

· 综述 ·

嵌段共聚物纳米结构设计的计算机模拟研究*

李占伟¹ 贾晓溪² 张 静² 孙昭艳¹ 吕中元^{2**}

(¹中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

(²吉林大学理论化学研究所 理论化学计算国家重点实验室 长春 130023)

摘 要 嵌段共聚物在本体或在选择性溶剂中可以通过微相分离或自组装形成各种各样的纳米结构,如层状相、球状、棒状及碟状胶束、双层膜、囊泡、纳米管等.这些纳米结构在药物输送、微电子学、先进材料等领域具有令人瞩目的应用前景.因此,研究嵌段共聚物形成纳米有序结构的过程以及理解复杂纳米结构的形成机理具有重要的意义.由于嵌段共聚物纳米聚集结构的复杂性,计算机模拟目前已成为研究嵌段共聚物微相分离和自组装的重要手段之一.主要综述了介观模拟方法在嵌段共聚物纳米结构设计方面的一些重要进展,其中将对耗散粒子动力学、自洽场理论方法、动态密度泛函理论、蒙特卡罗模拟方法进行重点阐述.

关键词 嵌段共聚物, 纳米结构, 介观模拟

嵌段共聚物是由两个或多个不同的聚合物片段通过共价键连接而成的.嵌段共聚物自组装在光学、电子、信息、化学及生物领域有着广泛的应用前景,在学术及应用领域的重要价值已经引起了人们的广泛关注^[1-17].根据不同嵌段沿主链的连接方式不同,可以将嵌段共聚物分为线型嵌段共聚物和非线型嵌段共聚物.线型嵌段共聚物通常包括二嵌段、三嵌段以及多嵌段共聚物.非线型嵌段共聚物包括星型、梳型、接枝型、杂臂型以及环型嵌段共聚物等.如果这些嵌段共聚物是由亲水嵌段和疏水嵌段组成的,且嵌段之间并不相容,它们将通过微相分离或自组装形成不同纳米尺寸的有序结构.例如,在熔融状态下,经过微相分离,它们可以形成典型的层状相(lamellae, LAM)、六方柱状相(hexagonally ordered cylinders, HEX)、体心立方球状相(body centered-cubic spheres, BCC)、双连续相(bicontinuous gyroid, G)等有序结构^[17-22];在选择性溶剂中,它们可以自组装形成球状、棒状以及碟状胶束、双层膜、囊泡、纳米管等复杂纳米结构^[17-20].这些纳米聚集结构在药物输送、微电子学、先进材料等方面都具有重要的应用价值^[23-28].因此,研究嵌段共聚物的自组装行为以及理解复杂纳米聚集结构的形成机理具有非常

重要的意义.

近年来,随着计算能力的不断提高,计算机模拟已成为研究复杂大分子体系性质和相行为的最重要的手段之一^[21, 29-31].目前,在不同尺度下,人们已经建立了一系列可以用于模拟研究嵌段共聚物相行为的比较成熟的模拟方法,例如,微观尺度下的分子动力学(molecular dynamics, MD)、蒙特卡罗方法(Monte Carlo, MC)^[29, 32],介观尺度下的耗散粒子动力学(dissipative particle dynamics, DPD)^[33-35]、自洽场理论(self-consistent field theory, SCFT)^[36, 37]、动态密度泛函理论(dynamic density functional theory, DFT)^[38-40]以及基于格子模型的蒙特卡罗方法等^[41].

原子级别分子动力学模拟方法是一种较为普适的模拟方法^[42-44],已被用于研究许多聚合物聚集结构的形成机理及特性,如胶束^[45-47]、反胶束^[48-50]、层状相^[51]等.但是,由于原子级别的分子动力学模拟难以跨越很大的空间尺度和时间尺度,实现高分子体系纳米尺度聚集结构的模拟研究仍然是一项非常艰巨的任务^[21, 22].

为了解决这一问题,人们已经发展了许多介观模拟方法^[52-57].与原子级别的模拟方法相比,介观模拟方法可以在更大的空间尺度和时间尺度

* 庆祝沈家骢院士80华诞专稿;2011-04-11收稿,2011-05-12修稿;国家自然科学基金(基金号20774036,20974040,21074137)、国家自然科学基金创新研究群体基金(基金号50921062)、教育部新世纪优秀人才支持计划和中国博士后科学基金(基金号20100480069)资助; ** 通讯联系人, E-mail: luzhy@jlu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.11102

上模拟研究嵌段共聚物体系. 格子模型 (lattice model) 和非格子模型 (off-lattice model) 是介观模拟方法中两类主要的模拟模型^[58]. 格子模型通常具有很高的计算效率, 可以有效地预测不同类型嵌段共聚物的介观相行为, 而非格子模型能够全面、真实地展现嵌段共聚物自组装结构的形成过程及机理. 在各种非格子模型中^[59~61], 耗散粒子动力学是一种令人期待的、适于研究嵌段共聚物流体行为及自组装结构的介观模拟方法^[62]. 因此本文主要介绍嵌段共聚物介观模拟方面的一些进展, 其中将对耗散粒子动力学模拟方法用于研究嵌段共聚物在熔融状态下、以及在选择性溶液中自组装结构的设计进行重点阐述.

1 主要介观模拟方法

1.1 自洽场理论

自洽场理论 (SCFT) 能够非常成功地描述嵌段共聚物复杂的微相形貌^[37, 63~66]. 适于研究嵌段共聚物体系的自洽场理论最初由 Helfand 等发展^[67, 68]. 自洽场理论能够正确地预测典型的嵌段共聚物微相分离结构, 如层状相、六方柱状相、体心立方球状相、双连续相等^[36, 69]. 为了求解自洽场方程, Matsen 和 Schick 提出了谱方法 (spectral method)^[37], 该方法是迄今为止最精确的计算方法之一. 此外, Drolet 和 Fredrickson 还提出了一种可以直接在实空间中求解自洽场方程的方法, 该方法不需要事先明确相结构的对称性^[70].

Matsen 等成功地利用自洽场理论确定了二嵌段共聚物的微相有序结构, 发现除了层状相、六方柱状相及体心立方球状相外, 在层状相和六方柱状相之间双连续相也是稳定存在的^[37, 71]. 他们还确定了熔融态星型嵌段共聚物^[72]及对称 ABA 三嵌段共聚物的相图^[73]. 最近, 实空间自洽场理论算法已被用于研究二嵌段共聚物在稀溶液中的介观相行为^[74, 75]. 通过调整相互作用参数、初始密度波动以及多分散性, 可以得到复杂的胶束和囊泡结构. Yang 等研究了两亲线型 ABC 三嵌段共聚物及星型三嵌段共聚物在溶液中的自组装行为^[76~79], 得到了各种胶束结构, 如汉堡状 (hamburger)、蠕虫状 (wormlike) 以及环形 (toroidal) 胶束等. Li 等利用实空间自洽场理论研究了二嵌段共聚物受限圆柱孔道中的相图, 发现了许多与非受限体系不同的新结构, 如非六方柱状相 (nonhexagonally coordinated cylinder phase)

以及介于层状相与柱状相之间的中间相等^[80].

1.2 动态密度泛函理论

动态密度泛函理论 (DDFT) 主要是由 Fraaije 等发展^[38~40, 81~83], 为研究聚合物体系自组装纳米结构形成过程提供了一种方便且有效的工具^[38, 84, 85]. 动态密度泛函理论最基本的假设是体系的动力学服从普适化的方程 (如 time-dependent Ginzburg-Landau, TDGL 等), 体系的化学势可以利用虚拟的外势场得到. 这些假设最终给出一系列自洽的非线性方程, 可以通过各种迭代的方法求解这些非线性方程^[31, 38, 84~86]. 动态密度泛函理论的优点在于它能够描述不规则的非平衡中间相. 而且, 该方法还可以通过直接建立一种隐含的反高斯密度泛函表达式 (implicit inverse Gaussian density functional expression) 的方法研究一些更复杂的体系, 如多组分的星型或接枝型嵌段共聚物体系的相结构等^[84, 87].

动态密度泛函理论已经被成功应用于描述嵌段共聚物熔体有序结构演化的介观动力学^[38, 39, 82]、嵌段共聚物有序薄膜的形成过程^[88~90]、弱带电聚电解质溶液的微相结构^[91, 92]、剪切流场中嵌段共聚物的有序结构转变^[83, 93, 94]、电场中嵌段共聚物薄膜的有序结构转变^[95~97]、圆柱孔道中嵌段共聚物微相分离的新奇介观结构等^[98]. Fraaije 等在 20 世纪 90 年代初就开发了动态密度泛函模拟程序包 (Mesodyn)^[99, 100], 目前已被全世界许多学术和工业组织广泛应用. Doi 等也提出了类似的动态密度泛函理论^[84, 85, 101, 102], 并开发了高分子材料模拟软件 SUSHI (Simulation Utilities for Soft and Hard Interfaces), 该软件是日本名古屋大学开发的高分子材料模拟软件 OCTA 的一个重要模块^[103].

1.3 格子蒙特卡罗

由于具有方法简单和计算方便的特点, 格子蒙特卡罗 (lattice Monte Carlo, LMC) 模拟方法已被广泛应用于高分子物理领域的研究中^[104~107]. 采用回避行走链模型的传统格子蒙特卡罗模拟方法可以用来描述嵌段共聚物稀溶液体系自组装现象^[108~111]. 为了实现对高浓度嵌段共聚物体系有效的蒙特卡罗模拟, Larson 及 Kremer 等提出了键涨落模型^[41, 112, 113], Yang 及 Reiter 等提出了空穴扩散运动模式等^[107, 114]一系列高效蒙特卡罗方法. 在键涨落模型中, 模拟盒子被分成二维平方或三维立方的网状格点, 嵌段共聚物由一系列链连

的粒子来描述. 每个粒子占据一个格点, 且仅与最邻近配位格点上的粒子产生相互作用^[115].

目前, 格子蒙特卡罗方法已经被成功用于研究各种嵌段共聚物体系的纳米尺度结构聚集行为^[116~124]. 例如, 它可用来研究二维及三维空间下胶束的形成机理、嵌段共聚物薄膜受限体系的微相分离等^[125~146]. 在受限空间下, 嵌段共聚物自组装可以形成各种新颖的结构, 如条状、环状、螺旋状、堆积圆盘状、圆柱链状等^[139]. 在过去的几年里, 格子蒙特卡罗方法已被发展可用于模拟拉伸流场 (extensional flow)^[147]、简单剪切场 (simple shear flow)^[148~151] 及缝隙流场 (slit flow)^[152~155] 等. 此外, Ji 等还利用格子蒙特卡罗方法研究了振荡剪切场下嵌段共聚物体系的流变行为^[156].

2 耗散粒子动力学模拟方法

耗散粒子动力学 (DPD) 方法是在 20 世纪 90 年代初由 Hoogerbrugge 和 Koelman 发展起来的一种用于研究软物质体系物理化学性质的介观模拟方法^[33, 157, 158]. 与传统的分子动力学模拟方法相比, 这种介观模拟方法能够在更大的时间和空间尺度上研究软物质体系的各种性质^[159]. 耗散粒子动力学方法最大的特点是该方法中包含了正确的流体力学相互作用^[160~163]. 通过在此方法中引入珠-簧模型, 耗散粒子动力学方法被扩展可用于聚合物体系的模拟研究^[164, 165]. 1995 年, Español 和 Warren 对耗散粒子动力学方法进行了详细的描述^[34]. 在他们的模型中, 所有粒子之间的相互作用包括 3 个部分: 保守力 (conservative force)、耗散力 (dissipative force) 和随机力 (random force). 保守力是一种沿粒子中心作用的软排斥力, 耗散力正比于粒子间的相对速度, 从而将能量从系统中移走, 而随机力则相应地给系统注入能量. 耗散力和随机力必须满足涨落-耗散定理以保证体系遵循正则系综的统计规律. Groot 和 Warren 进一步确定了聚合物体系的耗散粒子动力学参数与 Flory-Huggins 相互作用参数 χ 之间的联系^[35], 这样就可以利用耗散粒子动力学珠-簧模型, 研究线型二嵌段共聚物微相分离所形成的纳米结构调控规律^[166].

在 DPD 方法中, 一个 DPD 粒子代表许多原子或分子的集合^[35]. 所有粒子的运动遵循牛顿运动方程:

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \vec{v}_i, \quad \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \vec{f}_i \quad (1)$$

粒子 i 所受到的力由 3 部分组成: 保守力、耗散力及随机力. 为了描述嵌段共聚物体系, 同一条聚合物链内相邻的粒子由弹簧力相连. 每个相互作用力都是成对出现的:

$$\vec{F}_i = \sum_{j \neq i} (\vec{F}_{ij}^C + \vec{F}_{ij}^D + \vec{F}_{ij}^R + \vec{F}_{ij}^S) \quad (2)$$

所有这些力的作用范围都在一个确定的截断半径 R_c 范围内. 每个作用力的表达式分别为:

$$\vec{F}_{ij}^C = \alpha_{ij} \omega^C(r_{ij}) \vec{e}_{ij} \quad (3)$$

$$\vec{F}_{ij}^D = -\gamma \omega^D(r_{ij}) (\vec{v}_{ij} \cdot \vec{e}_{ij}) \vec{e}_{ij} \quad (4)$$

$$\vec{F}_{ij}^R = \sigma \omega^R(r_{ij}) \xi_{ij} \Delta t^{-1/2} \vec{e}_{ij} \quad (5)$$

其中, $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$, $r_{ij} = |\vec{r}_{ij}|$, $\vec{e}_{ij} = \vec{r}_{ij}/r_{ij}$, r_i 和 r_j 分别表示粒子 i 和 j 的位置, $\vec{v}_{ij} = \vec{v}_i - \vec{v}_j$, $\vec{v}_i$ 和 $\vec{v}_j$ 分别表示粒子 i 和 j 的速度. ξ_{ij} 是一个平均值为 0, 方差为 1 的随机数, 它的选择保证了不同相互作用粒子对在不同时刻受到的随机力是相互独立的. α_{ij} 代表相互作用粒子对之间的最大排斥力. γ 和 σ 分别表示耗散力和随机力的大小. ω^C , ω^D 和 ω^R 分别为保守力、耗散力和随机力的距离权重函数. 对于保守力, 当 $r_{ij} < R_c$ 时, $\omega^C(r_{ij}) = 1 - r_{ij}/R_c$, 当 $r_{ij} \geq R_c$ 时, $\omega^C(r_{ij}) = 0$. 根据涨落-耗散定理, $\omega^D(r_{ij})$ 和 $\omega^R(r_{ij})$ 以及 γ 和 σ 分别符合下述关系^[34],

$$\omega^D(r) = [\omega^R(r)]^2, \quad \sigma^2 = 2\gamma k_B T \quad (6)$$

ω^D 和 ω^R 的简单形式由 Groot 和 Warren 提出^[35]:

$$\omega^D(r) = [\omega^R(r)]^2 = \begin{cases} (1 - r/R_c)^2 & (r < R_c) \\ 0 & (r \geq R_c) \end{cases} \quad (7)$$

应当注意的是, 上述形式并不是唯一的. 为了计算方便, 我们通常选择截断半径、粒子质量及 $k_B T$ 作为模拟体系的基本单位, 即 $R_c = m = k_B T = 1$. 因此, 时间单位为 $\tau = R_c / \sqrt{m/k_B T} = 1$.

保守力相互作用强度 α_{ij} 可以根据它与 Flory-Huggins 相互作用参数 χ 的线性关系选取:

$$\alpha_{ij} \approx \alpha_{ii} + 3.27\chi_{ij}(\rho = 3), \quad (8)$$

其中, 为了正确描述水的等温压缩率, 同种粒子之间的相互作用参数 α_{ii} 取 25^[35]. 模拟中, 粒子数密度一般设为 $\rho = 3$. 弹簧力 $\vec{F}_{ij}^S = C r_{ij}$ 将相邻的粒子沿聚合物链连接在一起^[166].

耗散粒子动力学中的耗散力既依赖于速度, 又相应地控制速度. 因此, 对耗散粒子动力学运动

方程进行积分时一定要特别注意. Groot 和 Warren 提出了一种修正的 velocity-Verlet (GW-VV) 算法, 在力与速度的相互依赖关系中引入了可调参数 λ ^[35]. DPD-VV 也是一种修正的 velocity-Verlet 算法, 在每次积分最后一步又重新更新了耗散力^[167, 168]. Shardlow 提出的分解积分方法 S1 是耗散粒子动力学另外一个可行的积分算法^[169]. 该方法的主要思想是把积分的过程分解, 使保守力的积分和耗散力与随机力的积分分开进行. 通过这样的分解, 保守力的积分部分可以利用传统的 Verlet 算法解决, 而随机、耗散部分可以利用解随机微分方程的方法解决. 应该注意的是, DPD 方法本身就可以作为一种温控技术^[170]. Lowe 在 Andersen 热浴基础上提出了一种能够用于 DPD 模拟的新的温控手段 Lowe-Andersen (LA) 方法^[171], 该热浴可以取代由耗散力及随机力提供的热浴, 同时保证体系的动量守恒^[172, 173]. Chen 等分别验证了以上这些积分算法的计算效率^[173]. 他们的研究表明, GW-VV 算法的计算效率是最高的, LA 方法效率一般但温控能力非常好. 因此, 我们可以根据嵌段共聚物体系的不同模拟要求选择不同的积分算法.

作为一种非常有效的介观模拟方法, 耗散粒子动力学方法已经被成功地应用于研究线型二嵌段共聚物熔体的微相分离^[62, 166]. Qian 等进一步研究了环形二嵌段共聚物 $c-A_m B_n$ ($m+n=20$) 体系微相分离形成纳米尺度有序结构的调控因素^[174], 并给出了环形二嵌段共聚物微相分离的相图. 该相图与线型二嵌段共聚物的相图相似, 有序相同样包括层状相、穿孔层状相、六方柱状相以及具有体心立方结构的球状相 (如图 1), 但相图整体向大 χN 方向平移. 此外, 相图中还包含一些熔融态结构, 如无规小球结构 (micelle-like)、液棒结构 (liquid rod) 及无规网络结构 (random network) 等. 这些结果表明, 线型二嵌段共聚物的环化会导致微相分离结构的显著变化; 在同一化学组成下, 链拓扑结构的不同会带来微相分离结构迥然不同的特性, 这种现象主要是由环形嵌段共聚物的缩减链长 (reduced chain length) 效应引起的. 此外, 利用在 DPD 模型中引入键角势的方法^[175-178], Qian 等还研究了分子链柔性对杂臂型嵌段共聚物形成纳米结构的影响^[177]. 对于柔性链构成的杂臂型嵌段共聚物熔体体系, 模拟得到了典型的球状胶束有序结构. 对于链刚性很强的

嵌段共聚物体系, Qian 等首次发现了一种全新的有序结构, 这是一种具有两级周期性对称关系的层状结构, 每一层都是由互相平行的圆形柱子排列而成. 这表明, 不但可以通过调节嵌段共聚物的拓扑结构, 而且还可以通过调节嵌段共聚物链的柔性, 来有效地调控嵌段共聚物微相分离形成的有序纳米结构, 进而为实验上制备新型嵌段共聚物以及设计它们的有序聚集纳米结构提供依据.

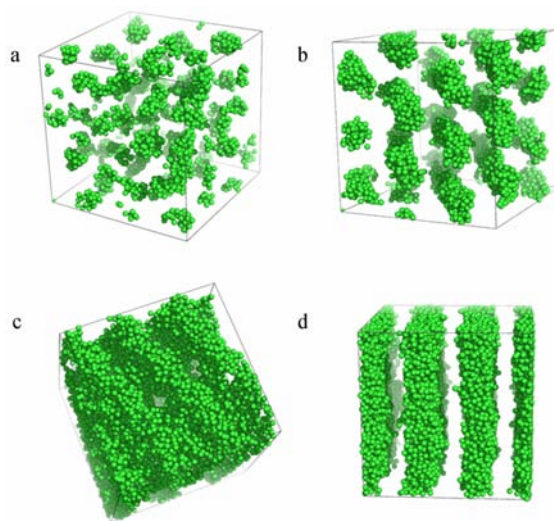


Fig. 1 Typical meso-structures for cyclic block copolymers with $N=20$: (a) BCC at $f=0.1$ and $\chi N=260$, (b) HEX at $f=0.3$ and $\chi N=180$, (c) Hexagonally perforated lamellae (HPL) at $f=0.35$ and $\chi N=110$, (d) LAM at $f=0.5$ and $\chi N=60$

Here, N is the polymer chain length and f is the composition fraction of block A.

近来一些研究结果表明, DPD 方法能够更好地描述嵌段共聚物自组装形成复杂胶束结构的过程^[23, 179-184]. 例如, Zhong 等采用 DPD 模拟方法, 通过系统地改变嵌段共聚物的嵌段长度、嵌段比例及溶剂质量不仅得到了许多新颖的自组装结构, 而且还详细给出了多室胶束的形成过程^[179-184]. Chou 等利用 DPD 方法模拟研究了分子结构、嵌段长度及溶液浓度对 ABC 三嵌段共聚物自组装行为的影响^[184]. He 等利用 DPD 方法研究了线-棒-线型两亲性三嵌段共聚物在选择性溶液中的自组装行为^[23]. 他们模拟得到了束状胶束 (bundle-like micelle)、球状胶束 (spherical micelle)、柱状胶束 (cylindrical micelle)、拉长胶束 (elongated micelle) 及环形结构 (toroidal structure) 等, 这些胶束结构与相同条件下完全柔性的两亲性分子自组装形成的结构不同. Zhao 等重点研究了 ABC 三嵌段共聚物的分子结构及嵌段序列对

自组装形成多室胶束的影响^[185]. 他们研究了具有多种分子结构的嵌段共聚物,如线形、环形、星形、四臂和 π 形等,观察到了各种多室胶束结构,如蠕虫状、“汉堡包”状、带孔洞的薄片结构、具有交互层状的“马铃薯”结构、薄片中有柱状结构和三维网络结构等. 图 2 中给出了一些典型的多室胶束结构. 这些结果为设计并选择嵌段共聚物体系,从而实现合理调控自组装结构提供了理论

依据. 此外,Zhao 等采用 DPD 方法研究了两嵌段共聚物 poly(ethyl ethylene)-*b*-poly(ethylene oxide) 和均聚物 poly(propylene oxide) 在水溶液中的自组装行为^[186],结果表明,在特定的比例下,最简单的二嵌段共聚物与均聚物共混,在稀溶液中同样会形成多室胶束结构. 上述模拟结果说明,实验中或许可以采用更简单、更经济的方法制备多室胶束.

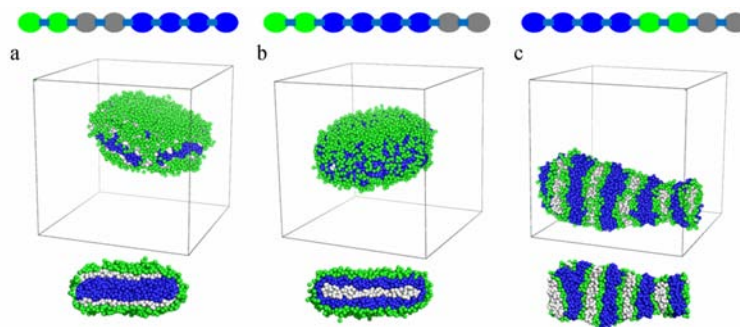


Fig. 2 Morphologies of the multicompartment micelles of (a) $B_2C_2A_4$, (b) $B_2A_4C_2$ and (c) $A_4B_2C_2$ linear triblock copolymer. Water beads are omitted.

除了上述在嵌段共聚物体系中的一些应用之外,DPD 方法还被应用于研究囊泡的形成 (formation)、生长 (budding) 及融合 (fusion) 等行为^[187~192]. 最近,Ortiz 等提出,由于聚合物自组装聚集体 (polymersomes) 的物理化学性质便于调控,聚合物囊泡 (polymer vesicle) 比脂类囊泡 (lipid vesicle) 更有应用上的优势^[193]. 他们利用一种基于密度的粗粒化方法和界面张力的实验数据,建立了一种适于研究 PEO 基嵌段共聚物自组装形成囊泡行为的 DPD 模型,模拟研究了聚合物囊泡的破裂. Liu 等利用 DPD 方法模拟研究了具

有半柔性链的梳型嵌段共聚物 $A_{2n}(B_2)_n$ ($n = 2 \sim 10$) 自组装形成囊泡及其融合的过程^[194] (如图 3). 通过系统地改变溶剂条件,他们构建了形成囊泡的相图,给出了囊泡存在的热力学稳定区域. 进一步通过模拟研究囊泡之间的融合过程, Liu 等发现囊泡融合路径与布朗动力学、蒙特卡罗及动态密度泛函的模拟结果类似^[195~197],但却与粗粒化 MD 模拟^[198]和其它一些 DPD 模拟^[188, 192]的结果不同,这主要是由于不同模拟方法中所采用的嵌段共聚物分子结构不同所导致的.

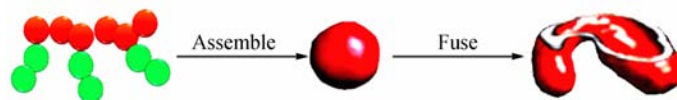


Fig. 3 The spontaneous vesicle formation and fusion of $A_{2n}(B_2)_n$ ($n = 2 \sim 10$) type comb-like block copolymers with semiflexible hydrophobic backbone

Groot 指出,可以根据嵌段共聚物自组装形成的不同介观结构 (介观尺度上的微相分离结构; 嵌段共聚物自组装形成胶束; 由于自身的特殊结构,胶束进一步自组装形成高级结构),来区分 DPD 模拟可以研究的 3 个不同空间和时间尺度上的自组装过程^[157]. 如上所述,DPD 已经应用在研究介观尺度嵌段共聚物微相分离及溶液中自组装过程. 然而迄今为止,还没有关于非中心对称胶

束 (碟状胶束和棒状胶束) 自组装形成高级组装结构模拟研究方面的报道^[199~203]. 为了研究软碟状粒子在稀溶液中的多级自组装行为 (软碟状粒子可以代表具有核-壳稳定结构的胶束及类似的粒子),我们通过在 DPD 保守势基础上引入方向依赖因子的方法,建立了一种新颖的介观模拟模型. 该模拟模型适合在更大的空间及时间尺度上有效地模拟研究介观软碟状粒子体系的高级自组

装行为^[202]. 在适当的溶剂条件下, 软碟状粒子首先自组装形成一维的线状结构, 这种现象与实验结果一致. 当溶剂条件变坏时, 线状结构可以进一步自组装形成六方束状结构(如图 4 所示). 我们的研究表明, 软碟状粒子的多级自组装是弱的非键吸引作用和相分离共同驱动的结果. 弱的吸引作用使碟状粒子能够自组装形成一维的线状结构. 相分离不但不会破坏一维的线状结构, 反而

使线状结构聚集在一起形成六方束状结构. 此外, 我们还模拟研究了软碟状粒子在高密度情况下的有序堆砌行为, 发现软粒子也会有效聚集, 形成有序的六方柱状结构^[203]. 上述结果表明, 实验上应当可以通过调控嵌段共聚物分子之间以及嵌段共聚物自组装体之间的各级相互作用, 实现从分子到更高级自组装结构的选择与设计.

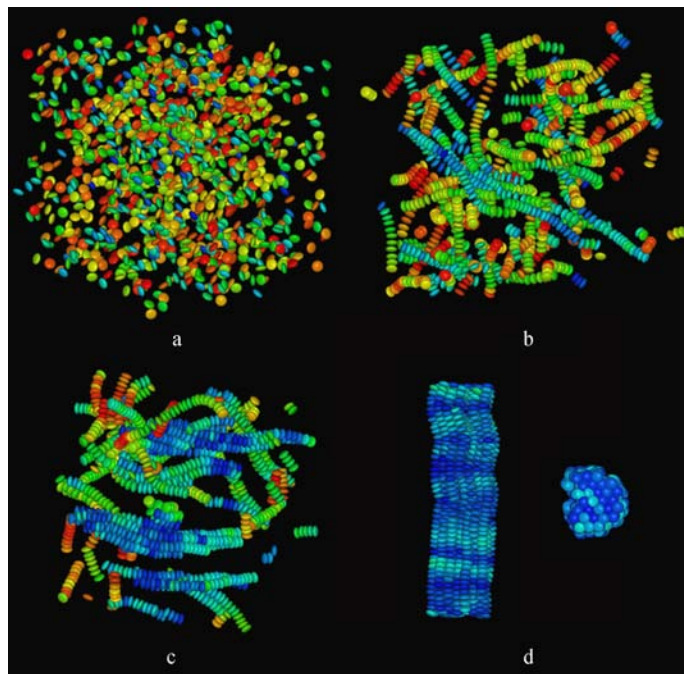


Fig. 4 Typical equilibrium self-assembled structures in different solvent conditions
The concentration of disklike particles ϕ is equal to 5%.

在嵌段共聚物的实验和加工过程中, 大多数的实验条件都是处于非平衡态的. 如何研究嵌段共聚物非平衡态条件下的物理化学性质是我们必须要面对和解决的问题. 通常情况下, 施加外力、流场及电场都可以使体系处于非平衡状态. 剪切流场是一种常见且有效的外场手段, 它不仅可以通过打破嵌段共聚物由于微相分离形成的有序结构, 还能继续诱导使之形成另外一种有序的微观相结构. 为了明确嵌段共聚物微相结构和剪切方式之间的关系, 目前已存在许多模拟方面的研究工作^[204~208]. 在各种模拟方法中, DPD 方法已被证实是一种非常合适研究剪切流场下嵌段共聚物聚集集体性质的模拟方法^[204~206].

为了施加剪切流场, 我们通常采用 SLLOD 积分算法 (SLLOD 算法与 Dolls 张量算法 (Dolls tensor algorithm) 有着紧密的联系)^[29]:

$$\dot{\vec{r}}_i = \vec{p}_i/m + \hat{i}_x \dot{\gamma} r_{yi} \quad (9)$$

$$\dot{\vec{p}}_i = \vec{F}_i - \hat{i}_x \dot{\gamma} p_{yi} \quad (10)$$

其中, $\vec{r}_i$ 和 $\vec{p}_i$ 分别为粒子 i 的位置和动量, $\dot{\gamma} = \partial v_x / \partial r_y$ 为速度梯度, 即剪切速率. 剪切产生的速度场与剪切速率及粒子位置的关系为 $\vec{u} = \hat{i}_x \dot{\gamma} r_y$. 剪切流场方向平行于 X 轴, Y 轴为速度梯度方向, Z 轴代表中性轴方向. $\vec{u}$ 表示流场的速度向量, $\hat{i}_x$ 表示流场方向的单位向量. 与此同时, 为了保证产生稳定的速度场, 还需要采用 Lees-Edwards 周期性边界条件^[29, 209]. 模拟中, 应该注意保证雷诺数不要太大, 否则可能会出现微小的湍流现象导致模拟体系的不稳定^[210].

Liu 等利用非平衡态 DPD 方法模拟研究了由线型二嵌段共聚物自组装形成的层状相在稳态剪切场作用下的相形貌转变行为^[21]. 在模拟中, 他们发现层状相在剪切作用下会出现平行重取向和垂直重取向, 并且指出在弱剪切和强剪切作用下分别存在两种不同的重取向机理. 如图 5 所示,

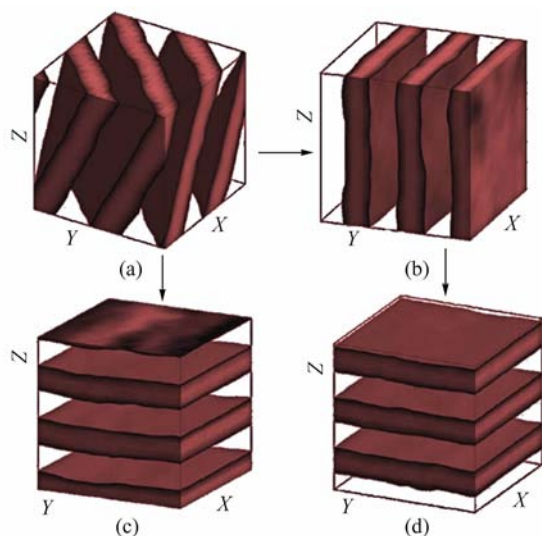


Fig. 5 Snapshots of the system under various shear rates

a) The original randomly oriented lamellae; b) The parallel orientation under the small shear with $\dot{\gamma} = 0.001$; c) The perpendicular orientation under the strong shear with $\dot{\gamma} = 0.2$; d) The parallel-to-perpendicular transition from (b) under the strong shear with $\dot{\gamma} = 0.2$

Liu 等还观察到了层状相从平行取向到垂直取向的转变. You 等研究了由环形二嵌段共聚物自组装形成的穿孔层状相在稳态剪切场中的微相结构转变^[22]. 他们发现在弱剪切作用下, 穿孔层状相转变成平行取向的层状相; 在强剪切作用下, 穿孔层状相转变成垂直取向的层状相; 在中等强度剪切作用下, 穿孔层状相转变成六方堆积柱状相 (如图 6). 此外, 他们还研究了由线型二嵌段共聚物自组装形成的层状相在振荡剪切作用下的相形态转变行为^[211], 结果表明, 剪切导致的层状相是剪切幅度和剪切频率共同作用的结果. 这些研究结果表明, 合理调控外场的强度及类型, 可以方便地设计及选择嵌段共聚物微相分离形成的纳米结构.

3 结论与展望

本文重点介绍了用于研究嵌段共聚物纳米结构设计方面主要的介观计算机模拟模型. 格子模型作为介观模拟方法中两类主要的模拟模型

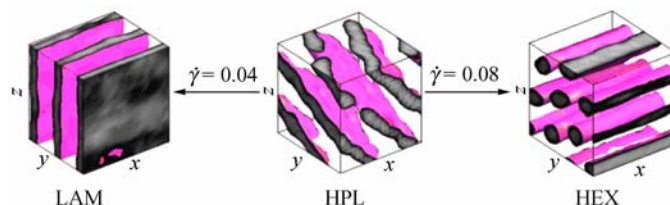


Fig. 6 Snapshots of the system under various shear rates; the original HPL phase, the parallel LAM phase under the weak shear with $\dot{\gamma} = 0.04$, and the HEX phase under the moderate shear with $\dot{\gamma} = 0.08$

之一, 具有很高的计算效率, 能够有效地预测不同类型嵌段共聚物的介观相行为. 与格子模型相比, 非格子模型在嵌段共聚物自组装结构的形成过程及机理模拟方面则更为全面和真实. 作为最有应用前景的介观模拟方法之一, 耗散粒子动力学方法非常适合模拟研究嵌段共聚物体系的纳米结构形成机理及过程. 因此, 我们对嵌段共聚物体系在熔融条件下及在选择性溶剂中纳米结构形成规律方面的一些进展进行了重点阐述.

由于纳米结构自身的优点及其在科学技术方面潜在的应用价值, 利用嵌段共聚物自组装设计制备新颖的纳米结构是一个非常活跃的研究领域. 一些重要的新颖纳米结构, 如具有多级有序结构的仿生 (bio-inspired) 纳米结构等, 将会受到越来越多的关注. 随着计算能力、理论和算法的不断发展, 我们将能够模拟研究越来越复杂的体系, 更好地描述嵌段共聚物的自组装机理及其过程, 预测新材料的结构及性能.

REFERENCES

- 1 Xiong H M, Qin L D, Sun J Z, Zhang X, Shen J C. Chem Lett, 2000, 29: 586 ~ 587
- 2 Qin L D, Wu L X, Li H B, Hou X L, Qiu D L, Shen J C. Chem Lett, 2002, 31: 720 ~ 721
- 3 Qin L D, Li H B, Wu L X, Qiu D L, Zhang X, Shen J C. Chem Lett, 2003, 32: 390 ~ 391
- 4 Xu J P, Ji J, Chen W D, Shen J C. Macromol Biosci, 2005, 5: 164 ~ 171

- 5 Li H B, Liu Q T, Qin L D, Xu M, Lin X K, Yin S Y, Wu L X, Su Z M, Shen J C. *J Colloid Interf Sci*, 2005, 289: 488 ~ 497
- 6 Li H B, Song B, Qin L D, Liu Q T, Wu L X, Shen J C. *J Colloid Interf Sci*, 2005, 290: 557 ~ 563
- 7 Xu J P, Ji J, Chen W D, Shen J C. *J Contr Rel*, 2005, 107: 502 ~ 512
- 8 Li X L, Ji J, Shen J C. *Polymer*, 2006, 47: 1987 ~ 1994
- 9 Xu Jiaping(徐建平), Chen Weidong(陈伟东), Ji Jian(计剑), Shen Jiacong(沈家骢). *Chem J Chin Univ Chin*(高等学校化学学报), 2007, 28: 394 ~ 396
- 10 Li X L, Ji J, Wang X L, Wang Y X, Shen J C. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28: 660 ~ 665
- 11 Li Xiaodong(李晓东), Hu Qiaoling(胡巧玲), Zhao Shifang(赵士芳), Shen Jiacong(沈家骢). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2008, (8): 785 ~ 790
- 12 Xu P, Ji X, Abetz V, Jiang S M, Shen J C. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2008, 46: 2047 ~ 2053
- 13 Xu P, Ji X, Yang H M, Qi J L, Zheng W T, Abetz V, Jiang S M, Shen J C. *Mater Chem Phys*, 2010, 119: 249 ~ 253
- 14 Xu P, Ji X, Qi J L, Yang H M, Zheng W T, Abetz V, Jiang S M, Shen J C. *J Nanosci Nanotech*, 2010, 10: 508 ~ 513
- 15 Kim H C, Park S M, Hinsberg W D. *Chem Rev*, 2010, 110: 146 ~ 177
- 16 Darling S B. *Prog Polym Sci*, 2007, 32: 1152 ~ 1204
- 17 Bates F S, Fredrickson G H. *Annu Rev Phys Chem*, 1990, 41: 525 ~ 557
- 18 Bates F S, Fredrickson G H. *Phys Today*, 1999, 52: 32 ~ 38
- 19 Bucknall D G, Anderson H L. *Science*, 2003, 302: 1904 ~ 1905
- 20 Kim J K, Lee J I, Lee D H. *Macromol Res*, 2008, 16: 267 ~ 292
- 21 Liu W, Qian H J, Lu Z Y, Li Z S, Sun C C. *Phys Rev E*, 2006, 74: 021802
- 22 You L Y, Chen L J, Qian H J, Lu Z Y. *Macromolecules*, 2007, 40: 5222 ~ 5227
- 23 He P, Li X, Deng M, Chen T, Liang H. *Soft Matter*, 2010, 6: 1539 ~ 1546
- 24 Klok H A, Lecommandoux S. *Adv Mater*, 2001, 13: 1217 ~ 1229
- 25 Bockstaller M, Kolb R, Thomas E L. *Adv Mater*, 2001, 13: 1783 ~ 1786
- 26 Ludwigs S, Böker A, Voronov A, Rehse N, Magerle R, Krausch G. *Nat Mater*, 2003, 2: 744 ~ 747
- 27 Krausch G, Magerle R. *Adv Mater*, 2002, 14: 1579 ~ 1583
- 28 Hamley I W. *Nanotechnology*, 2003, 14: R39 ~ R54
- 29 Allen M P, Tildesley D J. Oxford, UK: Clarendon Press, 1987
- 30 Klein M L, Shinoda W. *Science*, 2008, 321: 798 ~ 800
- 31 Yang S, Yuan S, Zhang X, Yan Y. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects*, 2008, 322: 87 ~ 96
- 32 Frenkel D, Smit B. San Diego, CA: Academic Press, 1996
- 33 Hoogerbrugge P J, Koelman J M V A. *Europhys Lett*, 1992, 19: 155 ~ 160
- 34 Español P, Warren P B. *Europhys Lett*, 1995, 30: 191 ~ 196
- 35 Groot R D, Warren P B. *J Chem Phys*, 1997, 107: 4423 ~ 4435
- 36 Leibler L. *Macromolecules*, 1980, 13: 1602 ~ 1617
- 37 Matsen M W, Schick M. *Phys Rev Lett*, 1994, 72: 2660 ~ 2663
- 38 Fraaije J G E M. *J Chem Phys*, 1993, 99: 9202 ~ 9212
- 39 Fraaije J G E M, van Vlimmeren B A C, Maurits N M, Postma M, Evers O A, Hoffman C, Altevogt P, Goldbeck-Wood G. *J Chem Phys*, 1997, 106: 4260 ~ 4269
- 40 van Vlimmeren B A C, Maurits N M, Zvelindovsky A V, Sevink G J A, Fraaije J G E M. *Macromolecules*, 1999, 32: 646 ~ 656
- 41 Larson R G. *J Chem Phys*, 1989, 91: 2479 ~ 2488
- 42 Shelley J C, Shelley M Y. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2000, 5: 101 ~ 110
- 43 Li Y M, Xu G Y, Chen Y J, Luan Y X, Yuan S L. *Comput Mater Sci*, 2006, 36: 386 ~ 396
- 44 Wang Y C, Lee W J, Ju S P. *J Chem Phys*, 2009, 131: 124901
- 45 Maillet J B, Lachet V, Coveney P V. *Phys Chem Chem Phys*, 1999, 1: 5277 ~ 5290
- 46 Boecker J, Brickmann J, Bopp P. *J Phys Chem*, 1994, 98: 712 ~ 717
- 47 Kuhn H, Breitzke B, Rehage H. *J Colloid Polym Sci*, 1998, 276: 824 ~ 832
- 48 Tobias D J, Klein M L. *J Phys Chem*, 1996, 100: 6637 ~ 6648
- 49 Griffiths J A, Heyes D M. *Langmuir*, 1996, 12: 2418 ~ 2424
- 50 Faeder J, Ladanyi B M. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 1033 ~ 1046
- 51 Bandyopadhyay S, Tarek M, Lynch M L, Klein M L. *Langmuir*, 2000, 16: 942 ~ 946
- 52 Nielsen S O, Lopez C L, Srinivas G, Klein M L. *J Phys: Condens Matter*, 2004, 16: R481 ~ R512
- 53 Müller-Plathe F. *Chem Phys Chem*, 2002, 3: 754 ~ 69

- 54 Girard S, Müller-Plathe F. *Lect Notes Phys*, 2004, 640: 327 ~ 356
- 55 Peter C, Kremer K. *Soft Matter*, 2009, 5: 4357 ~ 4366
- 56 Peter C, Kremer K. *Faraday Discuss*, 2010, 144: 9 ~ 24
- 57 Faller R. *Phys Chem Chem Phys*, 2009, 11: 1867 ~ 1868
- 58 Ortiz V, Nielsen S O, Klein M K, Discher D E. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2006, 44: 1907 ~ 1918
- 59 Esselink K, Hilbers P A J, Vanos N M, Smit B, Karaborni S. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Asp*, 1994, 91: 155 ~ 167
- 60 Karaborni S, Esselink K, Hilbers P A J, Smit B, Karthaus J, Vanos N M, Zana R. *Science*, 1994, 266: 254 ~ 256
- 61 Karaborni S, Vanos N M, Esselink K, Hilbers P A J. *Langmuir*, 1993, 9: 1175 ~ 1178
- 62 Groot R D, Madden T J, Tildesley D J. *J Chem Phys*, 1999, 110: 9739
- 63 Matsen M W, Schick M. *Macromolecules*, 1994, 27: 7157 ~ 7163
- 64 Matsen M W, Bates F S. *Macromolecules*, 1996, 29: 1091 ~ 1098
- 65 Thompson R B, Ginzburg V V, Matsen M W, Balazs A C. *Science*, 2001, 292: 2469 ~ 2472
- 66 Chen J Z, Zhang C X, Sun Z Y, Zheng Y S, An L J. *J Chem Phys*, 2006, 124: 104907
- 67 Helfand E. *J Chem Phys*, 1975, 62: 999 ~ 1005
- 68 Matsen M W, Bates F S. *Macromolecules*, 1996, 29: 7641 ~ 7644
- 69 Semenov A N. *Sov Phys JETP*, 1985, 61: 733 ~ 742
- 70 Drolet F, Fredrickson G H. *Phys Rev Lett*, 1999, 83: 4317 ~ 4320
- 71 Matsen M W. *J Phys: Condens Matter*, 2002, 14: R21 ~ R47
- 72 Matsen M W, Schick M. *Macromolecules*, 1994, 27: 6761 ~ 6767
- 73 Matsen M W, Thompson R B. *J Chem Phys*, 1999, 111: 7139 ~ 7146
- 74 He X, Liang H, Huang L, Pan C. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 1731 ~ 1735
- 75 Jiang Y, Chen T, Ye F, Liang H, Shi A C. *Macromolecules*, 2005, 38: 6710 ~ 6717
- 76 Tang P, Qiu F, Zhang H, Yang Y. *Phys Rev E*, 2004, 69: 031803
- 77 Tang P, Qiu F, Zhang H, Yang Y. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 8434 ~ 8438
- 78 Wang R, Tang P, Qiu F, Yang Y. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 17120 ~ 17127
- 79 Ma J, Li X, Tang P, Yang Y. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 1552 ~ 1558
- 80 Li W, Wickham R A, Garbary R A. *Macromolecules*, 2006, 39: 806 ~ 811
- 81 Maurits N M, Altevogt P, Evers O A, Fraaije J G E M. *Comput Theor Polym Sci*, 1996, 6: 1 ~ 2
- 82 Maurits N M, van Vlimmeren B A C, Fraaije J G E M. *Phys Rev E*, 1997, 56: 816 ~ 825
- 83 Zvelindovsky A V, Sevink G J A, van Vlimmeren B A C, Maurits N M, Fraaije J G E M. *Phys Rev E*, 1998, 57: R4879 ~ R4882
- 84 Morita H, Kawakatsu T, Doi M. *Macromolecules*, 2001, 34: 8777 ~ 8783
- 85 Morita H, Kawakatsu T, Doi M, Yamaguchi D, Takenaka M, Hashimoto T. *Macromolecules*, 2002, 35: 7473 ~ 7480
- 86 Xia J, Sun M, Qiu F, Zhang H, Yang Y. *Macromolecules*, 2005, 38: 9324 ~ 9332
- 87 He X, Huang L, Liang H, Pan C. *J Chem Phys*, 2002, 116: 10508 ~ 10513
- 88 Huinink H P, van Dijk M A, Brokken-Zijp J C M, Sevink G J A. *Macromolecules*, 2001, 34: 5325 ~ 5330
- 89 Horvat A, Lyakhova K S, Sevink G J A, Zvelindovsky A V, Magerle R. *J Chem Phys*, 2004, 120: 1117 ~ 1126
- 90 Ludwigs S, Krausch G, Magerle R, Zvelindovsky A V, Sevink G J A. *Macromolecules*, 2005, 38: 1859 ~ 1867
- 91 Kyrilyuk A V, Fraaije J G E M. *J Chem Phys*, 2004, 121: 2806 ~ 2812
- 92 Kyrilyuk A V, Fraaije J G E M. *J Chem Phys*, 2004, 121: 9166 ~ 9171
- 93 Morozov A N, Zvelindovsky A V, Fraaije J G E M. *Phys Rev E*, 2000, 61: 4125 ~ 4132
- 94 Morozov A N, Fraaije J G E M. *Macromolecules*, 2001, 34: 6134 ~ 6137
- 95 Xu T, Zvelindovsky A V, Sevink G J A, Gang O, Ocko B, Zhu Y, Gido S P, Russell T P. *Macromolecules*, 2004, 37: 6980 ~ 6984
- 96 Xu T, Zvelindovsky A V, Sevink G J A, Lyakhova K S, Jinnai H, Russell T P. *Macromolecules*, 2005, 38: 10788 ~ 10798
- 97 Lyakhova K S, Zvelindovsky A V, Sevink G J A. *Macromolecules*, 2006, 39: 3024 ~ 3037
- 98 Sevink G J A, Zvelindovsky A V, Fraaije J G E M, Huinink H P. *J Chem Phys*, 2001, 115: 8226 ~ 8230
- 99 Altevogt P, Evers O A, Fraaije J G E M, Maurits N M, van Vlimmeren B A C. *J Mol Struct (Theorchem)*, 1999, 463: 139 ~ 143
- 100 Fraaije J G E M, Zvelindovsky A V, Sevink G J A. *Mol Simul*, 2004, 30: 225 ~ 238
- 101 Kawakatsu T, Doi M, Hasegawa R. *Int J Mod Phys C*, 1999, 10: 1531 ~ 1540
- 102 Morita H, Kawakatsu T, Doi M. *Kobunshi Ronbunshu*, 1999, 56: 674 ~ 683
- 103 Doi M. *Macromol Symp*, 2003, 195: 101 ~ 108
- 104 Kremer K, Binder K. *Comput Phys Rep*, 1998, 7: 259 ~ 310
- 105 Binder K, Müller M. *Curr Opin Colloid Interf Sci*, 2000, 5: 315 ~ 323

-
- 106 Binder K, Paul W. *Macromolecules*, 2008, 41:4537 ~ 4550
- 107 Yang Y, Lu J, Yan D, Ding J. *Macromol Theory Simul*, 1994, 3:731 ~ 741
- 108 Wall F T, Mandel F. *J Chem Phys*, 1975, 63:4592 ~ 4595
- 109 Binder K. *J Polym Sci B*, 1997, 35:1 ~ 33
- 110 Haire K R, Carver T J, Windle A H. *Comput Theor Polym Sci*, 2001, 11:17 ~ 28
- 111 Ding J, Carver T J, Windle A H. *Comput Theor Polym Sci*, 2001, 11:483 ~ 490
- 112 Larson R G, Scriven I E, Davis H T. *J Chem Phys*, 1985, 83:2411 ~ 2420
- 113 Carmesin I, Krerner K. *Macromolecules*, 1988, 21:2819 ~ 2823
- 114 Reiter J, Edling T, Pakula T. *J Chem Phys*, 1990, 93:837 ~ 844
- 115 Patti A. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Asp*, 2010, 361:81 ~ 89
- 116 Viduna D, Milchev A, Binder K. *Macromol Theory Simul*, 1998, 7:649 ~ 658
- 117 Larson R G. *J Chem Phys*, 1988, 89:1642 ~ 1650
- 118 Larson R G. *J Chem Phys*, 1992, 96:7904 ~ 7918
- 119 Larson R G. *Macromolecules*, 1994, 27:4198 ~ 4203
- 120 Larson R G. *Mol Simul*, 1994, 13:321 ~ 345
- 121 Micka U, Binder K. *Macromol Theory Simul*, 1995, 4:419 ~ 447
- 122 Hoffmann A, Sommer J U, Blumen A. *J Chem Phys*, 1997, 106:6709 ~ 6721
- 123 Pakula T, Karatasos K, Anastasiadis S H, Fytas G. *Macromolecules*, 1997, 30:8463 ~ 8472
- 124 Hoffmann A, Sommer J U, Blumen A. *J Chem Phys*, 1997, 107:7559 ~ 7570
- 125 Mackie A D, Panagiotopoulos A Z. *Langmuir*, 1997, 13:5022 ~ 5031
- 126 Floriano M A, Caponetti E. *Langmuir*, 1999, 15:3143 ~ 3151
- 127 Care C M, Dalby T. *Europhys Lett*, 1999, 45:38 ~ 44
- 128 Nelson P H, Rutledge G C, Hatton T A. *J Chem Phys*, 1997, 107:10777 ~ 10781
- 129 Nelson P H, Hatton T A, Rutledge G C. *J Chem Phys*, 1999, 110:9673 ~ 9680
- 130 Xing L, Mattice W L. *Macromolecules*, 1997, 30:1711 ~ 1717
- 131 Xing L, Mattice W L. *Langmuir*, 1998, 14:4074 ~ 4080
- 132 Geisinger T, Müller M, Binder K. *J Chem Phys*, 1999, 111:5241 ~ 5250
- 133 Wang Q, Yan Q, Nealey P F, de Pablo J J. *J Chem Phys*, 2000, 112:450 ~ 464
- 134 Wang Q, Nath S K, Graham M D, Nealey P F, de Pablo J J. *J Chem Phys*, 2000, 112:9996 ~ 10010
- 135 Feng J, Ruckenstein E. *Macromol Theory Simul*, 2002, 11:630 ~ 639
- 136 Huang Y, Liu H, Hu Y. *Macromol Theory Simul*, 2006, 15:117 ~ 127
- 137 Huang Y, Liu H, Hu Y. *Macromol Theory Simul*, 2006, 15:321 ~ 330
- 138 Song J, Li Y, Huang Q, Shi T, An L. *J Chem Phys*, 2007, 127:094903
- 139 He X, Song M, Liang H, Pan C. *J Chem Phys*, 2001, 114:10510 ~ 10513
- 140 Feng J, Ruckenstein E. *Macromolecules*, 2006, 39:4899 ~ 4906
- 141 Chen P, He X, Liang H. *J Chem Phys*, 2006, 124:104906
- 142 Yu B, Sun P, Chen T, Jin Q, Ding D, Li B, Shi A. *Phys Rev Lett*, 2006, 96:138306
- 143 Yu B, Sun P, Chen T, Jin Q, Ding D, Li B, Shi A. *J Chem Phys*, 2007, 126:204903 ~ 204907
- 144 Zhu Y, Jiang W. *Macromolecules*, 2007, 40:2872 ~ 2881
- 145 Xiao X, Huang Y, Liu H, Hu Y. *Macromol Theory Simul*, 2007, 16:166 ~ 177
- 146 Xiao X, Huang Y, Liu H, Hu Y. *Macromol Theory Simul*, 2007, 16:732 ~ 741
- 147 Li X, Denn M M. *J Rheol*, 2004, 48:805 ~ 821
- 148 Lai P Y, Binder K. *J Chem Phys*, 1993, 98:2366 ~ 2375
- 149 Xu G, Ding J, Yang Y. *J Chem Phys*, 1997, 107:4070 ~ 4084
- 150 Xu G, Ding J, Yang Y. *Macromol Theory Simul*, 1998, 7:129 ~ 140
- 151 Xu G, Ding J, Yang Y. *Polymer*, 2000, 41:3289 ~ 3295
- 152 Duering E, Rabin Y. *Macromolecules*, 1990, 23:2232 ~ 2237
- 153 Gleiman S S, Dorgan J R. *J Chem Phys*, 2000, 112:6073 ~ 6083
- 154 Duering E, Rabin Y. *J Rheol*, 1991, 35:213 ~ 219
- 155 Xu G, Ding J, Yang Y. *Rheol Acta*, 1999, 38:562 ~ 568
- 156 Ji S, Ding J. *J Chem Phys*, 2005, 122:164901
- 157 Groot R D. *Lect Notes Phys*, 2004, 640:5 ~ 38

- 158 Koelman J M V A, Hoogerbrugge P J. *Europhys Lett*, 1993, 21: 363 ~ 368
- 159 Xia J, Zhong C. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27: 1654 ~ 1659
- 160 Avalos J B, Mackie A D. *J Chem Phys*, 1999, 111: 5267 ~ 5276
- 161 Dzwinel W, Yuen D A. *J Colloid Interface Sci*, 2000, 225: 179 ~ 190
- 162 van Vliet R E, Hoefsloot H C J, Hamersma P J, Iedema P D. *Macromol Theory Simul*, 2000, 9: 698 ~ 702
- 163 Elliott J A, Windle A H. *J Chem Phys*, 2000, 113: 10367 ~ 10376
- 164 Kong Y, Manke C W, Madden W G, Schlijper A G. *Int J Thermophys*, 1994, 15: 1093 ~ 1101
- 165 Schlijper A G, Hoogerbrugge P J, Manke C W. *J Rheol*, 1995, 39: 567 ~ 579
- 166 Groot R D, Madden T J. *J Chem Phys*, 1998, 108: 8713 ~ 8724
- 167 Vattulainen I, Karttunen M, Besold G, Polson J M. *J Chem Phys*, 2002, 116: 3967 ~ 3979
- 168 Nikunen P, Karttunen M, Vattulainen I. *Comput Phys Commun*, 2003, 153: 407 ~ 423
- 169 Shardlow T. *SIAM J Sci Comput*, 2003, 24: 1267 ~ 1282
- 170 Soddemann T, Dünweg B, Kremer K. *Phys Rev E*, 2003, 68: 046702
- 171 Andersen H C. *J Chem Phys*, 1980, 72: 2384 ~ 2393
- 172 Lowe C P. *Europhys Lett*, 1999, 47: 145 ~ 151
- 173 Chen L J, Lu Z Y, Qian H J, Li Z S, Sun C C. *J Chem Phys*, 2005, 122: 104907
- 174 Qian H J, Lu Z Y, Chen L J, Li Z S, Sun C C. *Macromolecules*, 2005, 38: 1395 ~ 1401
- 175 Shillcock J C, Lipowsky R. *J Chem Phys*, 2002, 117: 5048 ~ 5061
- 176 Li D W, Liu X Y, Feng Y P. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 11206 ~ 11213
- 177 Qian H J, Chen L J, Lu Z Y, Li Z S, Sun C C. *J Chem Phys*, 2006, 124: 014903
- 178 Qian H J, Chen L J, Lu Z Y, Li Z S, Sun C C. *Europhys Lett*, 2006, 74: 466 ~ 472
- 179 Zhong C, Liu D. *Macromol Theory Simul*, 2007, 16: 141 ~ 157
- 180 Xia J, Zhong C. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27: 1110 ~ 1114
- 181 Liu D, Zhong C. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28: 292 ~ 297
- 182 Xia J, Liu D, Zhong C. *Phys Chem Chem Phys*, 2007, 9: 5267 ~ 5273
- 183 Xia Jun(夏俊), Zhong Chongli(仲崇立). *Chin J Chem(中国化学)*, 2007, 25: 1732 ~ 1738
- 184 Chou S H, Tsao H K, Sheng Y J. *J Chem Phys*, 2006, 125: 194903
- 185 Zhao Y, Liu Y T, Lu Z Y, Sun C C. *Polymer*, 2008, 49: 4899 ~ 4909
- 186 Zhao Y, You L Y, Lu Z Y, Sun C C. *Polymer*, 2009, 50: 5333 ~ 5340
- 187 Yamamoto S, Maruyama Y, Hyodo S. *J Chem Phys*, 2002, 116: 5842 ~ 5849
- 188 Wu S, Guo H. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 589 ~ 591
- 189 Laradji M, Sunil Kumar P B. *J Chem Phys*, 2005, 123: 224902
- 190 Yang K, Ma Y Q. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 1048 ~ 1057
- 191 Hong B, Qiu F, Zhang H, Yang Y. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 5837 ~ 5849
- 192 Gao L, Lipowsky R, Shillcock J. *Soft Matter*, 2008, 4: 1208 ~ 1214
- 193 Ortiz V, Nielsen S O, Discher D E, Klein M L, Lipowsky R, Shillcock J. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 17708 ~ 17714
- 194 Liu Y T, Zhao Y, Liu H, Liu Y H, Lu Z Y. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 15256 ~ 15262
- 195 Noguchi H, Takasu M. *J Chem Phys*, 2001, 115: 9547 ~ 9551
- 196 Müller M, Katsov K, Schick M. *Biophys J*, 2003, 85: 1611 ~ 1623
- 197 Sevink G J A, Zvelindovsky A V. *Macromolecules*, 2005, 38: 7502 ~ 7513
- 198 Knecht V, Marrink S J. *Biophys J*, 2007, 92: 4254 ~ 4261
- 199 Cui H, Chen Z, Zhong S, Wooley K L, Pochan D J. *Science*, 2007, 317: 647 ~ 650
- 200 Li Z, Kesselman E, Talmon Y, Hillmyer M A, Lodge T P. *Science*, 2004, 306: 98 ~ 101
- 201 Zhu J, Jiang W. *Macromolecules*, 2005, 38: 9315 ~ 9323
- 202 Li Z W, Sun Z Y, Lu Z Y. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 2353 ~ 2358
- 203 Li Z W, Chen L J, Zhao Y, Lu Z Y. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 13842 ~ 13848
- 204 Liu D, Zhong C. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26: 1960 ~ 1964
- 205 Cui Y, Zhong C, Xia J. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27: 1437 ~ 1441
- 206 Lisal M, Brennan J K. *Langmuir*, 2007, 23: 4809 ~ 4818
- 207 Fraser B, Denniston C, Miaser M H. *J Polym Sci Polym Phys*, 2005, 43: 970 ~ 982
- 208 Fraser B, Denniston C, Maser M H. *J Chem Phys*, 2006, 124: 104902
- 209 Lees A W, Edwards S F. *J Phys C: Solid State Phys*, 1972, 5: 1921 ~ 1929

210 Rychkov I. *Macromol Theory Simul*, 2005, 14: 207 ~ 242

211 You L Y, He Y D, Zhao Y, Lu Z Y. *J Chem Phys*, 2008, 129: 204901

DESIGNING NANO-STRUCTURES OF BLOCK COPOLYMERS VIA COMPUTER SIMULATION

LI Zhanwei¹, JIA Xiaoxi², ZHANG Jing², SUN Zhaoyan¹, LÜ Zhongyuan²

(¹ *State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022*)

(² *Institute of Theoretical Chemistry, State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry,
Jilin University, Changchun 130023*)

Abstract Amphiphilic block copolymers in selective solutions can self-assemble into various morphologies, such as spherical, rodlike and disklike micelles, bilayer membranes, vesicles and nanotubes. These aggregated nano-structures are of great potential in drug delivery, microelectronics and advanced material applications. Therefore, it is very important to study the phase behaviors of block copolymers and understand the formation mechanism of complex aggregated nano-structures. Due to the complexity of these aggregated nano-structures, computer simulations can be used as a powerful tool to study the phase behaviors of block copolymers. In this review, we mainly cover recent developments in the field of mesoscopic computer simulations of structure design for block copolymers. Specifically, dissipative particle dynamics simulations, self-consistent field theory dynamic density functional theory and Monte Carlo simulations will be the main themes in this review.

Keywords Block copolymer, Nano-structure, Mesoscopic simulation