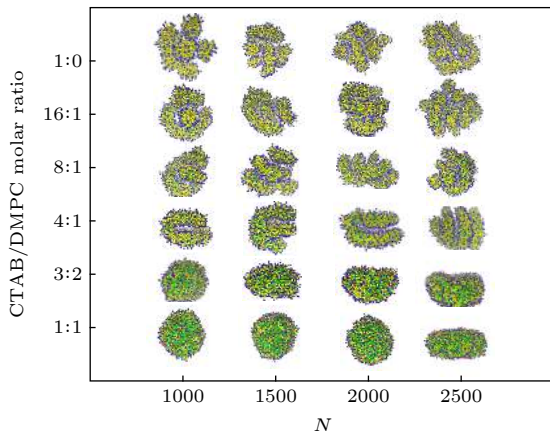


图 2 CTAB 和 DMPC 混合物的形貌图 (CTAB 的头部 H 和尾巴 T 珠子分别用蓝色和黄色表示, 而 DMPC 的 H 和 M/T 珠子分别用红色和绿色表示)

Fig. 2. Morphology of a mixture of CTAB and DMPC. The H and T beads of CTAB are colored in blue and yellow, while the H and M/T beads of DMPC are in red and green, respectively.

#### 3.2 GNRs-CTAB-DMPC 的组装形貌

为了研究 GNRs-CTAB-DMPC 的组装形貌, 需要设置合适的金纳米棒直径  $d$  和 Morse 势  $D$  参数. 我们在前期工作 [42] 中将  $d$  设置为 4 nm, 本工作将  $d$  设置为 2—5 nm 来研究  $d$  对组装行为的影响. Morse 势的  $D$  反映了修饰剂和 GNRs 之间的相互作用强度,  $D$  越大表示结合越强. 当  $D \leq 0.75k_B T$  时, 磷脂囊泡无法封装 GNRs; 当  $D \geq 5k_B T$  时, 磷脂和 GNRs 组装成致密的堆积结构, 磷脂膜的双层结构被破坏 [42]. 所以本研究将  $D$  设置为  $1k_B T - 4k_B T$ . 当  $D = 1k_B T - 4k_B T$ ,  $d = 2 - 5$  nm 时, 还对 GNRs-DMPC 体系进行了模拟 (相当于 CTAB/DMPC 摩尔比为 0:1, 详见附录 C), 发现纯 DMPC 均以双层膜的形式包覆 GNRs, 这与前期工作的结果 [42] 一致, 进一步说明了  $D$  和  $d$  的取值在合理的范围之内.

如图 3 所示, 以  $d = 4$  nm 和  $D = 4k_B T$  为例, 可以看出随着 CTAB/DMPC 摩尔比从 1:1 逐渐增加到 1:0 时, CTAB 和 DMPC 在 GNRs 表面依次形成完整的双层膜 (摩尔比为 1:1 和 3:2), 不完整的双层膜 (4:1), 长的片状胶束 (8:1), 短的蠕虫状胶束 (16:1、1:0). 其中, 部分蠕虫会以一定的螺旋缠绕住 GNRs. 这些形貌与 Tao 等 [27] 改变 GNRs 表面两种互不相溶的高分子聚合物的摩尔比形成的形貌十分相似. 本文还绘制了 GNRs 表面修饰剂分布的投影展开图, 来更好地观察这些形貌, 见附录 D 中的图 D1.

与图 2 中不含 GNRs 的形貌相比, 图 3 中 CTAB 和 DMPC 变得更加有序. 例如, 当摩尔比等于 1:1 和 3:2 时, CTAB 和 DMPC 不再是变形

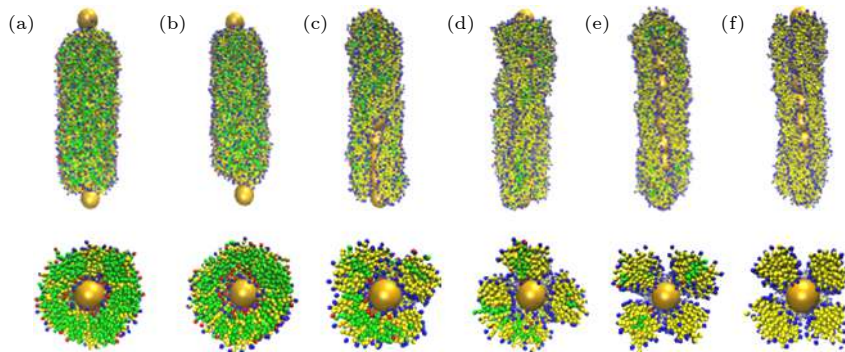


图 3 GNRs-CTAB-DMPC 复合体在  $d = 4$  nm,  $D = 4k_B T$  时的组装形貌, 其中 CTAB/DMPC 摩尔比分别为 (a) 1:1, (b) 3:2, (c) 4:1, (d) 8:1, (e) 16:1, (f) 1:0

Fig. 3. Morphology of assembled GNRs-CTAB-DMPC complex with  $d = 4$  nm and  $D = 4k_B T$ . The CTAB/DMPC molar ratio is (a) 1:1, (b) 3:2, (c) 4:1, (d) 8:1, (e) 16:1, (f) 1:0, respectively.

的椭圆形囊泡, 而是均匀地包裹住 GNRs; 当摩尔比为 4:1 时, CTAB 和 DMPC 不再以片状胶束分散在盒子中, 而是均匀地包覆上 GNRs, 并留下一道和 GNR 的轴线近似平行的裂缝; 当摩尔比更大时, CTAB 和 DMPC 不再是随机分散的蠕虫, 而是大致沿一个方向缠绕住 GNRs.

尽管 GNRs 对 CTAB 和 DMPC 的组装有很强的诱导作用, 但不会严重破坏它们的内部结构. 当摩尔比小于等于 3:2 时, GNRs 表面的 CTAB 和 DMPC 呈现完整的双层膜, 这与实验推测一致<sup>[24]</sup>. 但是, 当摩尔比大于等于 4:1 时, CTAB 和 DMPC 不再是完整的双层膜, GNRs 表面也有不同程度的裸露, 这一现象是实验没有注意或无法观测到的.

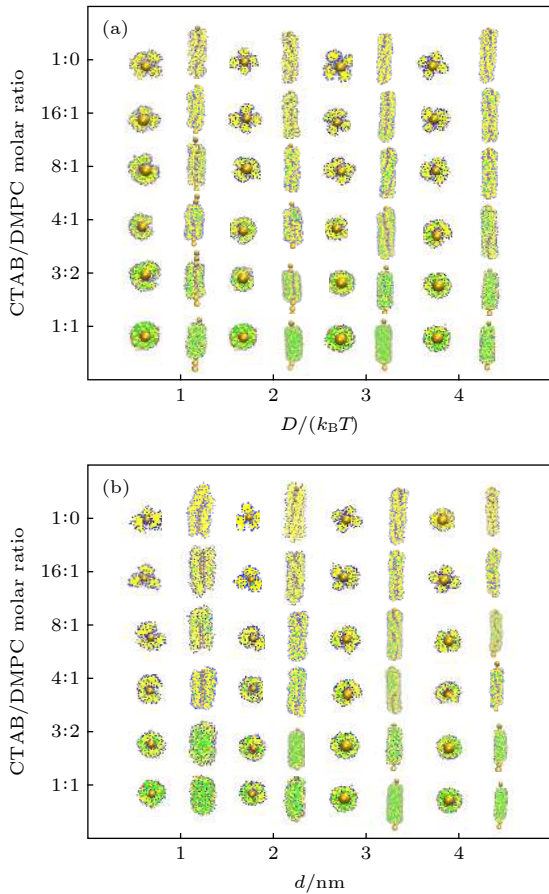


图 4 (a) 当金纳米棒直径  $d = 4 \text{ nm}$  时, GNRs-CTAB-DMPC 复合体在不同 CTAB/DMPC 摩尔比及  $D$  下的组装形貌; (b) 当 Morse 势参数  $D = 4k_B T$  时, GNRs-CTAB-DMPC 复合体在不同 CTAB/DMPC 摩尔比及  $d$  下的组装形貌

Fig. 4. (a) Morphology of assembled GNRs-CTAB-DMPC complex at various CTAB/DMPC molar ratio and  $D$  with given GNR diameter  $d = 4 \text{ nm}$ ; (b) morphology of assembled GNRs-CTAB-DMPC complex at various CTAB/DMPC molar ratio and  $d$  with given Morse potential parameter  $D = 4k_B T$ .

图 4(a) 和图 4(b) 展示了不同  $D$  和  $d$  下组装形貌随 CTAB/DMPC 摩尔比的变化趋势. 可以看出, 组装形貌受到  $D(d)$  的影响较小, 主要与摩尔比有关. 在每一种  $D$  和  $d$  的情况下, 形貌随着摩尔比变化的规律与图 3 非常相似.

### 3.3 CTAB 和 DMPC 在蠕虫或双层膜内部的分布

为了更好地理解 CTAB 和 DMPC 在 GNRs 表面组装的细节, 定义了修饰剂分子的骨架和 GNRs 形成的夹角  $\alpha$ , 来区分蠕虫和双层膜. 如图 5(a) 和图 5(b) 所示,  $\alpha$  角是  $H_1$ -GN 和  $H_1$ -T 两条向量之间的夹角. 根据  $\alpha$  角大小可判断修饰剂分子所处的位置: 当  $0^\circ < \alpha < 40^\circ$  时, 修饰剂分子分布在远离 GNRs 的一侧 (称之为外层); 当  $140^\circ < \alpha < 180^\circ$  时, 修饰剂分子分布在靠近 GNRs 的一侧 (称之为内层); 当  $40^\circ < \alpha < 140^\circ$  时, 修饰剂分子分布在中间区域 (称之为中间层).

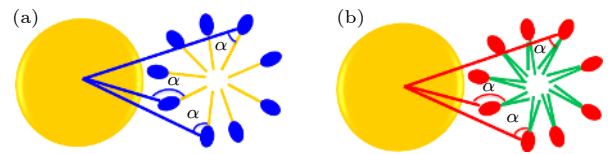


图 5 (a) CTAB 和 (b) DMPC 的  $\alpha$  角的定义示意图

Fig. 5. Schematic diagram of definition of  $\alpha$  for (a) CTAB and (b) DMPC.

在游离的蠕虫形貌中,  $\alpha$  角在  $0 - 180^\circ$  之间均匀分布. 假设蠕虫被 GNRs 吸附以后不会发生严重的变形 (图 6(a) 中  $F_{\text{worm}}$  与  $D$  无关从侧面证实了这一点), 那么中间层的修饰剂百分比近似为  $(140 - 40)/180 = 56\%$ . 而对于平整的双层膜来说, 修饰剂分子会更多地分布在内外两层. 据此, 通过对所有吸附的修饰剂分子的  $\alpha$  角进行统计, 可以分析体系中蠕虫和双层膜的含量. 为了方便分析, 定义了蠕虫系数  $F_{\text{worm}}$ :

$$F_{\text{worm}} = \left\langle \frac{\sum_{40^\circ < \alpha_i < 140^\circ} \alpha_i}{\sum_{0^\circ < \alpha_i < 180^\circ} \alpha_i} \right\rangle, \quad (13)$$

(13) 式的分母是对所有被 GNRs 吸附的修饰剂按照  $\alpha$  角进行的求和; 分子是对被 GNRs 吸附的中间层修饰剂按照  $\alpha$  角进行的求和,  $\langle \cdot \rangle$  代表求系综平均.  $F_{\text{worm}}$  值越大, 说明体系中蠕虫的比例越高, 双层膜的比例越低.

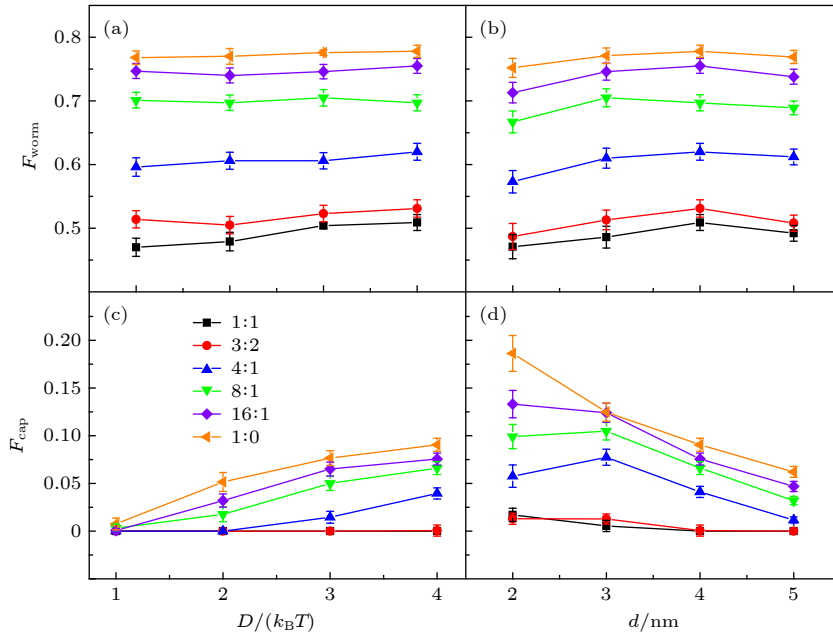


图 6 (a) 修饰剂的蠕虫系数  $F_{\text{worm}}$  与  $D$  的关系图; (b)  $F_{\text{worm}}$  与  $d$  的关系图; (c) GNRs 的覆盖率  $F_{\text{cap}}$  与  $D$  的关系图; (d)  $F_{\text{cap}}$  与  $d$  的关系图; 不同颜色的直线代表不同的摩尔比

Fig. 6. (a) Worming coefficient  $F_{\text{worm}}$  of coating agents as a function of  $D$ ; (b)  $F_{\text{worm}}$  as a function of  $d$ ; (c) capping rate  $F_{\text{cap}}$  of GNRs as a function of  $D$ ; (d)  $F_{\text{cap}}$  as a function of  $d$ . Results are obtained at various CTAB/DMPC molar ratios, shown in different colors.

如图 6(a) 和图 6(b) 所示, 当  $D$  和  $d$  不变时, 摩尔比越大, 修饰剂的  $F_{\text{worm}}$  越大, 说明体系中出现了更多的蠕虫; 增加  $D$  或  $d$ , 修饰剂的  $F_{\text{worm}}$  几乎保持不变. 这些结果和图 4 中的形貌一致, 同时说明影响蠕虫的主要因素是 CTAB/DMPC 的摩尔比, 而与 GNRs 的直径大小或者 GNRs 对修饰剂的吸附力强弱无关.

当摩尔比增加时, 体系中 CTAB 的比例增加, CTAB 的增多使得体系的蠕虫化程度提高, 这一现象和 CTAB 的结构有关. CTAB 的头部大而尾巴小, 侧面投影呈现倒三角的形状, 使得它们更容易组装成胶束, 在金纳米棒表面以多角度吸附, 形成蠕虫. 而 DMPC 的头部比 CTAB 略小, 并且多了一条尾巴, 侧面投影呈现梯形的形状, 易于形成平面双层膜, 在金纳米棒表面以垂直于轴的角度吸附, 不易形成蠕虫. 这一现象提示我们, 在实验室制备 GNRs 时, 可以根据需要选择合适形状的修饰剂分子.

### 3.4 CTAB 和 DMPC 沿 GNRs 轴向的分布

在图 4(a) 和图 4(b) 的形貌中, GNRs 的两端存在较大程度的裸露. 为了定量地研究这一问题, 定义了 GNRs 表面的覆盖率:

$$F_{\text{cap}} = \left\langle 1 - \frac{N_{2-9}}{N_{1-10}} \right\rangle, \quad (14)$$

这里,  $N_{2-9}$  和  $N_{1-10}$  分别是第 2—9 和第 1—10 个 GN 珠子吸附的修饰剂分子个数. 覆盖率描述了两端的 GN 珠子吸附的修饰剂占总吸附的修饰剂的比例, 反映了修饰剂朝两端迁移的程度. 理想情况下, 覆盖率为  $2/10=0.2$ .

如图 6(c) 和图 6(d) 所示, 当 CTAB/DMPC 摩尔比为 1:1 和 3:2 时, GNRs 的覆盖率几乎为 0, 对应的 GNRs 两端有着非常大程度上的裸露 (图 4). 这些形貌的共同特点是修饰剂的吸附层非常完整. 完整的膜被拉长需要克服很高的能量, 所以不容易包覆住 GNRs 的两端. 当 CTAB/DMPC 摩尔比大于等于 4:1 时, GNRs 的覆盖率逐渐增加. 此时, 修饰剂形成了片状的胶束或者蠕虫 (图 4), 相比于完整的双层膜来说, 它们更容易延展, 只需要克服很少的能量就可以移动到 GNRs 的两端.

在相同的摩尔比下, 随着相互作用强度  $D$  的增加, GNRs 两端的覆盖率逐渐增大 (图 6(c)). 覆盖率和  $D$  的正相关说明了修饰剂的吸附需要一定的吸附力来维持, 换句话说, GNRs 的两端是吸附的不稳定区域. 而当 GNRs 直径  $d$  增加时, GNRs 两端的覆盖率逐渐减小. 可能的原因是, 随着  $d$  的

增加 GNRs 表面的曲率减小, 吸附层变得更加平整, GNRs 和吸附层之间的接触面积更大, 需要克服更多的能量来覆盖 GNRs 的两端.

我们注意到,  $d = 2 \text{ nm}$  处覆盖率明显偏低. 为了找到覆盖率异常的原因, 对  $d = 2, 3, 4 \text{ nm}$ , 摩尔比为 4:1 的体系各补充了 2 个平行样. 在对 3 个样本进行平均以后, 发现覆盖率仍然在  $d = 2 \text{ nm}$  处存在异常的极小值 (数据未列出). 事实上, 摩尔比为 8:1, 16:1 的体系中也存在这一现象. 可能原因是饱和和吸附的修饰剂个数和 GNRs 的直径 (比表面积) 之间并不是严格的线性关系, 但在制备初始结构时却按照线性的比例关系来添加总修饰剂个数, 使得  $d = 2 \text{ nm}$  的体系中总修饰剂个数不足, 从而让覆盖率偏低. 对于摩尔比为 1:0, 3:2, 1:1 的体系, 在  $d = 2 \text{ nm}$  处没有发现覆盖率异常. 这是因为纯 CTAB 蠕虫 (摩尔比 1:0) 的延展性最强, 可以弥补修饰剂个数不足带来的影响; 而完整的双层膜 (摩尔比 3:2, 1:1) 很难被拉伸至 GNRs 两端, 使得覆盖率对  $d$  的依赖关系不明显. 不管怎样, 图 6 中覆盖率和  $d$  的整体依赖关系仍然存在, 实验可以参考该规律来添加修饰剂, 让 GNRs 两端刚好被包覆.

实验室在制备 GNRs 时, 最后一步常常进行离心分离操作, 这一步很可能会将吸附较弱的修饰

剂分子从 GNRs 上剥离. 从模拟中能够发现, GNRs 两端被修饰剂覆盖的程度较底, 吸附较弱, 这些修饰剂分子 (尤其是 DMPC) 会被优先分离掉. 这样, 两端的金珠子很可能裸露出来, 这和实验上猜测的修饰剂完全包覆 GNRs 的结构有所不同. GNRs 的裸露部位和程度还可以解释实验上看到的 CTAB 和 DMPC 不同的组装行为<sup>[24]</sup>: 对于 DMPC 和 GNRs 组装的双层膜包覆形貌, 由于金纳米棒的两端裸露得多, 静电排斥作用使它们不易头碰头相连, 而是在侧面以肩并肩的方式组装; 但当 CTAB 较多时, 修饰剂以蠕虫缠绕, 金纳米棒的中间部位有更大程度的裸露而使侧面之间的排斥更强, GNRs 倾向以头碰头的形式相连. 另外, 多个 GNRs 在进行头碰头组装时, 表面的蠕虫很可能发生融合, 这也许可以解释 Wang 等<sup>[28]</sup> 观察到的 GNRs 较大规模的手性螺旋形态.

### 3.5 CTAB 和 DMPC 在 GNRs 表面的径向分布

3.4 节中计算了 GNRs 的覆盖率, 它反映了修饰剂的吸附层在 GNRs 表面的铺展面积. 为了定量地研究吸附层的厚度, 还计算了径向分布函数 (radial distribution function, RDF). 图 7 给出了在不同 CTAB/DMPC 摩尔比及不同  $D$  下, GNRs

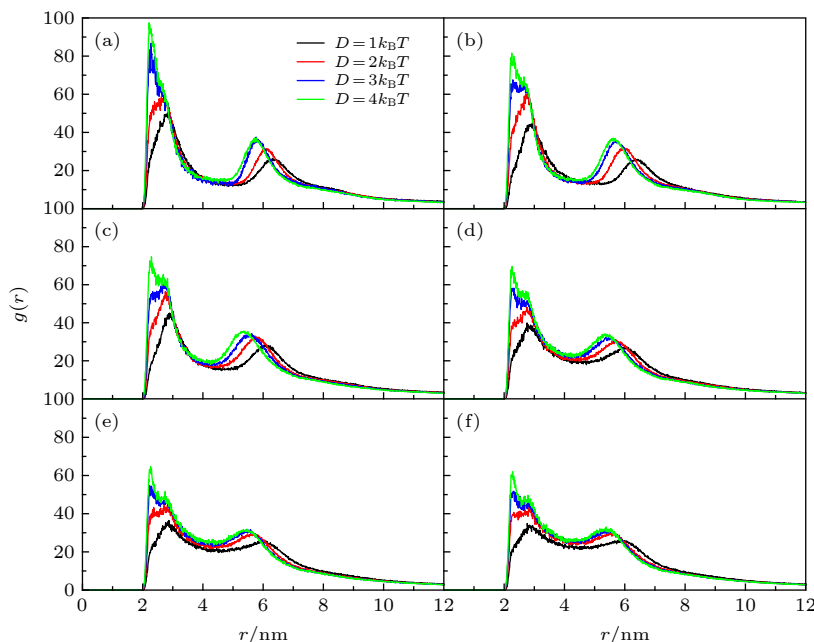


图 7 CTAB 与 DMPC 的  $H_1$  珠子和金珠子在不同  $D$  及 CTAB/DMPC 摩尔比下的 RDF, 其中摩尔比分别为 (a) 1:1, (b) 3:2, (c) 4:1, (d) 8:1, (e) 16:1, (f) 1:0

Fig. 7. RDF between  $H_1$  bead of CTAB and DMPC and gold bead at various  $D$  and CTAB/DMPC molar ratios. The molar ratio is (a) 1:1, (b) 3:2, (c) 4:1, (d) 8:1, (e) 16:1, (f) 1:0, respectively.

表面的 CTAB 与 DMPC 的  $H_1$  珠子与金珠子之间的 RDF. 当  $D \leq 2 k_B T$  时, RDF 曲线在 3 和 6 nm 附近会出现 2 个峰 (位置记作  $r_2, r_3$ ), 分别对应靠近 GNRs 的内层和远离 GNRs 的外层. 当  $D \geq 3 k_B T$  时, RDF 曲线在 2.5 nm 附近还会出现 1 个额外的峰 (位置记作  $r_1$ ), 对应的  $H_1$  珠子陷入相邻 GN 珠子之间的缝隙里 (附录 E 中的图 E1). 在 RDF 曲线上, 对  $r_2$  和  $r_3$  作差, 可以近似得到蠕虫或双层膜厚度  $L_{mem}$ . 不同  $D$  及 CTAB/DMPC 摩尔比下, GNRs 表面 CTAB 与 DMPC 的  $H_1$  珠子的  $r_1, r_2, r_3$  和  $L_{mem}$  的值见附录 E 中的表 E1.

如图 8 所示, 无论是增加  $D$  还是增加摩尔比,  $L_{mem}$  都是整体降低. 进一步分析发现, 这两种方式减小膜厚的原因不同. 当  $D$  逐渐增加时,  $r_2, r_3$  明显降低, 并且  $r_3$  降低的幅度更大, 使得修饰剂的吸附层变薄. 而增加摩尔比时,  $r_2$  没有发生明显的变化,  $r_3$  明显降低, 这是由 CTAB 分子本身比 DMPC 分子更短造成的.

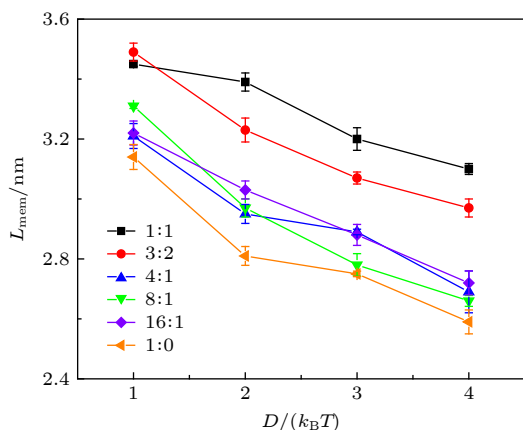


图 8 不同 CTAB/DMPC 摩尔比下得到的膜厚度  $L_{mem}$  与  $D$  的关系图.

Fig. 8. Membrane thickness  $L_{mem}$  as a function of  $D$ . Results are obtained at various CTAB/DMPC molar ratios.

### 3.6 蠕虫状胶束的螺旋形貌

一个有趣的发现是, 当 CTAB/DMPC 的摩尔比为 16:1 和 1:0 时, 修饰剂形成的蠕虫在 GNRs 表面以一定的倾斜角沿同一方向缠绕 (图 4 和图 D1), 形成了特殊的螺旋形貌. 为了定量估算蠕虫的倾斜程度, 绘制了修饰剂在 GMRs 表面的位置分布图, 以极角  $\theta$  和坐标  $z$  来标识 (详见附录 D), 称为投影展开分布图. 对  $\theta(z)$  做线性拟合得到的斜率可用于衡量螺旋程度 (图 9). 可以看到, 随着  $D$  的增加, 拟合斜率不断减小, 蠕虫的倾斜程

度也逐渐降低, 说明在较强的吸附作用下螺旋形貌不易维持. 当  $D$  给定时, 在摩尔比为 1:0 的体系中, 蠕虫斜率更大, 螺旋更加明显, 这意味着 DMPC 对螺旋的形成起到了一定的阻碍作用.

### 3.7 GNRs-CTAB-DMPC 复合体形貌的形成机制

GNRs-CTAB-DMPC 复合体的多种形貌可以通过考察吸附在固体表面的膜的形状能来定性解释. 膜的形状能  $\varepsilon = (\sigma - |W|)A = (2\kappa m^2 - |W|)A$  由表面张力  $\sigma$  和黏附能密度  $|W|$  决定 [51], 其中  $\sigma$  与膜的弯曲刚度  $\kappa$  和自发曲率  $m$  的平方成正比;  $|W|$  与本文中修饰剂头部和 GNRs 表面的作用强度  $D$  有关;  $A$  是膜面积. 当  $\sigma > |W|$  时, 膜可以从固体表面解吸附, 形状发生变化, 其变化趋势与自由膜的自发曲率有关. 当 CTAB/DMPC 摩尔比较小时, 修饰剂组装成平面双层膜或囊泡, 自发曲率较小甚至为零, 膜易于以完整双层膜的形式吸附在固体表面. 当 CTAB/DMPC 摩尔增加时, 修饰剂组装成片状胶束, 自发曲率增加, 膜与固体表面吸附能力降低, 倾向于以裂片形式黏附在固体表面; 进一步增加 CTAB, 修饰剂组装成类球状或蠕虫状胶束, 自发曲率更大, 不易吸附到固体表面, 而是倾向于以蠕虫状附着. 该能量公式成立的条件是假设固体表面是平面, 对于弯曲固体表面, 还要考虑其本身的曲率. 对于柱形的 GNRs, 它和胶束 (相对于 GNRs 的轴心) 具有反向曲率, 这使得胶束不易吸附到 (特别是半径小、曲率高的) GNRs 的表面, 因而修饰剂呈现明显裂痕和螺旋. 另外, CTAB 质量比 DMPC 小, 对  $D$  的变化更加敏感; CTAB 带电荷, 彼此之间存在排斥, 而 DMPC 的加入会减弱胶束间的排斥, 使胶束融合逐渐形成比较规则的蠕虫、裂片. 简而言之, GNRs 的固有曲率、CTAB/DMPC 混合膜或胶束的自发曲率以及黏附能之间通过协同和竞争, 最终使修饰剂在 GNRs 的表面形成了各种有趣的形貌.

## 4 结论

本文采用隐式溶剂耗散粒子动力学模拟的方法研究了 GNRs-CTAB-DMPC 复合体的自组装. 结果表明, CTAB/DMPC 摩尔比是影响形貌的最主要因素, 随着摩尔比的增加, 修饰剂会在 GNRs 表面先后经历完整的双层膜、不完整的双层膜、长

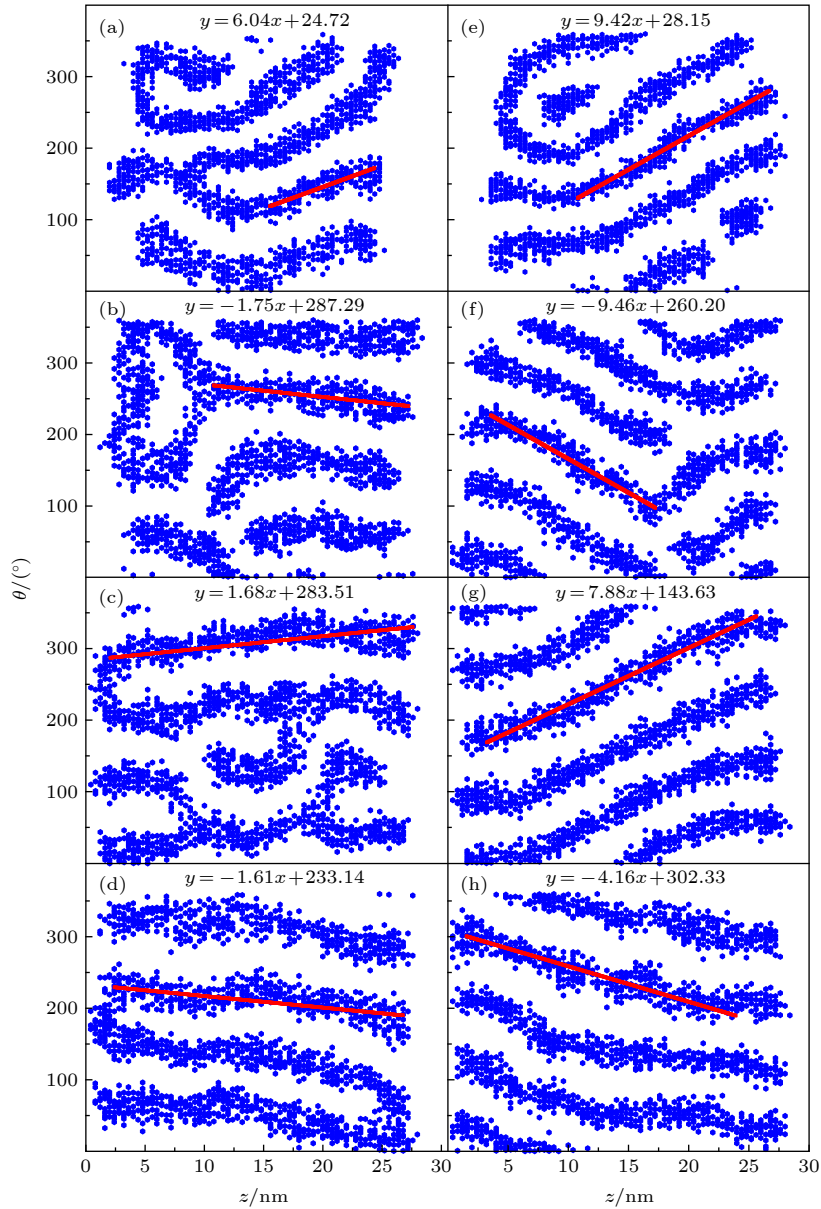


图 9 不同  $D$  下得到的 GNRs 表面修饰剂的投影展开分布图 (GNRs 直径  $d = 4$  nm), 其中, 线性拟合斜率代表螺旋程度; 左图是 CTAB/DMPC 摩尔比为 16:1 的结果, (a)  $D = 1k_B T$ , (b)  $D = 2k_B T$ , (c)  $D = 3k_B T$ , (d)  $D = 4k_B T$ ; 右图是 CTAB/DMPC 摩尔比为 1:0 的结果, (e)  $D = 1k_B T$ , (f)  $D = 2k_B T$ , (g)  $D = 3k_B T$ , (h)  $D = 4k_B T$

Fig. 9. Projected expansion map of coating agent distributing on the surface of GNRs with  $d = 4$  nm. The slope of the linear fitting represents the spiral degree. The left panels are results at CTAB/DMPC molar ratio of 16:1 with (a)  $D = 1k_B T$ , (b)  $D = 2k_B T$ , (c)  $D = 3k_B T$ , (d)  $D = 4k_B T$ . The right panels are results at CTAB/DMPC molar ratio of 1:0 with (e)  $D = 1k_B T$ , (f)  $D = 2k_B T$ , (g)  $D = 3k_B T$ , (h)  $D = 4k_B T$ .

片状胶束、以及螺旋缠绕 GNRs 的蠕虫状胶束. 完整双层膜的形貌验证了实验上的一个猜测, 而其他三种形貌则是全新的发现. 另外, 通过减小 GNRs 的直径、增加修饰剂中 CTAB 的含量、或增加修饰剂和 GNRs 之间的作用强度, 可以让 GNRs 的表面尤其是两端被完整包裹, 同时让包覆层变薄. 以上的分析结果使得能够在分子水平上深刻地理解修饰剂对 GNRs 自组装形貌的影响, 弥补了实验

表征手段的不足, 有助于实现 GNRs 的可控自组装. 在后续工作中, 我们会进一步分析 GNRs 的刚度和修饰剂的弹性性质, 深入研究不同修饰剂的交换动力学以及更大尺度的组装行为.

#### 附录 A DPD 力场的非键参数和成键参数

本文采用了隐式溶剂耗散粒子动力学力场. 事实上, 从模拟体系大小和物质种类的角度出发, 也可以采用 Dry

Martini 力场<sup>[52]</sup>. 然而, Dry Martini 力场无法灵活地添加自定义的势能函数. 另外, 本文中的金珠子尺寸过大, 需要设置较大的截断半径, 严重影响了模拟效率. 为了可以灵活地自定义势能函数, 并对不同的相互作用设置不同的截断半径, 使用了本课题组自写的程序, 该程序目前支持显式和隐式耗散粒子动力学力场<sup>[43,46]</sup>.

为了保证模拟体系的合理性和性质的准确性, 需要根据相互作用的类型以及珠子的特点选择合适的势能函数并设置参数. 1) 对于磷脂, 采用了最近发表的 DPD 力场参数<sup>[43,46]</sup>, 这些参数很好地重现了磷脂的结构性质和弹性性质. 对于 CTAB, 直接沿用了磷脂的相关参数. 附录 B 中 DMPC 和 CTAB 的性质测试结果确认了这套参数的合理性. 2) 为了

提高模拟速度, 将直径 2—5 nm 的金原子团簇作为一个粗粒化珠子. 此时, 如果采用较为柔软的 DPD 势能函数, 会让金珠子和其他珠子发生非物理交叠. 因此采用硬球 L-J 势来描述与金珠子有关的体积排斥作用. 在设置 L-J 势的参数时, 参考的是文献值<sup>[48]</sup>和珠子的尺寸. 3) 为了体现不同修饰剂头部和 GNRs 相互作用的差异性, 采用了 Morse 势. Morse 势的  $D$  越大, 相互作用强度越强,  $D$  取值的范围参考了我们上一个工作<sup>[42]</sup>. 4) 在最近发表的 DPD 力场参数的文章中<sup>[43,46]</sup>, 将 DMPC 的两个头部珠子作为总电量为零的偶极子来加快模拟速度. 由于采用了该力场的大部分参数, 为了不影响性质的准确性, 该工作沿用了这种处理头部珠子的方式.  $a_{ij}$  的取值见表 A1.  $\sigma$ ,  $c$ ,  $s$  的取值见表 A2. GNRs, CTAB, DMPC 的成键参数见表 A3.

表 A1 DPD 力场中  $a_{ij}$  参数的取值 (ION, H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>, M, T 珠子分别和文献 [43] 中的 W, Q<sub>0</sub>, Q<sub>a</sub>, N<sub>a</sub>, C 珠子一一对应)

Table A1. Values of parameters  $a_{ij}$  in DPD Force field. The ION, H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>, M, and T beads correspond to the W, Q<sub>0</sub>, Q<sub>a</sub>, N<sub>a</sub>, and C beads in Ref [43], respectively.

$a_{ij}$	ION	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	M	T
ION	100	98	98	102	130
H <sub>1</sub>	98	110	100	102	130
H <sub>2</sub>	98	100	110	102	130
M	102	102	102	100	110
T	130	130	130	110	100

表 A2 Im-DPD 力场中  $c$ ,  $\sigma$  和  $s$  参数的值  
Table A2. Values of  $c$ ,  $\sigma$ ,  $s$  in Im-DPD Force field.

	ION	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	M	T
$c$	0	19.37	19.37	20.02	24.56
$\sigma$	0.5385	0.536	0.536	0.541	0.566
$s$	0.625	0.625	0.625	0.7135	0.7135

表 A3 Im-DPD 力场中的键长、键角和对应的力参数 ( $d$  是以纳米为单位的金纳米棒的直径)

Table A3. Equilibrium bonds, angles, and corresponding force constants in Im-DPD Force field.  $d$  is the diameter of GNRs in unit of nanometer.

bond	$L_0/r_0$	$K_2/k_B T \cdot r_0^{-2}$	angle	$\theta_0/(\circ)$	$K_3/k_B T$
GN—GN	$d/0.71$	512	GN—GN—GN	180	600
H <sub>1</sub> —T	0.47	512	H <sub>2</sub> —M—M	120	6
H <sub>1</sub> —H <sub>2</sub>	0.47	512	H <sub>2</sub> —M—T	180	6
H <sub>2</sub> —M	0.47	512	M—T—T	180	6
M—M	0.31	512	T—T—T	180	6
M—T	0.59	512			
T—T	0.59	512			

## 附录 B DMPC 和 CTAB 的性质测试

为了更好地控制温度, 不施加长程处 ( $r > r_0$ ) 的耗散随机力, 这需要对文献 [46] 中的  $s = \{0.46, 0.46, 0.46, 0.734, 0.734\}$  进行调整, 来重现 DMPC 的性质. 对  $s$  重新进行了参数化<sup>[46]</sup>, 最终得到  $s = \{0.625, 0.625, 0.625, 0.7135, 0.7135\}$ . 在这套新的  $s$  下, DMPC 在大盒子中可组装成囊泡. 还测试了 DMPC 双层膜的性质 (计算细节见文献 [43, 46]): 在表面张力为零处的膜面积为  $0.6996 \text{ nm}^2 = 1.39r_0^2$ , 双层膜厚度为 4.07 nm, 抗弯刚度为  $19.8k_B T = 0.82 \times 10^{-19} \text{ J}$ . 与显式溶剂 DPD 模拟的结果<sup>[43]</sup> (膜面积为  $1.355r_0^2$ , 膜厚为 3.56 nm, 抗弯刚度为  $0.5 \times 10^{-19} \text{ J}$ ) 相比, 新的控温系综结合新的  $s$  参数模拟的结果在可以接受的范围内.

为了测试 Im-DPD 力场下 CTAB 的性质, 进行了纯 CTAB 的模拟, 体系中含有 72 个 CTAB 分子和 72 个 1 价阴离子, 其他模拟条件与 CTAB/DMPC 体系相同. 表 B1 列出了 CTAB 胶束的胶束直径、离心率、电离度等性质, 并

表 B1 单个 CTAB 胶束的模拟结果, 其中,  $D$  是胶束的直径,  $e$  是离心率,  $\alpha$  是 CTAB 分子的电离度 (更多细节详见文献 [50]), 表格中的前 3 行数据来自文献 [50], 用作对比分析

Table B1. Simulations results of the single CTAB micelle.  $D$  is the diameter of the micelle,  $e$  is the eccentricity, and  $\alpha$  is the degree of ionization of CTAB molecules (see Ref. [50] for details). The data in the first three lines are taken from Ref. [50] for comparison.

Force Field	$D/\text{nm}$	$e$	$\alpha$
All-atomic	4.79	0.29	0.63
Martini	4.54	0.14	0.78
Dry Martini	4.42	0.12	0.73
Im-DPD	5.13	0.16	0.68

列出了全原子、有水 Martini 和无水 Martini 模拟的结果. 结果显示, CTAB 在这些不同的力场下的性质非常接近.

由于 Im-DPD 比其他力场模拟速度更快, 所以在本文中采用该力场. 需要注意, 本文关心的是 GNRs 和 CATB/DMPC 修饰剂之间的相互作用, 所以目前的  $s$  参数能够满足模拟需要, 尽管它仍然有较大的提升空间.

### 附录 C DMPC 和 GNRs 的形貌

图 C1 为纯 DMPC 和  $d = 4 \text{ nm}$ ,  $D = 4k_B T$  时 GNRs-DMPC 的组装形貌, 可以看出, 单纯的 DMPC 会形成囊泡, 加入 GNRs 以后磷脂 ( $d = 4 \text{ nm}$ ,  $D = 4k_B T$ , CTAB/DMPC 摩尔比为 0:1) 会以双层的形式包裹住 GNRs, 这和我们前期工作观察到的现象一致<sup>[42]</sup>. 结合图 C1 和图 3 可以发现, 摩尔比小于 3:2 时修饰剂均以完整双层膜的形式对 GNRs 包覆. 当  $d$  和  $D$  等于其他值时, 观察到类似的现象. 由于本文重点研究 CTAB 对形貌的影响, 所以不对摩尔比为 0:1 的体系做过多介绍.

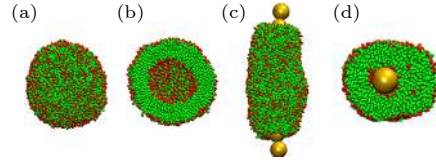


图 C1 纯 DMPC 和  $d = 4 \text{ nm}$ ,  $D = 4k_B T$  时 GNRs-DMPC 的组装形貌 (a) DMPC 的形貌及 (b) 切面图; (c) GNRs-DMPC 的形貌及 (d) 切面图

Fig. C1. Morphology of the pure DMPC lipids and assembled GNRs-DMPC complex with  $d = 4 \text{ nm}$  and  $D = 4k_B T$ : (a) Morphology and (b) cross-sectional view of DMPC; (c) morphology and (d) cross-sectional view of GNRs-DMPC.

### 附录 D GNRs 表面修饰剂分布的投影展开图

图 D1 给出了摩尔比分别为 (a) 1:1, (b) 3:2, (c) 4:1, (d) 8:1, (e) 16:1, (f) 1:0 情况下,  $d = 4 \text{ nm}$  和  $D = 4k_B T$  时 GNRs 表面修饰剂的投影展开分布图.

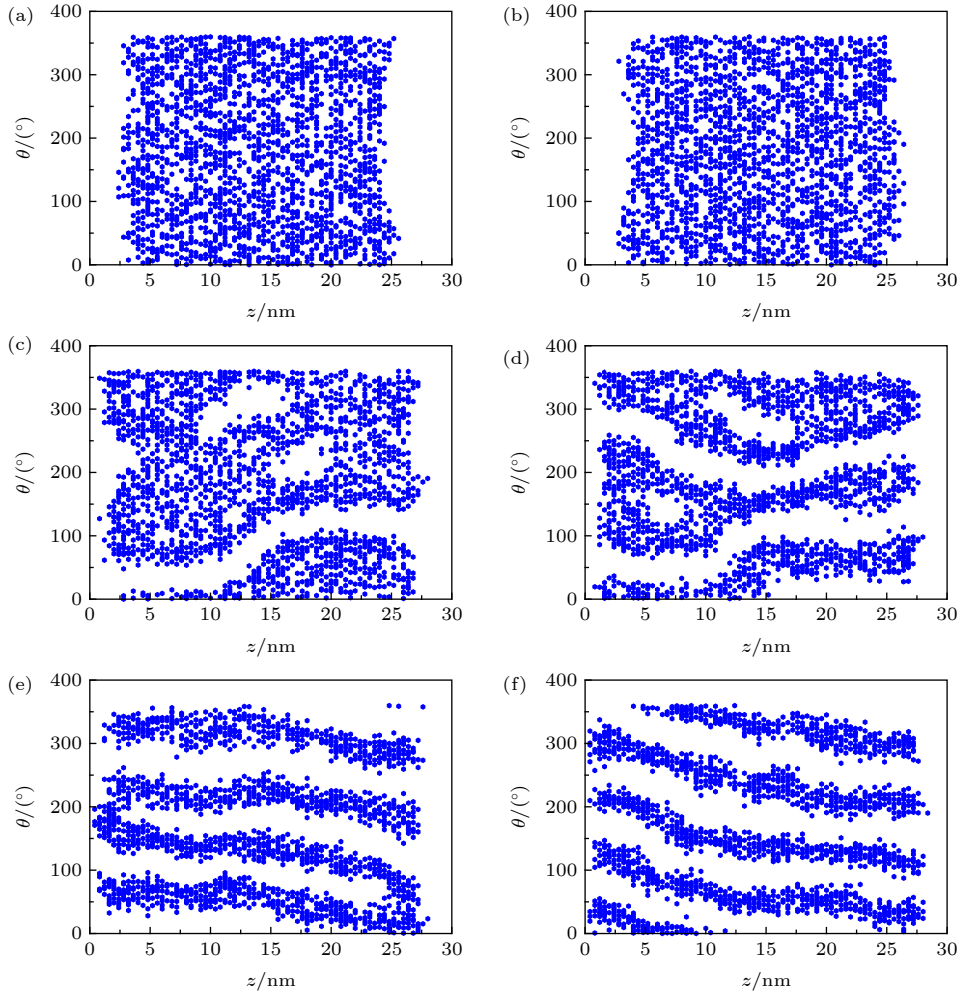


图 D1  $d = 4 \text{ nm}$  和  $D = 4k_B T$  时 GNRs 表面修饰剂的投影展开分布图, 其中摩尔比分别为 (a) 1:1, (b) 3:2, (c) 4:1, (d) 8:1, (e) 16:1, (f) 1:0

Fig. D1. Projected expansion map of coating agents distributing on the surface of GNRs. Data is obtained at  $d = 4 \text{ nm}$  and  $D = 4k_B T$ . The CTAB/DMPC molar ratio is (a) 1:1, (b) 3:2, (c) 4:1, (d) 8:1, (e) 16:1, (f) 1:0.

表 E1 不同  $D$  及 CTAB/DMPC 摩尔比下的  $r_1, r_2, r_3$  和  $L_{\text{mem}}$   
Table E1.  $r_1, r_2, r_3$  and  $L_{\text{mem}}$  at different combinations of  $D$  and CTAB/DMPC molar ratio.

Molar ratio	$D = 1k_B T$			$D = 2k_B T$			$D = 3k_B T$				$D = 4k_B T$			
	$r_2$	$r_3$	$L_{\text{mem}}$	$r_2$	$r_3$	$L_{\text{mem}}$	$r_1$	$r_2$	$r_3$	$L_{\text{mem}}$	$r_1$	$r_2$	$r_3$	$L_{\text{mem}}$
1:1	2.88	6.33	3.45	2.72	6.11	3.39		2.62	5.82	3.2	2.24	2.68	5.78	3.1
3:2	2.93	6.42	3.49	2.72	5.95	3.23		2.64	5.71	3.07	2.25	2.66	5.63	2.97
4:1	2.89	6.1	3.21	2.8	5.75	2.95	2.32	2.73	5.62	2.89	2.29	2.67	5.36	2.69
8:1	2.75	6.06	3.31	2.74	5.71	2.97	2.3	2.74	5.52	2.78	2.24	2.70	5.36	2.66
16:1	2.87	6.09	3.22	2.71	5.74	3.03	2.23	2.70	5.58	2.88	2.26	2.74	5.46	2.72
1:0	2.75	5.89	3.14	2.79	5.60	2.81	2.29	2.67	5.42	2.75	2.29	2.77	5.36	2.59

## 附录 E CTAB 和 DMPC 在 GNRs 表面的径向分布

图 E1 为 RDF 峰的位置示意图. 表 E1 列出了不同  $D$  及 CTAB/DMPC 摩尔比下的  $r_1, r_2, r_3$  和  $L_{\text{mem}}$ .

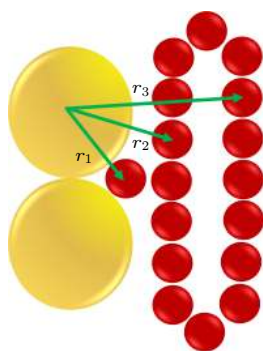


图 E1 RDF 峰的位置示意图, 其中金珠子用黄色表示, CTAB 和 DMPC 的  $H_1$  珠子用红色表示  
Fig. E1. Schematic diagram of RDF. The GN bead is shown in yellow, the  $H_1$  head beads of CTAB and DMPC were shown in red.

## 参考文献

[1] Cioffi N, Torsi L, Ditaranto N, Tantillo G, Ghibelli L, Sabbatini L, Bleve-Zacheo T, D'Alessio M, Zamboni P G, Traversa E 2005 *Chem. Mater.* **17** 5255  
 [2] Jin R C, Cao Y W, Mirkin C A, Kelly K L, Schatz G C, Zheng J G 2001 *Science* **294** 1901  
 [3] Levard C, Hotze E M, Lowry G V, Jr Brown G E 2012 *Environ. Sci. Technol.* **46** 6900  
 [4] Elahi N, Kamali M, Baghersad M H 2018 *Talanta* **184** 537  
 [5] Huang Y H, Li P 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 207301 (in Chinese) [黄运欢, 李璞 2015 物理学报 **64** 207301]  
 [6] Ke S L, Kan C X, Mo B, Cong B, Zhu J J 2012 *Acta Phys.-Chim. Sin.* **28** 1275 (in Chinese) [柯善林 阙彩侠 莫博 从博 朱杰君 2012 物理化学学报 **28** 1275]  
 [7] Singh N, Charan S, Sanjiv K, Huang S H, Hsiao Y C, Kuo C W, Chien F C, Lee T C, Chen P 2012 *Bioconjugate Chem.* **23** 421  
 [8] von Maltzahn G, Centrone A, Park J H, Ramanathan R, Sailor M J, Hatton T A, Bhatia S N 2009 *Adv. Mater.* **21**

3175  
 [9] Zhang Y, Qian J, Wang D, Wang Y, He S 2013 *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** 1148  
 [10] Cao J, Galbraith E K, Sun T, Grattan K T V 2012 *Sens. Actuators, B* **169** 360  
 [11] Li X, Qian J, He S 2008 *Nanotechnology* **19** 355501  
 [12] Mayer K M, Hafner J H 2011 *Chem. Rev.* **111** 3828  
 [13] Joshi P P, Yoon S J, Hardin W G, Emelianov S, Sokolov K V 2013 *Bioconjugate Chem.* **24** 878  
 [14] Luo T, Huang P, Gao G, Shen G X, Fu S, Cui D X, Zhou C Q, Ren Q S 2011 *Opt. Express* **19** 17030  
 [15] Zhang J B, Balla N K, Gao C, Sheppard C J R, Yung L Y L, Rehman S, Teo J Y, Kulkarni S R, Fu Y H, Yin S J 2012 *Aust. J. Chem.* **65** 290  
 [16] Troiber C, Kasper J C, Milani S, Scheible M, Martin I, Schaubhut F, Kuchler S, Radler J, Simmel F C, Friess W, Wagner E 2013 *Eur. J. Pharmacol.* **84** 255  
 [17] Xue H Y, Wong H L 2011 *ACS Nano* **5** 7034  
 [18] Martin C R 1994 *Science* **266** 1961  
 [19] Raj M A, John S A 2014 *Electrochem. Commun.* **45** 27  
 [20] Abdelrasoul G N, Cingolani R, Diaspro A, Athanassiou A, Pignatelli F 2014 *J. Photochem. Photobiol., A* **275** 7  
 [21] Johnson C J, Dujardin E, Davis S A, Murphy C J, Mann S 2002 *J. Mater. Chem.* **12** 1765  
 [22] Takahashi H, Niidome Y, Niidome T, Kaneko K, Kawasaki H, Yamada S 2006 *Langmuir* **22** 2  
 [23] Lyubartsev A P, Rabinovich A L 2011 *Soft Matter* **7** 25  
 [24] Orendorff C J, Alam T M, Sasaki D Y, Bunker B C, Voigt J A 2009 *ACS Nano* **3** 971  
 [25] Galati E, Tebbe M, Querejeta-Fernandez A, Xin H L, Gang O, Zhulina E B, Kumacheva E 2017 *ACS Nano* **11** 4995  
 [26] Galati E, Tao H, Tebbe M, Ansari R, Rubinstein M, Zhulina E B, Kumacheva E 2019 *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** 3123  
 [27] Tao H, Chen L, Galati E, Manion J G, Seferos D S, Zhulina E B, Kumacheva E 2019 *Langmuir* **35** 15872  
 [28] Wang R Y, Wang H, Wu X, Ji Y, Wang P, Qu Y, Chung T S 2011 *Soft Matter* **7** 8370  
 [29] Matthews J R, Payne C M, Hafner J H 2015 *Langmuir* **31** 9893  
 [30] Nakashima H, Furukawa K, Kashimura Y, Torimitsu K 2008 *Langmuir* **24** 5654  
 [31] Yang J A, Murphy C J 2012 *Langmuir* **28** 5404  
 [32] Sreepasad T S, Pradeep T 2011 *Langmuir* **27** 3381  
 [33] Yan Z, Zhao W J, Wang R Y 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 126101 (in Chinese) [闫昭, 赵文静, 王荣瑶 2016 物理学报 **65** 126101]  
 [34] Zhu Y, Qu C, Kuang H, Xu L, Liu L, Hua Y, Wang L, Xu C 2011 *Biosens. Bioelectron.* **26** 4387  
 [35] Wang Y T, Dellago C 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 9214

- [36] da Silva J, Dias R, da Hora G, Soares T, Meneghetti M 2018 *J. Braz. Chem. Soc.* **29** 191
- [37] Schmid N, Eichenberger A P, Choutko A, Riniker S, Winger M, Mark A E, van Gunsteren W F 2011 *Eur. Biophys. J.* **40** 843
- [38] da Silva J A, Meneghetti M R 2018 *Langmuir* **34** 366
- [39] da Silva J A, Netz P A, Meneghetti M R 2020 *Langmuir* **36** 257
- [40] Oroskar P A, Jameson C J, Murad S 2016 *Mol. Phys.* **115** 1122
- [41] Horsch M A, Zhang Z, Glotzer S C 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 056105
- [42] Wan M W, Li X X, Gao L H, Fang W H 2016 *Nanotechnology* **27** 465704
- [43] Li X X, Gao L H, Fang W H 2016 *PLoS One* **11** e0154568
- [44] Sevink G J A, Charlaganov M, Fraaije J G E M 2013 *Soft Matter* **9** 2816
- [45] Sevink G J A, Fraaije J 2014 *Soft Matter* **10** 5129
- [46] Wan M W, Gao L H, Fang W H 2018 *PLoS One* **13** e0198049
- [47] Groot R D 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 11265
- [48] Marrink S J, Risselada H J, Yefimov S, Tieleman D P, de Vries A H 2007 *J. Phys. Chem. B* **111** 7812
- [49] Humphrey W, Dalke A, Schulten K 1996 *J. Mol. Graphics* **14** 33
- [50] Illa-Tuset S, Malaspina D C, Faraudo J 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 26422
- [51] Lipowsky R 2013 *Faraday Discuss.* **161** 305
- [52] Arnarez C, Uusitalo J J, Masman M F, Ingolfsson H I, de Jong D H, Melo M N, Periole X, de Vries A H, Marrink S J 2015 *J. Chem. Theory. Comput.* **11** 260

# Morphologies of self-assembled gold nanorod-surfactant-lipid complexes at molecular level\*

Yang Ying<sup>1)</sup> Song Jun-Jie<sup>1)</sup> Wan Ming-Wei<sup>1)2)†</sup>Gao Liang-Hui<sup>1)‡</sup> Fang Wei-Hai<sup>1)2)</sup>

1) (*Key Laboratory of Theoretical and Computational Photochemistry, Ministry of Education, College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China*)

2) (*Institution of Theoretical and Computational Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China*)

( Received 25 June 2020; revised manuscript received 17 August 2020 )

## Abstract

Gold nanorods (GNRs) have aroused the extensive interest of many researchers in recent years due to their unique physicochemical properties. However, the toxic cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) is often introduced into the process of synthesizing GNRs, which hinders the wide-range applications of GNRs in clinical practice. To reduce the toxicity, the CTAB molecules coated on the surface of GNRs should be replaced by nontoxic and biocompatible agents such as phospholipid. Thus the component and morphology of the mixed coating agents on the surface of GNRs affect the physicochemical properties of GNRs. To study the morphology and properties of the coated GNRs at a molecular level, we investigate the self-assembly of GNRs, CTAB, and dimyristoyl phosphatidylcholine (DMPC) by using solvent-free dissipative particle dynamics simulations. Our results show that the morphology of the assembled complex mainly depends on the CTAB/DMPC molar ratio, while neither of the interaction strength between GNRs and the coating agents nor the diameter of GNRs has significant effect on the morphology. At a certain combination of GNRs-coating agent interaction strength with GNRs diameter, the mixture of CTAB and DMPC on the surface of GNRs undergoes a gradual change in morphology as the CTAB/DMPC molar ratio increases, including the forming of intact bilayer membrane, cracked bilayer membrane, long patches of micelles, and short wormlike micelles winding GNRs in spiral shape. The morphology of intact bilayer membrane verifies the experimental guess, while the other three morphologies are brand-new discoveries. We also find that when the GNR's diameter becomes smaller, or the CTAB/DMPC molar ratio is larger, or the interaction strength is greater, the agents cap the ends of GNRs, meanwhile the membrane thickness becomes thinner. The multiple morphologies of the assembled complexes can be qualitatively explained by the shape energy of a membrane adsorbed on a solid surface. When the surface tension of the membrane (which is proportional to the spontaneous curvature of the membrane) exceeds a critical value (which is equal to the adhesion energy density of the membrane), the membrane dissociates from the solid surface and its shape changes. The change trend is related to the spontaneous curvature of the free membrane. As a result of the synergy and competition among the inherent curvatures of GNRs, the spontaneous curvature of CTAB/DMPC membrane or micelle, as well as the adhesion energy, various interesting morphologies are produced. Our simulations and analyses directly characterize the morphological structures of CTAB and lipid coated GNRs, which allow us to in depth understand the self-assembling behaviors of GNRs at a molecular level. This is also conducive to achieving the controlled assemblies of GNRs.

**Keywords:** dissipative particle dynamics, gold nanorods, lipid, surfactant

**PACS:** 87.15.A-, 87.16.D-, 87.16.dr, 82.70.Uv

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200979

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21673021, 21421003).

† Corresponding author. E-mail: [wmbnu@foxmail.com](mailto:wmbnu@foxmail.com)

‡ Corresponding author. E-mail: [lhgao@bnu.edu.cn](mailto:lhgao@bnu.edu.cn)