

振荡场作用下聚合物/纳米棒混合体系的自组装*

王康颖 马才媛 蔚慧敏 张海涛 岑建勇
王英英 潘俊星[†] 张进军[‡]

(山西师范大学物理与信息工程学院, 太原 030031)

(2022年11月19日收到; 2023年1月2日收到修改稿)

采用元胞动力学和布朗动力学联用方法研究了振荡场作用下两嵌段共聚物/均聚物/纳米棒混合体系的自组装相行为. 通过计算模拟, 探讨了振荡场的振幅和频率对混合体系相形貌形成和演化的影响. 研究发现振荡场对体系有序结构的形成和转变有重要作用, 随着外加振荡场频率的增大, 混合体系形貌从平行于场方向的条纹结构过渡到斜层状结构再转变为垂直于场方向的条纹结构. 进一步分析了振荡场作用下体系畴尺寸的演化及纳米棒取向角的变化情况. 研究结果为制备和调控聚合物纳米复合材料有序结构提供了新的方法和参考.

关键词: 振荡场, 聚合物, 纳米棒, 自组装

PACS: 64.75.Va, 64.75.Yz, 83.10.Tv, 83.80.Tc

DOI: 10.7498/aps.72.20222207

1 引言

嵌段共聚物 (block copolymer, BCP) 由于其固有的周期性和明确的微观结构, 是调控纳米粒子 (nanoparticle, NP) 位置和排布的最佳模板之一. 其中, 两嵌段共聚物^[1-8] 由于其制备简单且能自组装形成多种新颖的周期有序结构而引起了广泛的关注, 而在两嵌段共聚物中加入均聚物可以形成宏观和微观两种跨尺度的结构, 丰富体系结构的形态, 接着在聚合物中加入第三相粒子 (例如胶体、玻璃珠、金属纳米粒子等), 构成一类常见的混合体系, 这类体系因其具有重要的应用价值而倍受重视^[9-14], 在工业领域已有十分广泛的应用.

现在, 研究嵌段共聚物与纳米粒子混合体系的理论模型已经比较多, 研究的方法既有唯象方

程^[15], 也有数值模拟^[16], 它们给出了许多与实验相符合的结果, 同时预测了一些新的结构和性质. Ginzburg 等^[17,18] 通过自洽场方法研究了二元混合物/纳米粒子复合体系中, 通过调节体系实现了从无序相到有序相的转变. Lee 等^[19] 采用自洽场方法研究了纳米粒子的组成比例和亲和力对两嵌段共聚物相结构的影响. Osipov 等^[20-22] 使用强、弱分离极限理论研究了低浓度各向异性纳米粒子在两嵌段共聚物中的分布情况. Diaz 等^[23-25] 使用元胞动力学 (CDS)/布朗动力学 (BD) 联用方法研究了 Janus 纳米粒子 (JNPs) 在嵌段共聚物混合物中的自组装行为, 发现了许多聚集和有序相形成的实例. 2006年, Sides 等^[26] 使用平均场理论方法研究了掺杂胶体或纳米粒子的两嵌段共聚物混合体系相分离性质以及平衡态结构, 并从理论和实验两个角度进行对照, 最终的畴形貌图得到了很好的吻合. 2008年, Kim 等^[27] 通过实验研究了嵌段聚

* 山西省应用基础研究计划 (批准号: 20210302123245, 20210302123337)、山西省研究生教育创新项目 (批准号: 2021Y489) 和国家级大学生创新创业项目 (批准号: 20220297) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: panjx@sxnu.edu.cn

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

合物 polystyrene-block-poly(4-vinylpyridine) 在振荡场作用下的自组装行为, 实现了体系平行到垂直有序结构的相转变. Guo 等^[28–32] 通过计算模拟研究了嵌段共聚物/均聚物/纳米棒混合体系的自组装行为, 通过调节纳米棒长度和数目, 体系形成了规整的纳米线结构.

大量研究已经证明, 施加外场是调控聚合物纳米复合体系行之有效的方法之一^[33–40]. 振荡场作用可以使体系产生各种新奇的有序结构以及实现结构之间的转变和有效调控^[41–50]. 因此, 本文将通过计算机模拟研究振荡场作用下两嵌段共聚物/均聚物/纳米棒混合体系的自组装相行为, 从而获得调控体系有序结构形成和转变的有效途径.

2 模型和方法

本文采用 CH/BD(Chan-Hilliard/ Brownian Dynamics) 模型^[51–53] 来研究对称两嵌段共聚物(AB)/均聚物(C)/纳米棒(NRs)混合体系的自组装相行为. 其中, 嵌段共聚物由 A 嵌段和 B 嵌段通过化学键连接而成, 均聚物由 C 单体组成.

采用 Chan-Hilliard 方程描述对称聚合物混合体系随时间的演化:

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = M_\eta \nabla^2 \frac{\delta F}{\delta \eta}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = M_\psi \nabla^2 \frac{\delta F}{\delta \psi}, \quad (2)$$

其中, M_η 和 M_ψ 分别为混合体系和嵌段共聚物体系的迁移率. 混合体系的各相体积分数满足 $\phi_A + \phi_B + \phi_C = \text{常数}$. 在体积不可压缩条件下, 设立两个独立变量 $\psi = \phi_A - \phi_B$ 和 $\phi = \phi_A + \phi_B$. 为了方便计算, 用序参量 $\eta = \phi_A + \phi_B - \psi_C$ 代替 ϕ . 其中, ψ_C 是相分离的临界体积分数.

采用朗之万 (Langevin) 方程描述纳米棒的运动, 其方程表达式为

$$\frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial t} = -\frac{M_1 \partial F}{\partial \mathbf{r}_i} + \zeta_i, \quad (3)$$

$$\frac{\partial \theta_i}{\partial t} = -\frac{M_2 \partial F}{\partial \theta_i} + \xi_i, \quad (4)$$

其中, \mathbf{r}_i 和 θ_i 分别表示第 i 个 NRs 的质心位置和取向角, M_1 表示 NRs 的迁移率, M_2 表示 NRs 的旋转系数, ζ_i 和 ξ_i 表示热噪声项.

AB/C/NRs 混合体系的自由能 F 由 4 部分组成^[54–57]:

$$F = F_{\text{GL}} + F_{\text{CPL}} + F_{\text{RR}} + F_e, \quad (5)$$

其中, 第 1 项 F_{GL} 是 AB/C 混合体系的 Ginzburg-Landau 自由能, 第 2 项 F_{CPL} 是聚合物与 NRs 的相互作用能, 第 3 项 F_{RR} 是棒-棒之间的相互作用能, 第 4 项 F_e 是添加在 NRs 上的振荡场能.

AB/C 混合体系的自由能方程表达式:

$$\begin{aligned} F_{\text{GL}}(\eta, \psi) = \int d\mathbf{r} & \left[\left(-\frac{a}{2}\psi^2 + \frac{b}{4}\psi^4 + \frac{c}{2}(\nabla\psi)^2 \right) \right. \\ & + \left(-\frac{a'}{2}\eta^2 + \frac{b'}{4}\eta^4 + \frac{c'}{2}(\nabla\eta)^2 \right) \\ & \left. + b_1\eta\psi - \frac{1}{2}b_2\eta\psi^2 \right] + F_L, \quad (6) \end{aligned}$$

其中, a, b, c, a', b', c' 都是常数, $b_1 = (-\chi_{\text{AC}} + \chi_{\text{BC}})/2$ 表示均聚物 C 与嵌段共聚物 A, B 相间的相互作用^[58–59], $b_2 = 1/(\psi_C^2 N_A)$ 表示均聚物 C 与嵌段共聚物中的嵌段 A 聚合度间的关系^[60]. F_L 表示链段间由共价键作用引起的长程关联项, 即 AB 的微相分离, 其表达式为

$$\begin{aligned} F_L = \frac{\alpha}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \\ \times [\psi(\mathbf{r}) - \psi_0][\psi(\mathbf{r}') - \psi_0], \quad (7) \end{aligned}$$

其中, $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ 是格林函数, 满足方程式 $-\nabla^2 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$; ψ_0 是 ψ 的空间平均值, 对于对称两嵌段共聚物 $\psi_0 = 0$ ^[61–63].

聚合物与纳米棒耦合相互作用的表达式:

$$\begin{aligned} F_{\text{CPL}} = \int d\mathbf{r} \sum_i \int d\mathbf{s}_i \int d\mathbf{s}_i V_0 \exp \\ \times \left(\frac{-|\mathbf{r} - \mathbf{s}_i|}{r_0} \right) (W(\mathbf{r}) - W_\omega)^2, \quad (8) \end{aligned}$$

其中, $\mathbf{s}_i = \mathbf{r}_i + \delta\mathbf{s}_i$ 表示第 i 个纳米棒表面上的一点. 当 $W = \psi = \phi_A - \phi_B$ 且 $W_\omega = \psi_\omega = 1$ 时, NRs 全部浸润 A 相, 当 $W = \psi = \phi_A - \phi_B$ 且 $W_\omega = \psi_\omega = -1$ 时, NRs 全部浸润 B 相, 当 $W = \eta = \phi_A + \phi_B - \psi_C$ 且 $W_\omega = \eta_\omega = -1$ 时, NRs 全部浸润 C 相. $V(\mathbf{r} - \mathbf{s}_i) = V_0 \exp(-|\mathbf{r} - \mathbf{s}_i|/r_0)$ 是短程浸润相互作用, 其中, 浸润强度 $V_0 (>0)$ 表示 NRs 与聚合物间的相互作用强度, r_0 表示 NRs 与聚合物间的相互作用范围.

纳米棒间的相互作用能表达式为

$$F_{RR} = \begin{cases} \chi \sum_i \sum_j (L - |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)^2 \left[\frac{4}{3} - \cos^2(\theta_i - \theta_j) \right], & |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| < L, \\ 0, & |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \geq L, \end{cases} \quad (9)$$

其中, NRs 与 NRs 间的相互作用为纯排斥, χ 表示 NRs 间的相互作用强度, L 表示 NRs 的棒长.

振荡场能的表达式为

$$F_e = -e \sum_i \cos^2(\theta_i - \theta_s) \quad (10)$$

其中, 振荡场的耦合强度 $e = \gamma \sin(\omega t)$, γ 是振荡场的振幅, ω 是频率, θ_i, θ_s 沿 x 轴正方向, 外场取向角 θ_s 取 $\pi/2$. 初始阶段, 纳米棒随机置于混合体系中, 棒的运动限定在 128×128 的周期性边界格子中 [64–69].

若没有特殊表明, 本文相关参数设置如下: $M_1 = 1.0, M_2 = 0.1, M_\eta = M_\psi = 1.0, \chi = 0.5, V_0 = 0.04, \alpha = 0.02, b_1 = 0.1, b_2 = 0.2$, 时间步长 $\Delta t = 0.5$, 空间步长 $\Delta x = \Delta y = 1.0$. 所有结果均经过 10 次计算平均, 所有参量均经过标度化处理, 为无量纲量.

3 结果与分析

文献 [70] 研究发现, 当纳米棒长 $L > 9$, 数目 $NL > 100$ 时, 体系容易形成规整的纳米线结构. 因此, 固定纳米棒长 $L = 11$ 、数目 $NL = 123$ 时, 探讨振荡场对体系结构的影响.

图 1 给出了振幅 $\gamma = 0.05$ 时, 体系形貌随振荡场频率的变化情况. 其中, 层状结构取向随机, 大概率形成斜层状结构, 后续为了表述的一致性, 均采用斜层状来表述这一结构. 从图 1 可以看出, 当频率较小时, 体系由本体时的斜层状纳米线结构 (图 1(a)) 转变为平行层状纳米线结构 (图 1(b)). 随着频率的增大, 平行结构被打破 (图 1(c)), 体系逐渐转变为斜层结构 (图 1(d) 和 (e)). 当 $\omega \geq 0.05$ 时, 体系由斜层结构转变为垂直结构 (图 1(f)). 其中, 斜层状纳米线结构、平行结构、斜层结构和垂直结构均是稳态结构, 过渡结构始终呈现波动状态.

为更深入了解振幅和频率对体系结构的影响. 图 2 给出了混合体系相结构形貌图随振幅和频率变化的二维相图. 从图中可以看出, 当振幅 $\gamma \leq 0.01$

时, 无论频率如何变化, 体系结构主要以斜层结构和无序过渡结构为主. 当振幅 $\gamma > 0.01$ 时, 随着频率的增大, 体系出现了丰富的序结构转变, 实现了由平行 \rightarrow 斜层 \rightarrow 垂直的转变.

接下来计算了振幅 $\gamma = 0.05$, 不同频率条件下, C 组分的微观畴尺寸 $R_i(t)$ ($i = x$ 或 y) 沿 x 轴方向和 y 轴方向的分量值. 畴尺寸 $R_i(t)$ 是结构因子 $S(\mathbf{k}, t)$ 的一阶矩阵倒数 [71]:

$$R_i(t) = 2\pi / \langle k_i(t) \rangle,$$

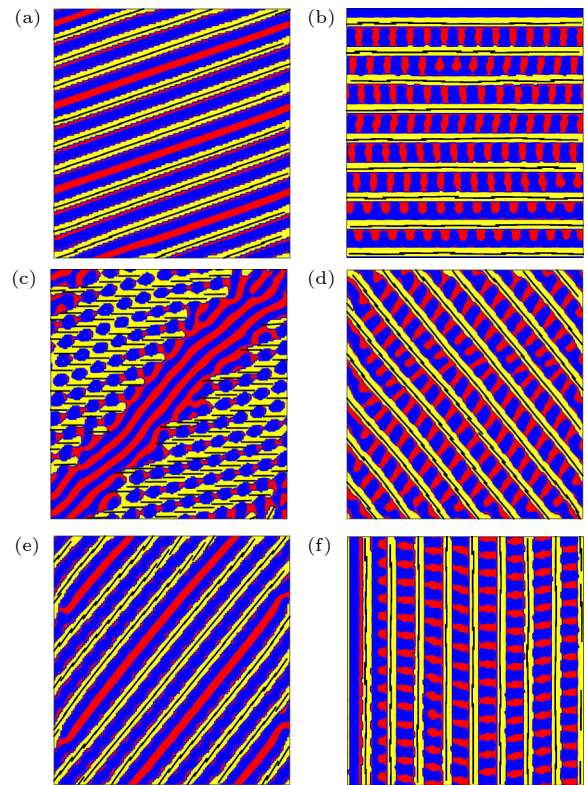


图 1 在 $t = 5 \times 10^6$ 时, 随着振荡场频率改变, AB/C/NRs 混合体系自组装形貌图 (a) 斜层状纳米线结构 ($\gamma = 0, \omega = 0$); (b) 平行结构 ($\gamma = 0.05, \omega = 0.0005$); (c) 过渡结构 ($\gamma = 0.05, \omega = 0.005$); (d) (e) 斜层结构 ($\gamma = 0.05, \omega = 0.01$); (f) 垂直结构 ($\gamma = 0.05, \omega = 0.05$). 其中, γ 代表振荡场的振幅, ω 代表振荡场的频率. 红色代表 A 嵌段, 蓝色代表 B 嵌段, 黄色代表 C 单体, 黑色代表纳米棒

Fig. 1. The self-assembly topography of AB/C/NRs hybrid system at $t = 5 \times 10^6$ as the frequency of the oscillating field changes: (a) Slanted layered nanowire structure ($\gamma = 0, \omega = 0$); (b) parallel structure ($\gamma = 0.05, \omega = 0.0005$); (c) transition structure ($\gamma = 0.05, \omega = 0.005$); (d) (e) inclined layer structure ($\gamma = 0.05, \omega = 0.01$); (f) vertical structure ($\gamma = 0.05, \omega = 0.05$). Where, γ represents the amplitude of the oscillation field and ω represents the frequency of the oscillation field. Red represents block A, blue represents block B, yellow represents monomer C, and black represents nanorods.

其中, $\langle k_i(t) \rangle = \int d\mathbf{k} k_i S(\mathbf{k}, t) / \int d\mathbf{k} S(\mathbf{k}, t)$, 结构因子 $S(\mathbf{k}, t)$ 取决于空间浓度分布的傅里叶变换分量. 所有结果都通过 20 次独立运算后取得的平均值.

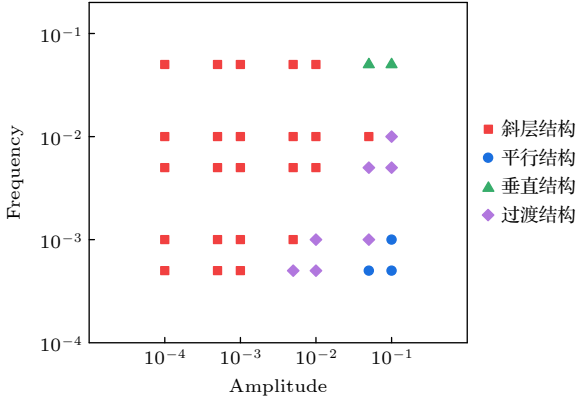


图 2 振荡场作用下, AB/C/NRs 混合体系相结构形貌图随振幅和频率变化的二维相图, 其中, 红色方块代表斜层结构, 蓝色圆圈代表平行结构, 绿色三角代表垂直结构, 紫色菱形代表过渡结构

Fig. 2. Two-dimensional phase diagram of phase structure morphology of AB/C/NRs hybrid system with amplitude and frequency variation under oscillating field, where red square represents oblique layer structure, blue circle represents parallel structure, green triangle represents vertical structure, and purple diamond represents transition structure.

从图 3 可以看出, 当频率低 ($\omega = 0.0005$) 时, 随着时间的演化, 体系 C 组分沿 x 轴方向的畴尺寸在初期 ($t < 1 \times 10^4$) 增长缓慢, 此时体系由各组分之间相互作用能主导相分离, 微观相畴的增长受到外场抑制. 在中期 ($t = 1 \times 10^4 - 1 \times 10^6$), 畴尺寸开始有巨大波动, 巨大波动的过程是由振荡场主导相分离的过程, 在这个过程中, 频率作为主要影响因素, 频率低振荡场转换的周期长, 所以这个时候整个畴有足够长的时间能够随着振荡场来进行取向的调整, 体系形成有序的稳态结构, 在后期 ($t > 1 \times 10^6$), 畴尺寸趋于稳定, 体系间相互作用使体系稳定在平行结构. 当频率高 ($\omega > 0.01$) 时, 振荡场的周期比较短, 体系结构的演化没有足够时间调整取向, 固可以稳定在倾斜状态或垂直状态, 只能在该状态下进行微调. 在频率由低到高转变的过程中, 就会有一个过渡, 在过渡结构 ($\omega = 0.005$) 中, 体系处于完全无序的状态. 图 4 中, 不同频率下纳米棒取向角平均值对应于图 1(b)–(f). 可以看到当 $\omega = 0.0005$ 时, 随着时间的演化, 纳米棒取向角由

初期 ($t < 1 \times 10^4$) 的随机分布经过 $\pi/2 \leftrightarrow \pi$ 剧烈振荡 ($t = 1 \times 10^4 - 1 \times 10^6$) 后达到 $N = \pi$ 稳定状态 ($t > 1 \times 10^6$), 纳米棒平行于 x 轴排列, 这与图 1(b) 结构中纳米棒所呈现的状态一致. 当 $\omega = 0.005$ 时, 纳米棒取向角随着时间的演化始终处于大幅度波动状态, 体系处于不稳定的过渡结构, 对应于图 1(c). 当 $\omega = 0.01$ 时, 纳米棒取向角经 20 次独立运算后取得平均值近似于一条直线, 原因在于斜层结构中左倾斜结构与右倾斜结构等概率出现, 如图 4 右图所示. 当 $\omega = 0.05$ 时, 纳米棒取向角随时间的演化在前期 ($t < 5 \times 10^5$) 小幅度振荡纳米棒倾斜排列, 最终到达一个的稳定状态 ($t \geq 5 \times 10^5$), 这与图 1(f) 结构中纳米棒所呈现的状态一致, 纳米棒垂直排列 ($N = \pi/2$) 定向分布, 呈现各向异性.

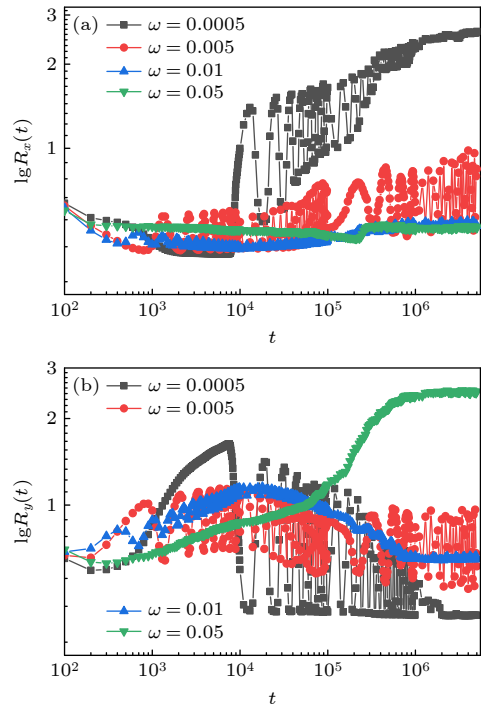


图 3 在不同频率下, 均聚物 C 发生畴生长尺寸随时间演化的双对数图 (a) 沿 x 轴方向的畴尺寸图 $R_x(t)$; (b) 沿 y 轴方向的畴尺寸图 $R_y(t)$. 其中, 黑色线: 平行结构 ($\omega = 0.0005$), 红色线: 过渡结构 ($\omega = 0.005$); 蓝色线: 斜层结构 ($\omega = 0.01$); 绿色线: 垂直结构 ($\omega = 0.05$). ω 代表振荡场的频率

Fig. 3. Double logarithmic graph of domain growth size vs. time evolution of homopolymer C at different frequencies. (a) Domain size map $R_x(t)$ along the x -axis; (b) domain size $R_y(t)$ along the y -axis. Among them, the black line: parallel structure ($\omega = 0.0005$), the red line: transition structure ($\omega = 0.005$); blue line: oblique layer structure ($\omega = 0.01$); green line: vertical structure ($\omega = 0.05$). Omega represents the frequency of the oscillating field.

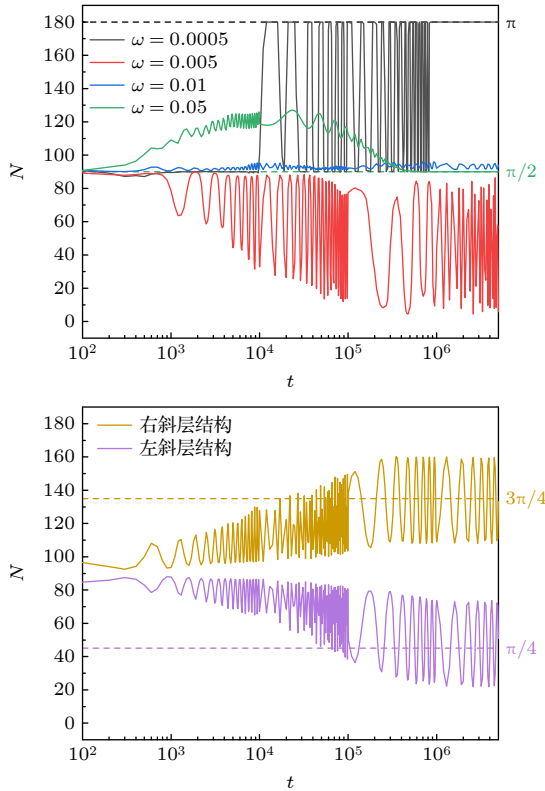


图 4 在不同振荡场强度下, 纳米棒取向角平均值随时间的变化图. 其中, 黑色线: 平行结构 ($\omega = 0.0005$), 红色线: 过渡结构 ($\omega = 0.005$); 蓝色线: 斜层结构 ($\omega = 0.01$); 绿色线: 垂直结构 ($\omega = 0.05$). ω 代表振荡场的频率

Fig. 4. Variation of the mean orientation Angle of nanorods with time under different oscillating field intensities. Among them, the black line: parallel structure ($\omega = 0.0005$), the red line: transition structure ($\omega = 0.005$); blue line: oblique layer structure ($\omega = 0.01$); green line: vertical structure ($\omega = 0.05$). Omega represents the frequency of the oscillating field.

将均聚物 C 畴尺寸稳定与否与混合体系形貌图的二维相图 (图 2) 对比发现: 首先, AB/C/NRs 混合体系斜层结构与高振幅高频率振荡场作用下出现的垂直结构的畴尺寸是稳定的; 其次, 混合体系过渡结构的畴尺寸没有达到稳定; 最后, 高振幅低频率振荡场作用下混合体系平行结构的畴尺寸在经过大幅度波动后也达到稳定. 作用于纳米棒的振荡场直接影响纳米棒的运动, 聚合物随着棒和振荡场的曲线转变而发生自己的调整, 振荡场频率小周期长, 最后是由于相互作用能使混合体系稳定在有序结构, 需要注意的是, 有序结构的稳定需要在合适的振幅范围内. 当振幅小于 0.01 时, 振荡场不足以使体系转变为平行或垂直结构, 而是会形成斜层结构或无序结构; 当振幅大于 0.1 时, 振荡场的强度能够突破相互作用能的抑制, 使得体系依然在

平行或垂直之间发生振荡.

此外, 进一步研究了振荡场 $\gamma = 0.05, \omega = 0.0005$ 时 AB/C/NRs 混合体系畴结构随时间演化过程 (如图 5 所示). 在相分离初期 ($t = 0 - 1 \times 10^4$), 混合体系处于无序状态, 纳米棒水平排列, 时间较短聚合物与纳米棒没有进行充分的相互作用, 此时聚合物自由能占主导地位, 畴结构变化缓慢; 在相分离中期 ($t = 1 \times 10^4 - 2 \times 10^6$), 体系中均聚物 C 的微观相分离受振荡场作用的纳米棒的影响发生了转变, 此时纳米棒在水平排列与垂直排列间交替, 且在振荡场和浸润共同作用下均聚物 C 逐渐向振荡场方向延伸; 在相分离后期 ($t = 2 \times 10^6 - 5 \times 10^6$), 混合体系相分离形成完全有序的稳定的条纹结构, 此时它再次取向转变会克服非常大的相互作用能, 由于这样一个相互作用能的制约, 导致最后混合体系稳定在平行结构. 因此, 由于振荡场的作用直接影响纳米棒的运动, 纳米棒亲和均聚物 C, 使得纳米棒依次影响聚合物体系的相分离,

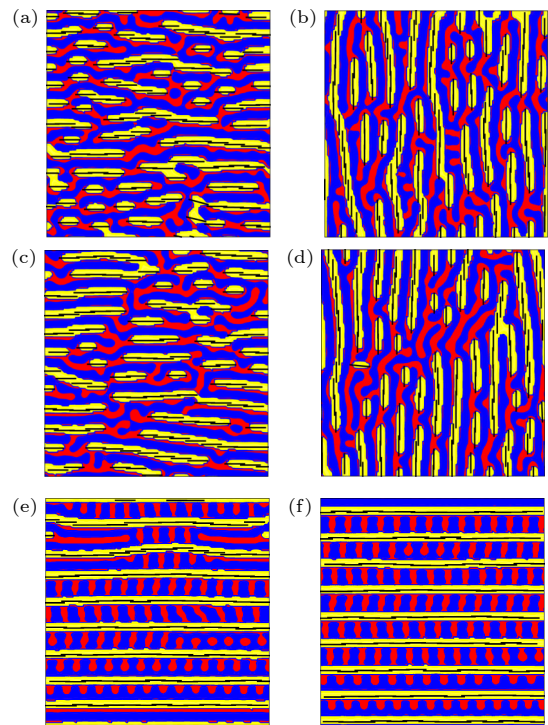


图 5 振荡场作用下, AB/C/NRs 混合体系畴结构随时间演化的形貌图 (a) $t = 10000$; (b) $t = 20000$; (c) $t = 100000$; (d) $t = 1000000$; (e) $t = 2000000$; (f) $t = 5000000$. 其中, $L = 11, NL = 123, \gamma = 0.05, \omega = 0.0005$

Fig. 5. Morphology diagram of domain structure evolution of AB/C/NRs hybrid system with time under oscillating field: (a) $t = 10000$; (b) $t = 20000$; (c) $t = 100000$; (d) $t = 1000000$; (e) $t = 2000000$; (f) $t = 5000000$. Among them, $L = 11, NL = 123, \gamma = 0.05, \omega = 0.0005$.

即通过振荡场诱导和纳米棒浸润的相互作用,可以使体系形成有序的相结构,从而发生有序相形貌转变.

4 结 论

本文采用元胞动力学和布朗动力学联用方法计算模拟了振荡场作用下两嵌段共聚物/均聚物/纳米棒混合体系的自组装相行为,并且通过构建系统的二维相图研究了振荡场振幅和频率对体系的影响,得到了体系典型结构的形成条件和转变规律,接着进一步对体系的畴尺寸、纳米棒取向角等参量进行了分析.研究发现随着外加振荡场频率的增大,混合体系形貌从平行于场方向的条纹结构过渡到斜层状结构再转变为垂直于场方向的条纹结构.而对比纯棒体系,聚合物的加入有了一个梳理作用,在高振幅低频率振荡场作用下,体系中纳米棒发生了相翻转(从垂直排列转变为水平排列);而在高振幅高频率振荡场作用下,纳米棒从垂直/水平混合排列转变为垂直排列.展望未来,从理论上研究不同调控作用下混合体系的自组装相行为和形貌结构转变并进一步预测材料的性质,为制备新型高性能纳米材料提供了理论和实验参考.今后的工作还可以探讨振荡场作用下聚合物体系掺杂各向异性纳米颗粒,比如纳米颗粒的大小、形状、浸润强度等对混合体系结构的影响,为实验提供更有意义的参考.

参考文献

- [1] Seul M, Andelman D 1995 *Science* **267** 476
- [2] Tanaka H 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 2770
- [3] Marenic A P, Adamson D H, Chaikin P M, Register R A 2010 *Phys. Rev. E* **81** 011503
- [4] Wu S 2009 *Phys. Rev. E* **79** 031803
- [5] Croll A B, Shi A C, Dalnoki-Veress K 2009 *Phys. Rev. E* **80** 051803
- [6] Hosoi A E, Kogan D, Devereaux C E, Bernoff A J, Baker S M 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 037801
- [7] Lopes W A 2002 *Phys. Rev. E* **65** 031606
- [8] Leibler L 1980 *Macromolecules* **13** 1602
- [9] Kletenik-Edelman O, Ploshnik E, Salant A, Shenhar R, Banin U, Rabani E 2008 *Phys. Chem. C* **112** 4498
- [10] Koblinski P, Kumar S K, Maritan A, Koplik J, Banavar J R 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 1106
- [11] Harrison C, Adamson D H, Cheng Z, Sebastian J M, Sethuraman S, Huse D A, Chaikin P M 2000 *Science* **290** 1558
- [12] Matsuyama A, Evans R M L, Cates M E 2000 *Phys. Rev. E* **61** 2977
- [13] Yamaguchi D, Hashimoto T 2001 *Macromolecules* **34** 6495
- [14] Angelescu D E, Waller J H, Register R A, Chaikin P M 2005 *Adv. Mater* **17** 1878
- [15] Komura S, Kodama H 1997 *Phys. Rev. E* **55** 1722
- [16] Roan J R, Shakhnovich E I 1999 *Phys. Rev. E* **59** 2109
- [17] Ginzburg V V 2005 *Macromolecules* **38** 2362
- [18] He G, Ginzburg V V, Balazs A C 2006 *J. Polym. Sci. B* **44** 2389
- [19] Lee J Y, Thompson R B, Jasnow D, Balazs A C 2002 *Macromolecules* **35** 4855
- [20] Osipov M A, Gorkunov M V 2016 *Eur. Phys. J. E.* **39** 1
- [21] Osipov M A, Gorkunov M V, Kudryavtsev, Y V 2017 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **647** 405
- [22] Osipov M A, Gorkunov M V, Berezkin A V, Kudryavtsev Y V 2018 *Phys. Rev. E* **97** 042706
- [23] Diaz J, Pinna M, Zvelindovsky A, Pagonabarraga I 2019 *Soft Matter* **15** 6400
- [24] Diaz J, Pinna M, Zvelindovsky A V, Pagonabarraga I 2019 *Macromolecules* **52** 8285
- [25] Diaz J, Pinna M, Zvelindovsky A V, Pagonabarraga I, Shenhar R 2020 *Macromolecules* **53** 3234
- [26] Ye X, Shi T, Lu Z, Zhang C, Sun Z, An L 2005 *Macromolecules* **38** 8853
- [27] Ma J W, Li X, Tang P, Yang Y 2007 *J. Phys. Chem. B* **111** 1552
- [28] Guo Y Q, Pan J X, Sun M N, Zhang J J 2017 *J. Chem. Phys.* **146** 024902
- [29] Guo Y Q 2021 *Chin. Phys. B* **30** 048301
- [30] Sun M, Zhang J J, Wang B, Wu H S, Pan J 2011 *Phys. Rev. E* **84** 011802
- [31] Sun M N, Zhang J J, Pan J X, Wang B F, Wu, H S 2016 *Nano* **11** 1650008
- [32] Pan J X, Zhang J J, Wang B F, Wu H S, Sun M N 2013 *Chin. Phys. B* **22** 026401
- [33] Thorkelsson K, Mastroianni A J, Ercius P, Xu T 2012 *Aps. March Meeting* **12** 498
- [34] Thorkelsson K, Nelson J H, Alivisatos A P, Xu T 2013 *ACS* **13** 4908
- [35] Thorkelsson K, Bronstein N, Xu T 2016 *Macromolecules* **49** 6669
- [36] Ma Y Q 2000 *Phys. Rev. E* **62** 8207
- [37] Zhu Y J, Ma Y Q 2003 *Phys. Rev. E* **67** 041503
- [38] Olszowka V, Hund M, Kuntermann V, Scherdel S, Tsarkova L, Bker A, Krausch G 2006 *Soft Matter* **2** 1089
- [39] Wang Q, Nealey P F, de Pablo J J 2003 *Macromolecules* **36** 1731
- [40] Ginzburg V V, Gibbons C, Qiu F, Peng G, Balazs A C 2000 *Macromolecules* **33** 6140
- [41] Choi S H, Lodge T P, Bates F S 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 047802
- [42] Huang F, Addas K, Ward A, Flynn N T, Velasco E, Hagan M F, Fraden S 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 108302
- [43] Chen Z R, Kornfield J A, Smith S D, Grothaus J T, Satkowski M M 1997 *Science* **277** 1248
- [44] Mullin T 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 4741
- [45] Wu M W, Register R A, Chaikin P M 2006 *Phys. Rev. E* **74** 040801
- [46] Morozov A N, van Saarloos W 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 024501
- [47] Hong K M, Noolandi J 1983 *Macromolecules* **16** 1083
- [48] Morozov A N, Fraaije J G E M 2002 *Phys. Rev. E* **65** 031803
- [49] Zvelindovsky A V, Sevink G J A, Fraaije J G E M 2000 *Phys. Rev. E* **62** R3063
- [50] Koizumi S, Hasegawa H, Hashimoto T 1994 *Macromolecules* **27** 6532
- [51] Ginzburg V V, Qiu F, Paniconi M, Peng G, Jasnow D, Balazs A C 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 4026
- [52] Qiu F, Ginzburg V V, Paniconi M, Peng G, Jasnow D, Balazs

- A C 1999 *Langmuir* **15** 4952
- [53] Buxton G A, Balazs A C 2004 *Mol. Simulat.* **30** 249
- [54] Balazs A C, Ginzburg V V, Qiu F, Peng G, Jasnow D 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 3411
- [55] Ginzburg V V, Peng G, Qiu F, Jasnow D, Balazs, A C 1999 *Phys. Rev. E* **60** 4352
- [56] Zhang J J, Jin G, Ma Y 2005 *Phys. Rev. E* **71** 051803
- [57] Zhang J J, Jin G, Ma Y 2005 *Eur. Phys. J. E* **18** 359
- [58] Ito A 1998 *Phys. Rev. E* **58** 6158
- [59] Liu B, Tong C, Yang Y 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 10091
- [60] Tong C, Yang Y 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 1519
- [61] Oono Y, Bahiana M 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 1109
- [62] Bates F S, Fredrickson G H 1990 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **41** 525
- [63] Chakrabarti A, Gunton J D 1993 *Phys. Rev. E* **47** R792
- [64] Schmittmann B, Zia R K P 1998 *Phys. Rep.* **301** 45
- [65] Schmittmann B 1990 *Phys. B* **4** 2269
- [66] Oono Y, Puri S 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 836
- [67] Oono Y, Puri S 1988 *Phys. Rev. A* **38** 434
- [68] Puri S, Oono Y 1988 *Phys. Rev. A* **38** 1542
- [69] Shinozaki A, Oono Y 1992 *Phys. Rev. A* **45** R2161
- [70] Geng X B, Pan J X, Zhang J J, Sun M N, Cen J Y 2018 *Chin. Phys. B* **27** 058102
- [71] Shinozaki A, Oono Y 1993 *Phys. Rev. E* **48** 2622

The self-assembly behavior of polymer/nanorods hybrid system under oscillation field*

Wang Kang-Ying Ma Cai-Yuan Yu Hui-Min Zhang Hai-Tao
Cen Jian-Yong Wang Ying-Ying Pan Jun-Xing[†] Zhang Jin-Jun[‡]

(School of Physics and Information Engineering, Shanxi Normal University, Taiyuan 030031, China)

(Received 19 November 2022; revised manuscript received 2 January 2023)

Abstract

The self-assembly behavior of diblock copolymer/homopolymer/nanorods hybrid system under oscillation field is performed by using Cell Dynamics Scheme (CDS) and Brownian Dynamics (BD). The effects of the amplitude and frequency of the oscillation field on the formation and evolution of the mixture morphology are investigated systematically. It is found that the oscillation field plays an important role in the formation and transformation of the ordered structure. With the frequency increasing, the orientation of the lamellar structure transforms from parallel to the field direction to random angle and then to perpendicular to the field direction. Compared with the pure rod system, the addition of polymers has a combing effect. Under high amplitude and low frequency ($\omega \leq 0.01$) of the oscillation field, the arrangement of nanorods transforms from vertical to horizontal. However, under high amplitude and high frequency ($\omega > 0.01$), the nanorods change from vertical/horizontal hybrid arrangement to vertical arrangement. The evolution of domain size and orientation angle of nanorods under oscillation field are further analysed. The results provide a new method and reference for fabricating and regulating the ordered structure of polymer nanocomposites.

Keywords: oscillation field, polymer, nanorods, self-assembly

PACS: 64.75.Va, 64.75.Yz, 83.10.Tv, 83.80.Tc

DOI: 10.7498/aps.72.20222207

* Projects supported by the Applied Basic Research Plan of Shanxi Province, China (Grant Nos. 2021030212345, 20210302123337), the Graduate Education Innovation Program of Shanxi Province, China (Grant No. 2021Y489), and the National Undergraduate Innovation and Entrepreneurship Program (Grant No.20220297).

[†] Corresponding author. E-mail: panjx@sxnu.edu.cn

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

振荡场作用下聚合物/纳米棒混合体系的自组装

王康颖 马才媛 蔚慧敏 张海涛 岑建勇 王英英 潘俊星 张进军

The self-assembly behavior of polymer/nanorods hybrid system under oscillation field

Wang Kang-Ying Ma Cai-Yuan Yu Hui-Min Zhang Hai-Tao Cen Jian-Yong Wang Ying-Ying Pan Jun-Xing Zhang Jin-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 079401 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20222207

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222207>

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

自组装CuS多孔级次纳米花及其吸附自沉积特性研究

Self-assembled CuS porous grade sub-nanoflowers as efficient nano-adsorbents for adsorption/self-deposition characteristics research

物理学报. 2021, 70(22): 226101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211152>

空间调制的驱动外场下活性聚合物的动力学行为

Dynamic behavior of active polymer chain in spatially-modulated driven field

物理学报. 2022, 71(24): 240501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221367>

分子层次的金纳米棒-表面活性剂-磷脂自组装复合体形貌

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

物理学报. 2020, 69(24): 248701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200979>

Al纳米颗粒表面等离子体对ZnO光致发光增强的研究

Enhancement of photoluminescence from zinc oxide by aluminum nanoparticle surface plasmon

物理学报. 2019, 68(10): 107301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190062>

面向原子制造的框架核酸研究进展

Recent progress of frame nucleic acids studies towards atomic fabrications

物理学报. 2021, 70(2): 026201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201437>

共轭聚合物内非均匀场驱动的超快激子输运的动力学研究

Dynamical study of ultrafast exciton migration in conjugated polymers driven by nonuniform field

物理学报. 2019, 68(17): 177201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190432>