

中图分类号: TB324

单位代码: 10425

学 号: Z17090732



中國石油大學

工程硕士学位论文

China University of Petroleum

Degree Thesis of Engineering Master

Janus 纳米颗粒与两亲分子共组装的分子模拟研究

Molecular Simulation Study on Co-assembly of Janus

Nanoparticles with Amphiphilic Molecules

工程领域: 材料工程

研究方向: 高分子材料工程

作者姓名: 么 强

校内导师: 张 军 教授

现场导师: 靳彦欣 教授级高级工程师

二〇二〇年五月

**Molecular Simulation Study on Co-assembly of Janus
Nanoparticles with Amphiphilic Molecules**

A Thesis Submitted for the Degree of Engineering Master

Candidate: Yao Qiang

Supervisor: Prof. Zhang Jun

School of Materials Science and Engineering

China University of Petroleum (East China)

关于学位论文的独创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在指导教师指导下独立进行研究工作所取得的成果，论文中有关资料和数据是实事求是的。尽我所知，除文中已经加以标注和致谢外，本论文不包含其他人已经发表或撰写的研究成果，也不包含本人或他人为获得中国石油大学（华东）或其它教育机构的学位或学历证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对研究所做的任何贡献均已在论文中作出了明确的说明。

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文作者签名： 么强

日期：2020年5月12日

学位论文使用授权书

本人完全同意中国石油大学（华东）有权使用本学位论文（包括但不限于其印刷版和电子版），使用方式包括但不限于：保留学位论文，按规定向国家有关部门（机构）送交、赠送和交换学位论文，允许学位论文被查阅、借阅和复印，将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，采用影印、缩印或其他复制手段保存学位论文，授权但不限于清华大学“中国学术期刊(光盘版)电子杂志社”和北京万方数据股份有限公司用于出版和编入CNKI《中国知识资源总库》、《中国学位论文全文数据库》等系列数据库。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名： 么强

日期：2020年5月12日

指导教师签名： 张军

日期：2020年5月12日

摘要

Janus 粒子是指形状、组成或性质（亲疏水、机械物理、电荷及极性等性质）不对称、不均匀的粒子，因此 Janus 粒子具有丰富的形貌，如球状，棒状，盘状，雪人状等。独特的各向异性表现出诸多特性：两亲性、光学和磁学性质、催化性质，因此在光成像及光催化、生物传感、药物载体等领域表现出广泛的应用前景。随着人们对复杂功能性结构的兴趣日益渐浓，单一类型的两亲物自组装结构已经无法满足人们的需求，Janus 纳米粒子与两亲分子的共组装提供了一种自下而上的策略来构筑杂化纳米材料，为进一步制备新型纳米复合材料提供了良好的科研思路。

共组装是指两个或两个以上两亲物（脂质、表面活性剂、嵌段共聚物、纳米颗粒等）自发地合作或竞争性组织成更大或有序的复杂结构的过程。不仅可以整合多个两亲物的特性，还可以赋予无法组装的结构单元重新组装的可能性，已经制造出各种复杂功能性的杂化纳米结构。这些结构同时具有各组分的优点和纳米结构的特性，使其具有十分强大的功能性，优于单一类型的自组装结构和普通复合材料，

本文采用了耗散粒子动力学模拟的方法，研究了两亲低聚物与两嵌段/三嵌段 Janus 粒子共组装的机理，分析了各种杂化聚集体（棒状、盘状、网状、囊泡）共组装微观过程及结构特征，研究发现 Janus 颗粒与两亲分子共组装同时存在着协同与竞争作用，颗粒数目较多趋向形成棒、线及网状等结构；低聚物浓度较高趋向形成盘、囊泡等结构。由于 Marangoni 效应，两嵌段 Janus 颗粒可以构建具有颗粒受控定位的杂化纳米材料；ABA 型三嵌段 Janus 颗粒可以作为结构导向成分来调节杂化盘状结构的曲率；对于杂化囊泡复合结构，Janus 颗粒的亲疏水嵌段比例，可以调控杂化囊泡的尺寸。研究结果阐明了颗粒的亲疏水覆盖率对杂化聚集体结构和颗粒空间分布的影响，揭示了 Janus 粒子在调控共组装形貌的结构指导作用，为新型功能化杂化纳米材料的构筑和设计提供理论指导。

关键词：共组装，杂化纳米材料，Janus 粒子，耗散粒子动力学模拟

Molecular Simulation Study on Co-assembly of Janus Nanoparticles with Amphiphilic Molecules

Yao Qiang (Materials Engineering)

Directed by Prof. Zhang Jun

Abstract

Janus particles refer to particles that are asymmetrical and non-uniform in shape, composition, or properties (hydrophilic, hydrophobic, mechanical physics, charge, polarity, etc.). Therefore, Janus particles have a rich morphology, such as spherical, rod, disc, and snowman. The unique anisotropy exhibits many characteristics: amphiphilic, optical and magnetic properties, and catalytic properties, so it has broad application prospects in the fields of photoimaging and photocatalysis, biosensing, and drug carriers. With the increasing interest in complex functional structures, a single type of amphiphile self-assembly structure has been unable to meet people's needs, and the co-assembly of Janus nanoparticles and amphiphilic molecules provides a bottom-up strategy to construct hybrid nanomaterials, and provide good scientific ideas for further preparation of new nanocomposites.

Co-assembly refers to the process in which two or more amphiphiles (lipids, surfactants, block copolymers, nanoparticles, etc.) spontaneously cooperate or competitively organize into a larger or ordered complex structure. Not only can the characteristics of multiple amphiphiles be integrated, but also the possibility of reassembly of structural units that cannot be assembled, and various complex functional hybrid nanostructures have been manufactured. These structures have the advantages of each component and the characteristics of nanostructures at the same time, making them very powerful and functional, superior to a single type of self-assembled structure and ordinary composite materials.

In this paper, the dissipative particle dynamics simulation method is used to study the mechanism of co-assembly of amphiphilic oligomers and diblock / triblock

Janus particles, and the micro-process and structural characteristics of co-assembly of various hybrid aggregates (rod, disc, network, vesicles) are analyzed. The study found that the assembly of Janus particles and amphiphilic molecules has both synergistic and competitive effects. The larger the number of particles tends to form rods, wires and nets; the higher oligomer concentration tends to form structures such as disks and vesicles. Due to the Marangoni effect, two-block Janus particles can construct hybrid nanomaterials with controlled particle positioning, ABA-type triblock Janus particles can be used as structure-directing components to adjust the curvature of the hybrid disc-like structure. For the structure of hybrid vesicles, the ratio of Janus particles' hydrophilic and hydrophobic blocks can adjust the size of the hybrid vesicles. The results clarified the effect of the hydrophilic-hydrophobic coverage of particles on the structure of hybrid aggregates and the spatial distribution of particles, and revealed the structure guiding role of Janus particles in regulating the co-assembly morphology. It provides theoretical guidance for the construction and design of new functional hybrid nanomaterials.

Keywords: co-assembly, hybrid nanomaterials, Janus particles, dissipative particle dynamics simulation

目 录

第一章 绪论.....	1
1.1 杂化纳米材料.....	2
1.1.1 杂化纳米材料的概念与应用.....	2
1.1.2 杂化纳米材料的种类与制备.....	2
1.2 共组装技术.....	6
1.2.1 共组装的概念.....	6
1.2.2 共组装的应用.....	6
1.3 Janus 纳米颗粒.....	8
1.3.1 Janus 纳米颗粒概述.....	8
1.3.2 Janus 纳米颗粒研究进展.....	9
1.4 分子模拟技术在共组装研究中的相关应用.....	11
1.4.1 预测共组装形貌.....	12
1.4.2 研究共组装微观过程.....	13
1.4.3 解释共组装结构的机理.....	14
1.5 本文的主要研究内容.....	15
第二章 研究方法与方案.....	17
2.1 耗散粒子动力学模拟理论基础.....	17
2.2 研究方法.....	19
2.2.1 研究对象及粗粒化模型.....	19
2.2.2 模拟参数设置.....	20
2.2.3 研究思路.....	21
第三章 两嵌段 Janus 纳米颗粒与两亲分子共组装规律研究.....	23
3.1 引言.....	23
3.2 模拟细节.....	24
3.3 结果与讨论.....	24
3.3.1 纳米颗粒数目及两亲分子浓度对共组装的影响.....	24
3.3.2 纳米颗粒表面的亲疏水嵌段比例对共组装的影响.....	26
3.3.3 共组装过程与机理研究.....	27

3.4 本章小结	32
第四章 三嵌段 Janus 纳米颗粒与两亲分子共组装规律研究	34
4.1 引言	34
4.2 模拟细节.....	35
4.3 结果与讨论.....	35
4.3.1 ABA 型 Janus 纳米颗粒与两亲分子共组装形貌研究	35
4.3.2 BAB 型 Janus 纳米颗粒与两亲分子共组装形貌研究	38
4.3.3 共组装过程与机理研究.....	39
4.4 本章小结	45
第五章 杂化囊泡的结构性质调控	46
5.1 引言	46
5.2 纳米颗粒在杂化囊泡中的空间分布调控研究.....	47
5.3 杂化囊泡的尺寸调控研究	49
5.4 本章小结	52
结论	54
参考文献	55
攻读硕士学位期间取得的学术成果	65
致谢	66

第一章 绪论

在过去的几十年中，自组装技术得到了蓬勃的发展，随着《Science》杂志创刊 125 周年时将“我们可以推动自组装走多远”作为未来 25 个亟待解决的问题之一，自组装技术吸引了大量研究者的关注，已经成为 21 世纪一个非常活跃并正飞速发展的研究领域。自组装是指组装单元在一定条件下自发组装形成具有一定形状和结构的有序聚集体的过程。大到整个自然界，小到细胞内 DNA/RNA，无时无刻都在发生自组装现象。常见的自组装结构单元例如：小分子表面活性剂、高分子聚合物、Janus 纳米颗粒、磷脂分子等。通过这些结构单元去构建具有不同复杂形状和纳米结构的自组装体，自组装得到的不同纳米结构决定其性质，性质又决定其应用，所以不同纳米结构通常拥有不同的应用。经过几十年的发展，自组装领域逐渐成熟，自组装技术已经在纳米材料制备、涂料防腐蚀、油田开发、生物环保、药物输运等领域有着广泛的应用。

近年来，在生物医学、能源、光电子学等领域，单一类型的两亲物的自组装已经不能满足各种领域对新功能材料的快速增长的需求，日益增加的复杂性和新功能的纳米结构的设计引起了科研人员极大的兴趣。两种或更多种两亲物的协同组装促进了具有复杂纳米结构的材料的生成和发展。这些纳米结构通常表现出比单一两亲物自组装结构更加全面和卓越的性能。

两亲分子以其独特的物理化学性质、相对成熟的制备方法而受到人们的广泛关注。与其具有相似极性或化学性质的 Janus 纳米粒子展现出独特的表面两亲性、光学、磁学、电学和力学等性能，在设计新型功能材料以及构建复杂组装结构等方面拥有更加广阔的前景，然而 Janus 纳米粒子却容易聚集导致其性能降低甚至丧失。两亲分子在空间内控制纳米颗粒分布的能力则提供了良好的解决方法，通过二者协同组装不仅克服了 Janus 纳米粒子容易聚集的问题，而且弥补了两亲分子性能单一的缺点，为制备结构复杂的新型功能杂化材料带来希望。但是由于大规模制备具有精确结构的 Janus 纳米粒子的困难，对 Janus 纳米粒子与两亲分子协同组装的研究存在不足。因此，揭示 Janus 纳米粒子与两亲分子之间协同组装的相互作用机制、探究其动力学过程，成为相关研究领域亟需解决的关键问题之一。

1.1 杂化纳米材料

1.1.1 杂化纳米材料的概念与应用

现代科技的迅猛发展对材料的各方面的性能都提出了更高要求, 尽管单一类型的两亲物的自组装已经能够制备各种各样的纳米结构, 但它不可能满足各个领域对新功能材料的迅速增长的需求。而大自然中以合作方式的共组装行为无处不在^[1], 例如, 在菌落发育过程中, 微生物通常通过细胞的协同作用形成许多美丽的图案。依靠着大自然的智慧, 可将两种及以上的两亲物的协同组装作为一种十分有吸引力的策略, 用于设计和合成具有日益增加的复杂性和新功能的组装结构^[2-4]。这里, “协同组装” 定义为两个或两个以上两亲物自发地合作或竞争组装形成更大更有序的结构, 而这种共组装聚集体则称之为杂化纳米材料^[5]。在协同组装过程中, 可以利用各种相互作用, 例如疏水相互作用、氢键和静电相互作用来控制多个两亲物的相互配位。

杂化纳米材料通常具有复杂结构, 例如带有斑点的囊泡和树纹凹状柱状胶束^[4, 6], 这是单一种类两亲物自组装难以得到的结构。除此之外, 与一般的复合材料不同, 杂化纳米材料具有更特殊的结构和性能, 不仅含有组成杂化纳米材料的各组分的特性, 还包含了纳米材料独有的表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等性质, 已经广泛应用在生物、电子、制药等各个领域。

1.1.2 杂化纳米材料的种类与制备

通过协作或竞争的相互作用使多个两亲物同时组装, 已经制造出多种复杂的纳米结构。共组装后的杂化纳米材料同时具有各组分的优点和纳米结构的特性, 使其具有十分强大的功能性, 优于单一类型的自组装结构和普通复合材料。杂化纳米材料的协同组装常常以一类两亲体系为主, 另一两亲物质为辅进行, 根据这种方式, 我们将杂化纳米材料的共组装体系分为三类: 基于脂质的体系、基于聚合物的体系、基于纳米颗粒的体系。

基于脂质的体系: 脂质是天然存在的两亲小分子, 具有亲水性头部和一个或多个疏水性尾部^[7], 包括脂肪酸、磷脂、固醇、甘油三酸酯等。两亲性质使它们能够组装成各种纳米结构, 例如盘状和棒状胶束、囊泡、单层或多层脂质体, 这些简单结构的形成可以通过脂质的包装参数进行半定量描述^[8]。多种不同脂质的

同时组装现象普遍存在于细胞膜中，是由于纳米膜异质性所引起的^[9-11]。将多种脂质组装成复杂的体系结构涉及多种脂质组分的化学和物理性质的明显差异。差异通常源于：（1）头基类型，（2）相变温度和（3）胆固醇的存在（胆固醇是囊泡或膜有序结构的来源）^[12, 13]。相关研究者在理解这样的过程并利用形成的基本原理来制造功能性纳米结构材料方面已经付出了相当大的努力。Stone^[14]及其同事通过引入聚糖（即多糖）诱导形成多相脂质膜，他们发现，聚糖的空间构型控制着 DPPC/磷脂/胆固醇的脂质囊泡的相行为。除此之外，Bacia 等人^[15]发现多种脂质混合物同时组装可形成局部有限大小的相域，而不是按预期进行相分离，这导致其可以形成具有复杂形态囊泡。利用这种局部相分离的曲率及力学特性，Baumgart^[16]探索了 DOPC /磷脂/胆固醇 GUV 的三元脂质混合物，制得了具有芽帽结构域的复杂囊泡结构（如图 1-1 所示）。

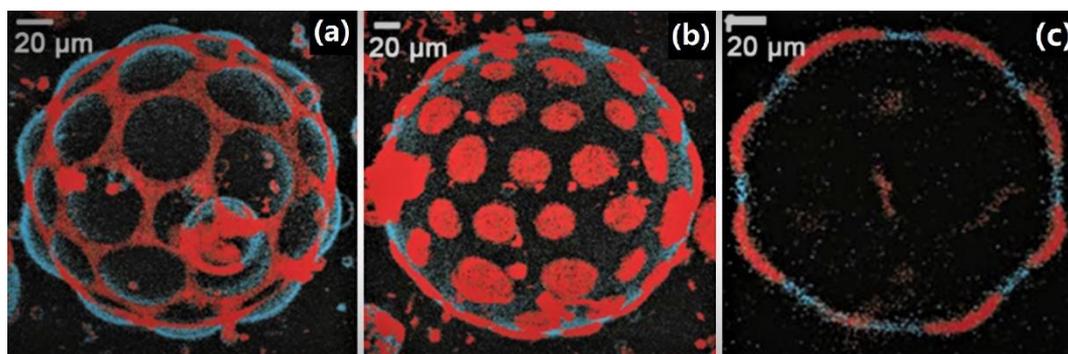


图 1-1 DOPC /磷脂/ GUV 的芽帽囊泡结构的双光子显微镜图像，引于参考文献^[15]

Fig. 1-1 Two-photon microscopy images of budding vesicle structure of DOPC / phospholipid / GUV, adapted from ref ^[15]

基于聚合物的体系：由亲水性嵌段和疏水性嵌段组成的两亲性嵌段共聚物（BCP）可以自组装成各种各样的纳米结构，例如球状、棒状、蠕虫状胶束、囊泡等^[17-19]。多种类型的 BCP（或均聚物）的共组装是将化学与结构的多样性结合在杂化纳米材料的有效方法，组装过程中彼此协作或竞争地相互作用，其中各组分之间的竞争作用常被用来诱导制备具有更为复杂形貌的纳米结构。与此同时，聚合物之间的协同作用也可使无法单独进行组装的聚合物重新获得组装的能力。不需要合成更复杂的 BCP，直接混合就是一种简单直接的方法，至关重要是微调组装中涉及的相互作用的微妙平衡。例如 Bates 小组^[20]就通过将化学成分相同但嵌段长度不同的 PB-b-PEO 同时组装，制成了章鱼状的纳米结构（如图 1-2 所示）。此外，将多个不同的 BCP 混合组装也用于制备具有斑驳表面的纳米

结构，这代表了用于组装功能材料的新一代组装单元。Jiang 小组^[21]将 P2VN-b-PAA 和 PEO-b-PAA 同时自组装，形成了 Janus 胶束（如图 1-2 所示），其一侧具有疏水性聚集的 P2VN 结构域，另一侧具有亲水性 PEO / PAA 复合物结构域。这种 Janus 胶束可以进一步组装成片状或管状结构，Cheng 小组^[22]使用类似方法还生成了更复杂的聚合物双螺旋结构。

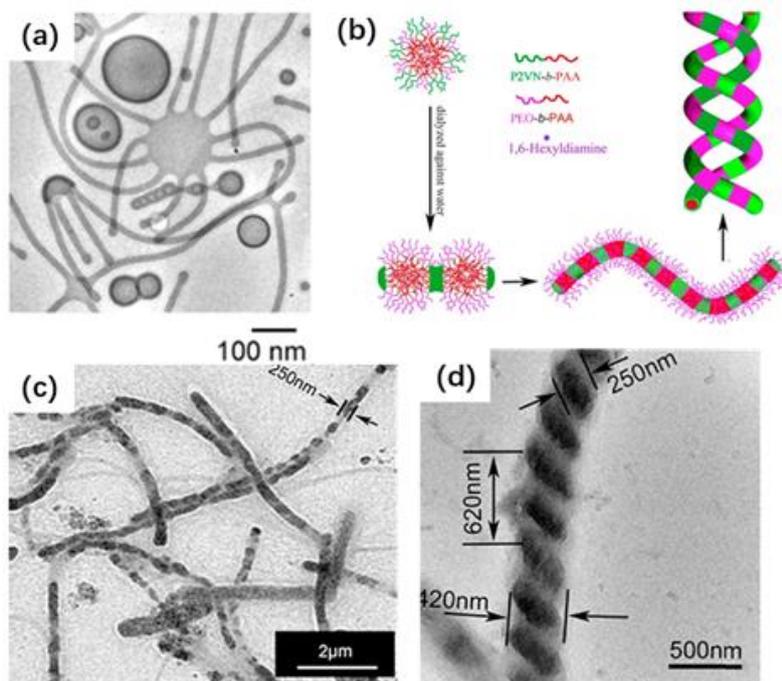


图 1-2 (a) 章鱼状纳米结构, (b) P2VN-b-PAA 和 PEO-b-PAA 制备 Janus 胶束的过程的示意图, 由 Janus 胶束制成的 (c) 管状和 (d) 双螺旋结构, 引于参考文献^[21]

Fig. 1-2(a) octopus-like nanostructures, (b) Schematic illustration of the processes for preparing Janus micelles from P2VN-b-PAA and PEO-b-PAA, TEM images of (c) tubular and (d) double helix aggregates made from the Janus micelles, adapted from ref^[21].

基于纳米颗粒的体系：已经证明多种类型的有机分子的协同组装可产生具有复杂形态的多种纳米结构。而与无机材料相比，有机结构通常不具有光学，电子和磁性等性能，因此限制了它们在众多领域的应用。有机分子（例如聚合物和脂质）与无机纳米颗粒（NP）的共组装已经成为一种产生同时具备有机和无机材料特性的杂化纳米结构的最有前途的策略之一^[23-26]。杂化纳米材料使各组装材料在生物医学，传感，催化和电子学等应用中的全部潜力得以实现，Koger 小组^[27]研究了疏水性 NP 如何使磷脂酰胆碱（PC）脂质体的脂质双层变形，产生 Janus 样混合囊泡（如图 1-3 所示）。

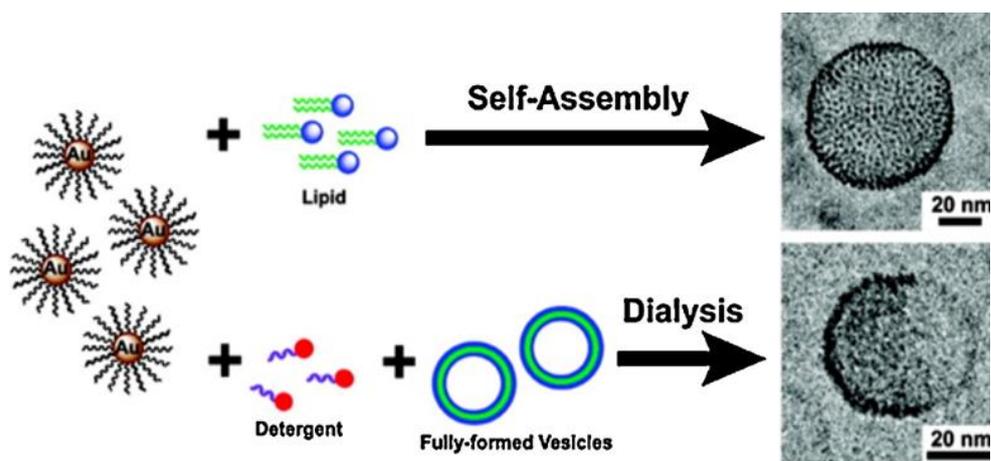


图 1-3 NP 和脂质分子同时自组装的示意图和相应的 TEM 图像，引于参考文献^[27]

Fig. 1-3 Schematic diagram of the co-assembly of NP and lipid molecules and corresponding TEM images, adapted from ref^[27]

此外无机 NP 和聚合物的协同组装最近也引起了相当大的关注，Yang 等^[28]人研究了聚(γ-苄基-L-谷氨酸)-b-聚(乙二醇)-b-聚(γ-苄基-L-谷氨酸) (PBLG-b-PEG-b-PBLG) 三嵌段共聚物和 Au 纳米颗粒的共组装行为，研究发现 NPs 可以诱导 BCP 组装体的形态转变，并观察到从囊泡结构到纺锤状结构形态转变。Hickey 小组^[29]研究了由磁性纳米粒子和 PAA-b-PS 共聚物组成的杂化聚集体的形态。通过调节溶剂与 NPs 和 BCP 之间的相互作用，可以得到各种纳米复合结构包括球状、棒状结构和混合囊泡等（如图 1-4 所示）。后续研究中，他们发现磁性 NP 的大小会影响 PS-b-PAA 混合组件的形态。

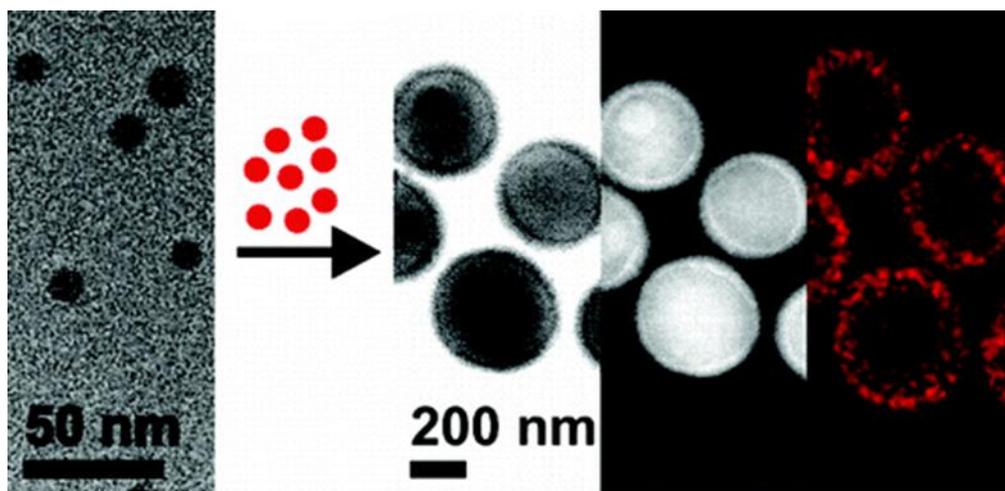


图 1-4 磁性纳米粒子和 PAA-b-PS 共组装形成的杂化囊泡，引于参考文献^[29]

Fig. 1-4 Hybrid vesicles formed by co-assembly of magnetic nanoparticles and PAA-b-PS, adapted from ref^[29]

结构决定性质，性质影响应用。两个或多个两亲物同时组装促进了具有复杂纳米结构材料的产生和发展。这些杂化纳米结构通常表现出比单一类型的组装结构更全面，更优越的性能。人们希望可以实现人工调控的共组装体系，从而随心所欲的得到想要的杂化纳米结构，以达到人们特殊需求，因此对共组装的研究已经成为不可回避的问题。

1.2 共组装技术

1.2.1 共组装的概念

共组装的科学术语定义为两个或两个以上两亲物（脂质、表面活性剂、嵌段共聚物、纳米颗粒等）自发地合作或竞争性组织成更大或有序的复杂结构的过程^[30]。通常，可以根据自由能最小化来理解共组装，在这个过程当中主要是靠疏水相互作用、氢键和静电相互作用这种分子间的弱相互作用控制多个两亲物的相互配位。除此之外两亲物的共组装通常还涉及（i）竞争相互作用，例如分子不混溶，导致两亲物的相分离，或（ii）合作相互作用，例如几何堆积，赋予无法组装的结构单元重新组装的可能性。通过合作或竞争相互作用使多个两亲物同时自组装，已经制造出各种复杂的纳米结构。

1.2.2 共组装的应用

共组装已经成为新材料科学领域的研究热点之一，近年来随着人们对复杂的纳米结构和具有新功能的材料的研究愈发感兴趣，多种分子或胶体两亲物的共组装成为构建具有所需结构和性质的新型纳米材料的重要策略，其在生物医学、物理化学、新能源和光电等方面发展前景十分广阔。与单一类型的两亲物自组装相比，多种两亲物的共组装有这更为出色的两种优点：其一可以获得的更为复杂的纳米结构，这种复杂结构也引发更多新奇的应用出现，例如纳米复合材料的设计^[31]、分子刷的设计^[32, 33]、材料表面改性^[34]等等。南开大学赵汉英教授^[35]利用聚合物分子刷与嵌段聚合物共组装的方法来调控材料的表面性质与结构。他们在 SiO_2 纳米颗粒表面上利用共组装方法以及蒽环类分子的光二聚反应，从而制备了具有交联的表面胶束结构，如图1-5所示。用不同的溶剂处理后， SiO_2 表面胶束的表面化学组成和润湿行为也发生相应的改变。与自组装方法相比，共组装的方法不仅赋予了粒子表面结构的多样性。而且赋予了二氧化硅粒子表面聚合物分子

刷以及嵌段聚合物的性质。

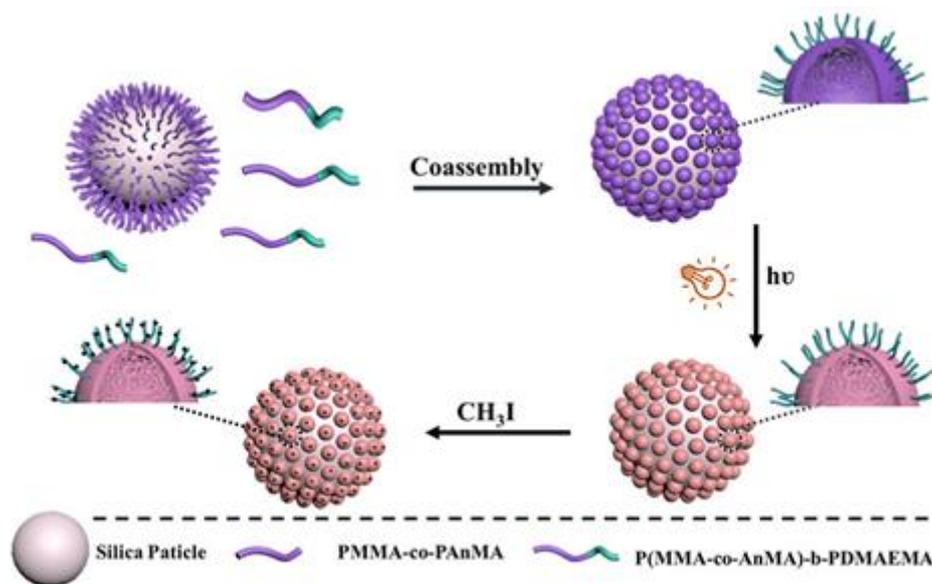


图 1-5 SiO₂ 颗粒上两亲核交联表面胶束的合成示意图，引于参考文献^[35]

Fig. 1-5 Synthesis of amphiphilic cross-linked surface micelles on silica particles, adapted from ref^[35]

此外，共组装可以整合多种有机/无机两亲物的优点，还可使原来无法自组装的结构单元重新获得组装的能力，在药物载体^[36]、环境响应特性传感器^[37]、生物成像^[37, 38]等方面都有应用。

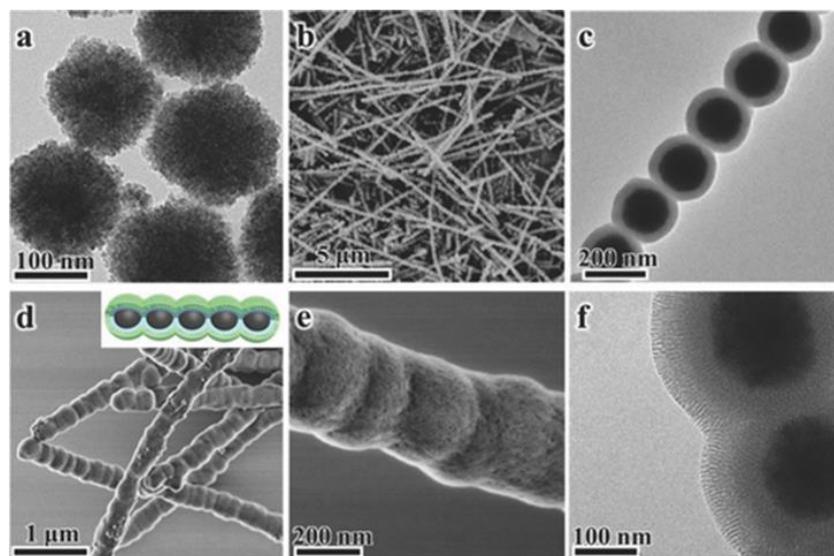


图 1-6 磁性介孔二氧化硅纳米链（Magn-MSNCs）的 SEM 图像，引于参考文献^[39]

Fig. 1-6 SEM images of magnetic mesoporous silica nanochains (Magn-MSNCs), adapted from ref^[39]

邓勇辉课题组^[39]报道了一种基于磁场诱导界面共组装的方法，合成了一种具有核-壳结构和介孔孔道的一维磁性二氧化硅纳米链材料，如图1-6所示。这种材料特有的介孔壳层十分有利于负载药物、金属颗粒和生物酶，此外一维纳米链在静态磁场中表现出取向性排列，而在动态磁场中，其磁响应性能以及独特的各向异性使其在动态磁场在反应体系中发生转动，产生剪切作用，加速体系反应的进行，从而同时起到了载体和磁性搅拌子的双重作用。

1.3 Janus 纳米颗粒

1.3.1 Janus 纳米颗粒概述

1991 年的诺贝尔颁奖大会上 Gennes 教授^[40]首次采用古罗马双面神 Janus 去描述一种不对称粒子两面分别含有不同化学组成或性质的结构。早期的 Janus 纳米颗粒主要是指表面性质不同的球形颗粒，后来普遍指化学组成、形状或性质（亲疏水、机械物理、电荷及极性性质）不对称、不均匀的粒子^[41]，因此 Janus 粒子具有丰富的形貌多样性，如球状^[42]、中空球状^[43]、棒状^[44]、盘状^[45, 46]、雪人状^[47]等，如图 1-7 所示。由于 Janus 粒子同时具有不同组分的功能和形态上的多样性，而表现出独特的理化性质，因此在生物传感^[48]、界面改性、药物载体、光成像^[49]及催化^[50]等领域展现出广阔的应用前景^[51]。一般实验上通过模板法、物理气相沉积的方法^[52]去制备不同形状及功能的 Janus 粒子，并且按照构成不同可分为三种类型：无机/无机类，无机/有机类以及有机/有机类 Janus 粒子^[53]。

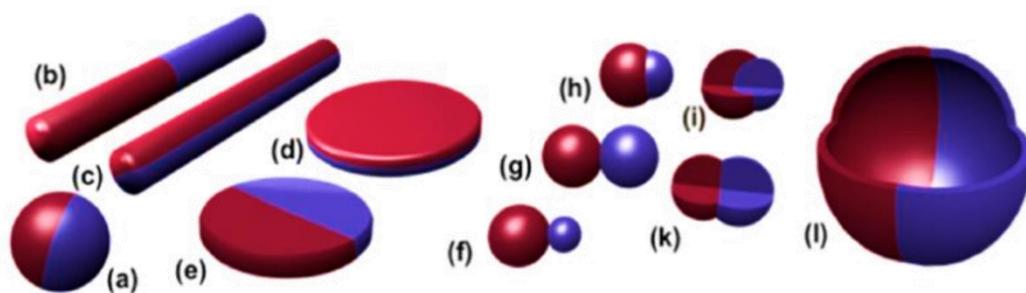


图 1-7 不同种类的 Janus 粒子 (a) 球形 Janus 粒子, (b) (c) 两种圆柱形 Janus 粒子, (d) (e) 两种圆盘状 Janus 粒子, (f-k) 各种哑铃状 Janus 粒子, (l) Janus 囊泡
Fig. 1-7 Different Types of Janus particles (JPs) (a) Spherical, (b,c) two types of cylindrical, (d,e) disc-shaped JPs. (f-k) Various kinds of dumbbell-shaped JPs with asymmetric or snowman character, (l) Janus vesicles or capsules.

Janus 粒子由于其具有不对称性以及各向异性，这使得它能够成为一种独特

的组装单元，利用其亲疏水性、极性和静电等粒子间相互作用，或外加磁场、电场等，使之可以发生可控组装，例如，对于带有相反电荷和不同色彩的 Janus 粒子，可在电场的操控下用于彩色显示^[54]。关于 Janus 粒子自组装已经得到了很多新颖的结构，例如，层状结构^[55]、网状结构^[56]、螺旋状结构^[57]以及复杂大胶束结构^[56]，这些组装结构是均一性粒子和普通聚合物无法形成的，并且对于复杂组装行为的进一步认识以及对先进新功能材料结构的设计都具有深远的意义，也因而成为了软物质与材料科学领域研究的新热点。

1.3.2 Janus 纳米颗粒研究进展

早期对 Janus 粒子的研究主要集中于制备具有不对称形貌和结构的粒子，一般制备 Janus 粒子的方法有：相分离、种子聚合、乳液聚合、表面选择性修饰等^[58, 59]。针对不同种类的 Janus 纳米粒子（有机/有机类，无机/有机类以及无机/无机类 Janus 粒子）其制备方法有所不同，结合当前的研究进展，总结了一下几类制备 Janus 纳米粒子的方法。

a.有机/有机型 Janus 纳米粒子：种子乳液聚合被认为是制备有机/有机型 Janus 纳米粒子最常用的方法，通过控制聚合单体量、种子粒子交联度和聚合时间，可以影响 Janus 纳米粒子尺寸及形貌。Yang 等^[60]利用种子乳液聚合方法制备了聚苯乙烯（PS）/聚丙烯腈（PAN）Janus 纳米粒子（如图 1-8 所示），Janus 粒子形成依靠着聚合诱导产生的相分离，因此控制单体添加速率和种子足够的交联度对最终形成这种各异性结构至关重要。除了种子乳液聚合的方法，溶剂蒸发法^[61]也可以用来制备有机/有机型 Janus 纳米粒子，Zhang 课题组^[62]通过内部相分离方法获得了聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）/聚苯乙烯（PS）的 Janus 粒子，这个过程中调控两种单体的比例对最终形貌影响比较大，当 PMMA 单体含量高时形成蘑菇状，而当 PS 含量较高时则形成帽子状 Janus 粒子。

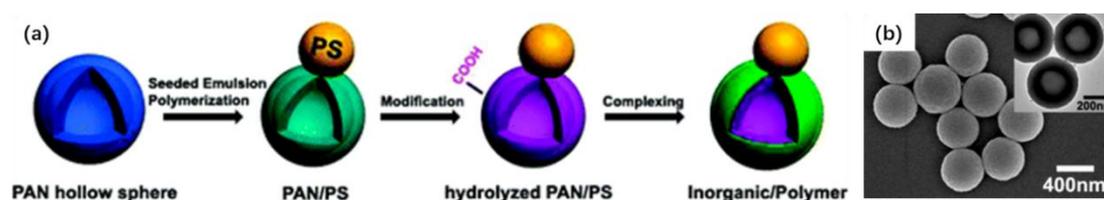


图 1-8 (a) 种子乳液聚合制备 PAN/PS Janus 粒子示意图；(b) PAN/PS Janus 粒子的透射电镜（TEM）照片，引于参考文献^[60]

Fig. 1-8 (a) Schematic diagram of PAN / PS Janus particles prepared by seed emulsion polymerization; (b) TEM images of PAN / PS Janus particles, adapted from ref^[60].

b.无机/无机型 Janus 纳米粒子：无机/无机型 Janus 纳米粒子包含两种类型：一种是两种不同无机材料组成的 Janus 粒子；另一种是一种无机材料通过表面修饰等手段使两面具有不同化学组成或性质。一般第一类 Janus 粒子的制备是将一种无机材料作为前驱体，而后一种材料在前驱体表面成核生长，这样得到的 Janus 粒子有雪人状、病毒状、橡子状等^[61]。Choi 等人^[63]用这种方法以 FePt 纳米粒子为种子，随后 Au 在种子表面连续增长形成 FePt-Au Janus 纳米粒子。第二类一般通过选择性表面修饰方法制备，首先将无机材料表面部分遮蔽，随后用其他无机材料功能化或化学修饰改性剩余表面。Lin 等人^[64]利用粒子包埋修饰手段将 Au 纳米粒子接到二氧化硅粒子表面，如图 1-9 所示，从而得到半功能化的 Au-SiO₂Janus 纳米粒子。

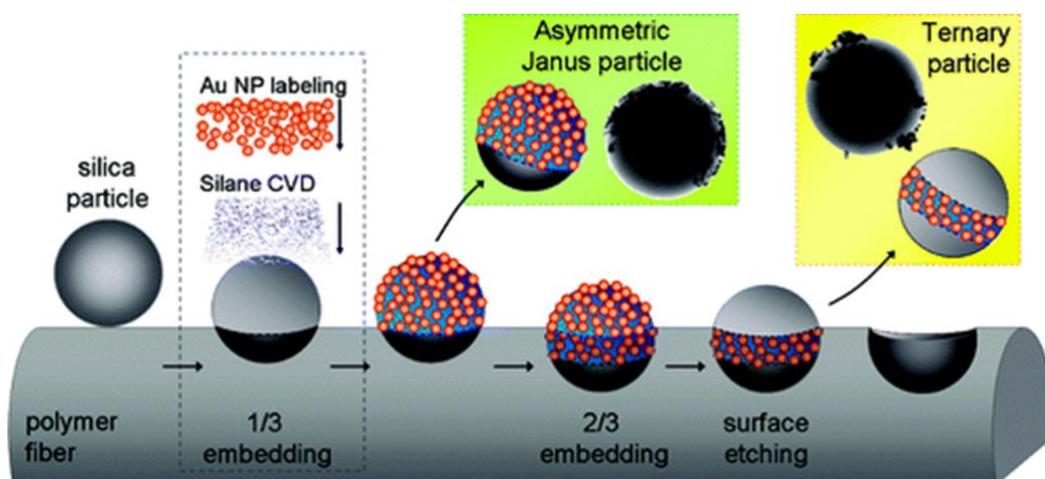


图 1-9 制备用金修饰的硅烷化二氧化硅粒子的示意图，引于参考文献^[64]

Fig.1-9 Schematic of the preparation of silylated silica particles modified with gold, adapted from ref^[64]

c.有机/无机型 Janus 纳米粒子：与有机/有机型类似，种子乳液聚合也可以用来制备有机/无机型 Janus 纳米粒子，区别就是将有机材料种子换成无机材料种子。在这个过程中，需要注意聚合物的选取，聚合物与无机材料的比例，引发剂的种类和量都会影响最终形貌。Reclusa 等^[65]通过以可部分聚合的疏水改性二氧化硅颗粒为前驱体，然后进行聚苯乙烯的种子聚合，制备了 PS-SiO₂ 的 Janus 纳米粒子。此外 Zhang 等人^[66, 67]用类似于 Reclusa 等人的方法获得了由苯乙烯-马来酸酐（HSMA）共聚物与二氧化硅制成双层聚合物-无机复合壳的大型 Janus 多孔空心球（如图 1-10 所示）。

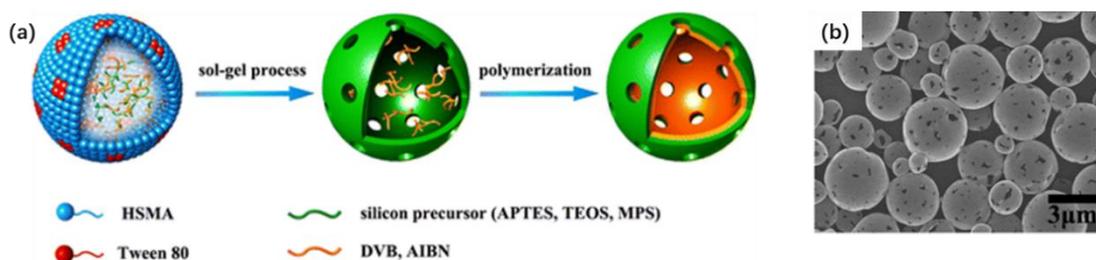


图 1-10 (a) 带有双层聚合物-无机复合材料的 Janus 笼的示意图合成; (b) Janus 复合笼的 SEM 照片, 引于参考文献^[66]

Fig. 1-10 (a) Schematic Synthesis of a Janus Cage with Bilayered Polymer-Inorganic Composites; (b) SEM images of the Janus composite cage, adapted from ref^[66]

随着人们对应用研究的日益增长的需求, 如何获得性能优异且结构新颖的 Janus 粒子则成为亟待解决的热点问题。结构决定性质, Janus 纳米颗粒结构具有独特的各向异性, 带来诸多特性: 两亲性, 光学和磁学性质, 催化性质。性质带来应用, Janus 纳米颗粒因此应用也十分广阔, Janus 粒子的两亲性可作为固体表面活性剂来制备 Pickering 乳液^[68, 69]; Janus 粒子的非对称光学和/或磁学性质在生物医药领域^[70]有着巨大的潜力, 此外还可以用于电子墨水的制备^[54]; Janus 粒子相比于单组份的纳米粒子会表现出更高的催化活性以及稳定性^[71], 比如在双氧水分解过程, Janus 粒子的催化能力要远高于 Au 纳米粒子。尽管 Janus 粒子有着诸多的优点, 但是单一类型的 Janus 粒子也有一些缺点比如制备困难, 组装过程容易聚集, 携药能力有限等处处限制着其应用。与其化学性质、极性相似的两亲分子可看做解决这些问题的有力手段, 通过将 Janus 粒子与两亲分子混合, 两亲分子的空间调控能力可以阻止颗粒的聚集而形成较为稳定的结构。此外, 有研究发现由二者共组装制备的复合囊泡^[72]不仅可以克服颗粒的毒性, 提高其进入细胞能力, 而且可以提高载药量同时携带两亲性药物, 从而达到一举多得的目的。并且随着人们对复杂功能性结构的兴趣日益渐浓, 单一类型的两亲物自组装结构已经无法满足, Janus 纳米粒子与两亲分子的共组装提供了一种自下而上的策略来设计和生成杂化纳米材料, 为进一步制备新型纳米复合材料提供了良好的科研平台。

1.4 分子模拟技术在共组装研究中的相关应用

随着计算机技术和高性能计算的快速发展, 人们对物理、数学等学科的理解

加深的基础上，开始尝试着利用计算机去处理问题，分子模拟技术也应运而生。在过去几十年中，分子模拟涉足了包含材料、生物、化学和药物等众多领域，使用范围越来越广，精准度也越来越高。

分子模拟技术可以提供丰富的分子层次的微观信息，考察体系的结构特性、动力学、热力学性质等，有助于实验上对微观机理的理解。此外，分子模拟技术还可以辅助实验模拟危险的实验操作，不仅降低了成本，增加了安全性，而且极大的提高了科研效率。根据模拟的空间和时间尺度可将计算机模拟分为量子力学层次、统计力学层次、介观尺度和宏观尺度。其中统计力学模拟主要包括分子动力学模拟^[73]、蒙特卡洛模拟^[74]及分子力学模拟。

分子动力学模拟主要依据分子的力场描述粒子的势能函数，将原子视为最小的受力单元，不考虑原子内部电子间的相互作用，基于牛顿运动定律，求解每个时刻的受力的粒子的牛顿运动方程，得到粒子随时间变化的位置与速度。相比于量子化学计算，该方法较为简便，具有计算效率高和模拟的时间及空间尺度大等优点，这使得分子动力学模拟常用来研究复杂分子的稳定构象。

在过去几年中，许多研究已经证明了理论模拟能够揭示实验过程背后的机制并指导未来的工作。至于两亲分子和纳米粒子的共组装，许多模拟技术，包括自洽场理论/密度泛函理论（SCFT / DFT）^[75]，蒙特卡洛（MC）和分子动力学（MD），已被提出。在这些技术中，耗散粒子动力学（DPD）^[76]是基于分子动力学（MD）的介观模拟方法。与传统的基于 MD 的技术相比，能够在更大的长度和时间尺度上进行模拟。最近 DPD 方法已被用于研究 Janus 纳米颗粒/嵌段共聚物混合物的共组装行为，其可细分为组装过程、组装形貌和组装机理这三个方面。

1.4.1 预测共组装形貌

不同种类的 Janus 纳米颗粒与两亲分子共组装形成的结构不同，应用也有所不同，但实验上一去制备这些 Janus 纳米颗粒，不仅工作量很大，而且成本很高。在对共组装规则理解加深的基础上，分子模拟预测和调控共组装结构展现出独特的优势，势必会降低工作量，提高工作效率，节约成本。

Yan 等人^[77]利用耗散粒子动力学（DPD）模拟研究具有不同形状的 Janus 纳米颗粒与两嵌段共聚物（BCP）的共组装（例如，Janus 球体，Janus 圆柱体和 Janus 圆盘）。模拟条件在嵌段共聚物临界胶束浓度之上，研究发现 Janus 纳米颗粒均

位于聚合物界面处（如图 1-11 所示），部分表面分别朝向其极性相似的聚合物相。此外他们证明 Janus 纳米粒子的存在可以显著提高纳米粒子/嵌段共聚物的复合材料的粘度，这意味着调整材料加工性能的独特方法。这些工作为 Janus 纳米粒子的共组装和空间定位提供了有价值的见解。

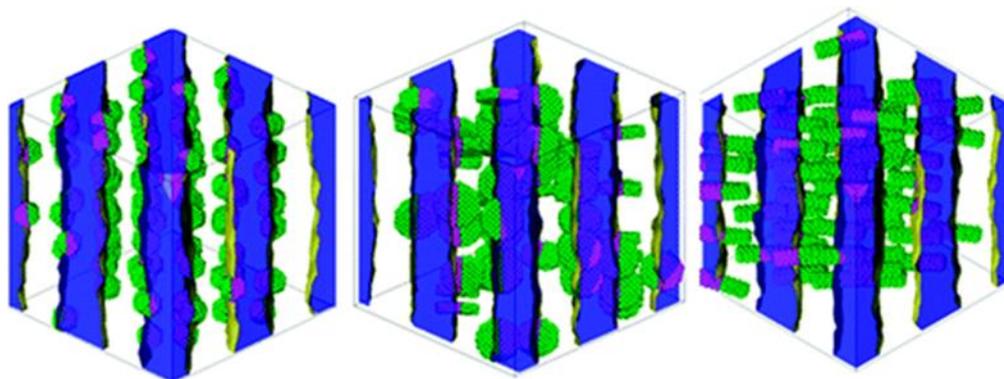


图 1-11 Janus 纳米粒子在共聚物界面上的共组装结构，引于参考文献^[77]

Fig. 1-11 Co-assembly structure of Janus nanoparticles at the copolymer interface, adapted from ref^[77]

1.4.2 研究共组装微观过程

分子模拟的时间尺度是飞秒级别，这使得它可以观察到实验上无法观测到微观过程，弥补实验观测手段的不足。对于复杂体系的 Janus 纳米颗粒与两亲分子共组装研究来讲，能直观反映组装过程的微观细节，加深对共组装过程的理解。并且随着粗粒度分子模拟和耗散动力学的出现，极大地拓宽了其应用范围，已经成为共组装研究的有力工具。

Lin 等人^[78]使用 DPD 模拟研究了 Janus 纳米粒子/两亲性嵌段共聚物混合物在选择性溶剂中的共组装行为。当不存在纳米颗粒或者含量较低时，这些共聚物倾向于形成分散的球形和棒状聚集体，随着 C_{JP} 的提高棒状胶束变得细长并互连成网络，而球形胶束逐渐消失。当 C_{JP} 进一步增加时，可以观察到从网络到囊泡的巨大形态变化（如图 1-12 所示）。此外，研究还发现当改变疏水嵌段之间的相互作用参数，可以在囊泡壁中产生可控的孔。

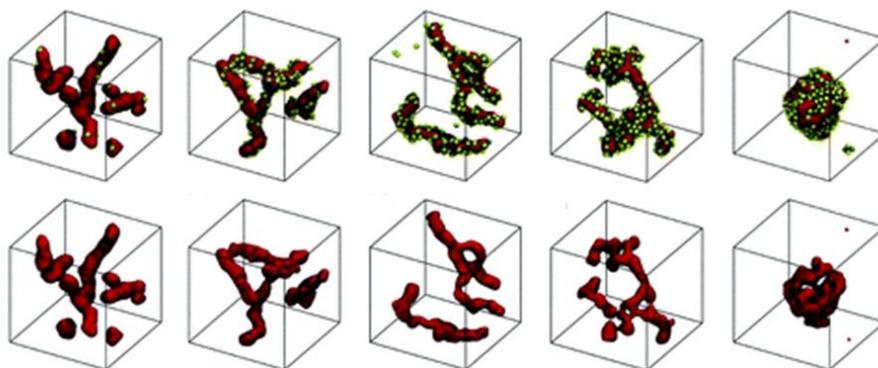


图 1-12 Janus 粒子在不同浓度两亲性嵌段共聚物稀溶液中的共组装结构，引于文献^[78]

Fig.1-12 Co-assembly structure of Janus nanoparticles in dilute solutions of amphiphilic block copolymers with different concentrations, adapted from ref^[78]

1.4.3 解释共组装结构的机理

分子动力学模拟不仅能够直观地观测出分子层面的共组装结构形成的微观过程^[79-81]，对实验起到一定的指导和补充作用，而且模拟结果可以得到实验上难以获得的热力学与动力学信息，借助一些数值处理软件对数据进行深层次的理论推导与统计分析^[82-84]，从而更加深刻地揭示共组装体系背后蕴含的组装机理。Dong 等^[85]研究了 Janus 纳米颗粒与两亲性嵌段共聚物共组装形成的多级界面结构，并探究了 Janus 纳米颗粒在形成界面多级结构中所发挥的作用以及共组装的驱动机理。研究发现当两亲性嵌段共聚物浓度较高时会自组装形成类晶体结构，而当 Janus 纳米颗粒参与共组装时，会调控组装体系从类晶体结构逐渐转变为多层界面结构。之后通过密度泛函理论以及对 Flory 参数的计算，揭示了熵效应在调控 Janus 纳米颗粒与嵌段共聚物共组装形成的多层拓扑结构中所起的重要作用。之后，Yan 等人^[49]通过结合使用粗粒分子动力学（CGMD）和有限时域时域（FDTD）技术研究了 Janus 纳米颗粒与柔性-半柔性嵌段共聚物的共组装行为，如图 1-13 所示。研究结果表明，嵌段共聚物中半柔性嵌段的刚度可以调节对称 Janus 纳米粒子相对于相界面的偏移，影响其在界面处的空间分布。揭示了在这种多相介质中的熵和焓效应如何影响共组装形态的机制，并阐明了链段的刚柔性诱导的熵效应调控 Janus 纳米颗粒与嵌段共聚物界面共组装的机理。界面纳米结构的变化还会影响纳米复合材料的光学性能，该系列研究不仅促进了相应功能性杂化纳米复合材料的设计提供理论指导，而且对探究共组装物理学本质具有重要意义。

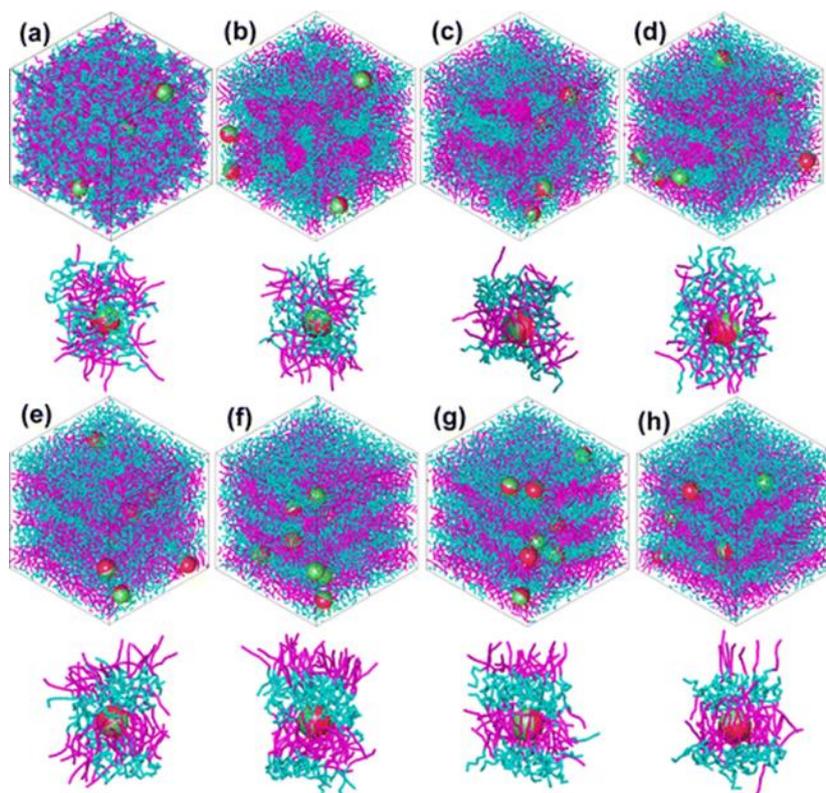


图 1-13 Janus 纳米粒子在柔性-半柔性嵌段共聚物中的界面共组装结构，引于文献^[49]

Fig. 1-13 Co-assembly structure of Janus nanoparticles in flexible-semi-flexible block copolymers, adapted from ref ^[49]

基于以上研究现状可知，分子动力学模拟研究 Janus 纳米颗粒与两亲分子共组装行为以及组装体结构的十分合适。但是目前大多数相关研究都是以嵌段共聚物为基体即浓度较高的情况下，此时一般发生的都是界面共组装，形貌单一。而对稀溶液体系中 JNP / BCP 杂化聚集体形成以及共组装影响因素的研究较少，理解这些原理对于指导探索具有新功能的新型杂化纳米材料具有重要意义。

1.5 本文的主要研究内容

通过对研究背景的相关介绍，对于 Janus 纳米颗粒与两亲分子共组装研究现状我们可以总结为：（1）Janus 纳米颗粒组成和形状多样，具有独特的力学、光学、电学、磁学和表面两亲的性能，应用前景十分广阔；（2）Janus 纳米颗粒与两亲分子共组装形成的杂化纳米结构表现出比单一两亲物自组装结构更加全面和卓越的性能；（3）实验上大规模制备具有精确结构的 Janus 纳米粒子比较困难，对其与两亲分子共组装机理机理的研究仍不完善；（4）分子模拟技术已经广泛应用于共组装结构、过程及相关机制的研究，对弥补实验研究的不足和新型

杂化纳米材料的制备具有一定的指导意义。

本论文中,我们采用耗散分子动力学的方法,针对实验上分析手段的局限性,对不同嵌段比例 Janus 纳米颗粒与两亲分子共组装过程及形态转变行为进行了研究。研究发现共组装过程中形成的一系列新颖杂化形貌以及新的组装行为,从共组装过程中卷曲能、融合能、有序度参数、聚集数等角度进一步分析 Janus 纳米粒子与两亲分子共组装的微观过程机理。研究结果为实验上制备新型纳米复合材料提供了见解,为进一步拓展 Janus 纳米颗粒与两亲分子的应用提供了思路。

第二章 研究方法 with 方案

分子动力模拟 (Molecular Dynamics; MD), 按照模拟尺度的不同, 可依次分为全原子模拟、粗粒度分子模拟和介观尺度模拟等。其中全原子模拟方法是对原子尺度进行细致全面的刻画, 而这种详细的刻画导致其在时间、空间尺度都有较大的限制, 模拟的时间尺度一般在数纳秒左右, 空间尺度一般在几纳米至数十纳米左右。然而, 在很多材料体系内研究涉及的时间和空间尺度都很大, 常不满足于此。耗散分子动力学模拟属粗粒化方法的一种, 与全原子模拟相比, 其粗粒化的特性能够在更大的长度和时间尺度上进行模拟, 可以有效地提高计算的效率, 是研究复杂流体行为的有力工具。因此, 本研究中我们采用耗散分子动力学的方法来开展 Janus 纳米颗粒与两亲分子共组装的相关机制研究。

2.1 耗散粒子动力学模拟理论基础

耗散粒子动力学 (DPD) 采用粗粒化的方法, 将具有质量的粗粒化珠子代替数个至上百个原子, 每个珠子与周围珠子之间相互作用, 基于牛顿定律以及统计力学的知识, 计算体系中所有粒子的运动轨迹。其中每个珠子都会受三种基本力的作用: 保守力(Conservative Force)用来描述珠子之间排斥作用; 耗散力(Dissipative Force)描述体系内摩擦; 以及随机力(Random Force)描述珠子无规则布朗运动。每个粒子的运动状态由牛顿运动方程式决定, 粒子 i 的运动微分方程可表示为^[86]:

$$\frac{dr_i}{dt} = v_i, \quad m_i \frac{dv_i}{dt} = f_i \quad (2-1)$$

其中 m_i 、 r_i 、 v_i 为粒子的质量、位置和速度。 F_{ij}^C 、 F_{ij}^R 和 F_{ij}^D 分别代表第 i 珠子和第 j 珠子之间的保守力、随机力和耗散力。第 i 珠子和第 j 珠子之间的非键相互作用力 f_i 是这三个力的和:

$$f_i = \sum_{i \neq j} F_{ij}^C + F_{ij}^D + F_{ij}^R \quad (2-2)$$

其中保守力 F_{ij}^C 为作用于两个珠子质心相连方向上的珠子间的排斥作用力, 其表

达式为：

$$F_{ij}^C = \begin{cases} a_{ij} \left(1 - \frac{r_{ij}}{r_c}\right) \hat{r}_{ij}, & r_{ij} < r_c \\ 0, & r_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (2-3)$$

式中 a_{ij} 为保守力系数，表示*i*和*j*珠子之间最大的排斥力， r_{ij} 是位置矢量： $r_{ij} = r_i - r_j$ ， $r_{ij} = |r_{ij}|$ ， $\hat{r}_{ij} = r_{ij}/|r_{ij}|$ 。类似地，随机力和耗散力同样作用在珠子间质心相连方向，具体表达式如下：

$$F_{ij}^D = -\gamma\omega^D(r_{ij})(\hat{r}_{ij} \cdot v_{ij})\hat{r}_{ij} \quad (2-4)$$

$$F_{ij}^R = \sigma\omega^R(r_{ij})\theta_{ij}\hat{r}_{ij} = \sigma\omega^R(r_{ij})\xi_{ij}\Delta t^{\frac{1}{2}}\hat{r}_{ij} \quad (2-5)$$

式中 γ 为耗散力系数， γ 前面的负号代表耗散力的方向一般是和相对速度 v_{ij} 相反； σ 为随机力系数； v_{ij} 为珠子之间相对速度， $v_{ij} = v_i - v_j$ 。 θ_{ij} 为满足高斯分布的随机函数， ξ_{ij} 为具有单位方差随机数。 ω^D 和 ω^R 都是与珠子之间距离 r_{ij} 有关的权函数，且皆为单调递减函数，当 $r_{ij} > r_c$ 时， ω^D 和 ω^R 都为0；根据能量守恒定律及随机耗散理论，随机力和耗散力之间需要满足平衡条件^[87]，二者之间的关系为：

$$\omega^D(r_{ij}) = [\omega^R(r_{ij})]^2 = \begin{cases} (1 - r_{ij})^2, & r_{ij} < r_c \\ 0, & r_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (2-6)$$

$$\sigma^2 = 2\gamma k_B T \quad (2-7)$$

式中 $k_B T$ 为系统的 Boltzman 温度，将 $k_B T$ 作为能量的单位，将截断半径 r_c 作为单位长度，即 $k_B T=1$ ， $r_c = 1$

除了上述提到的三种粒子间的力以外，对于聚合物或链式体系，还需要考虑一个额外的相互作用力^[88]，表达式如下：

$$F_{ij}^{Bond} = -k_s(r_{ij} - r_0)\hat{r}_{ij} \quad (2-8)$$

式中， k_s 是弹簧系数， r_0 是弹簧平衡长度。此外与其他模拟方法一样，DPD 模拟中的物理量必须进行对比化处理，选择粒子质量与粒子间相互作用阶段距离为一个单位，可以将所有物理量无量纲化，等价于 $\sqrt{mr_c^2/k_B T}$ 为单位来度量时间。

$$\bar{r} = \frac{r}{r_c}, \quad \bar{v} = \frac{v}{\sqrt{k_B T/m}}, \quad \bar{t} = \frac{t}{\sqrt{mr_c^2/k_B T}} \quad (2-9)$$

2.2 研究方法

2.2.1 研究对象及粗粒化模型

在本工作中，我们讨论了两种类型的 Janus 纳米颗粒，分别为两嵌段 Janus 纳米颗粒 (JP)，以及三嵌段 Janus 纳米颗粒 (TJP)，其中 JP 又可细分为 A_1B_3JP 、 A_2B_2JP 、 A_3B_1JP ，在我们的表示法中 A 代表 JP 的亲水性斑块，B 代表 TJP 的疏水性斑块，下标表示亲水面积和疏水面积之间的比率，以 A_1B_3JP 为例，颗粒表面 1/4 是亲水的 3/4 是疏水的。按照同样方式，TJP 可分为 $A_1B_1A_1TJP$ 、 $A_1B_2A_1TJP$ 、 $A_1B_3A_1TJP$ 、 $B_1A_1B_1TJP$ 、 $B_1A_2B_1TJP$ 、 $B_1A_3B_1TJP$ 这六种。每个纳米粒子由 552 个 DPD 珠形成，纳米粒子中的珠被限制为作为完整的刚体一起移动。区别于传统层层堆叠构建 Janus 纳米颗粒的方法，本研究利用 MATLAB 工具，采用三角形堆积来使纳米颗粒的表面足够光滑，并防止溶剂珠粒渗透到纳米颗粒中。两亲分子选择一个经过充分研究的线性低聚物模型^[89]，该模型 A_2B_3 由两个亲水珠和三个疏水珠组成，溶剂水由一个小珠 W 表示。为了建立一个直观的框架来了解 JP 和两亲性低聚物的协同组装，我们改变了系统中的低聚物浓度和 JP 的数量，以了解由共组装形成的纳米聚集体的组装特征。

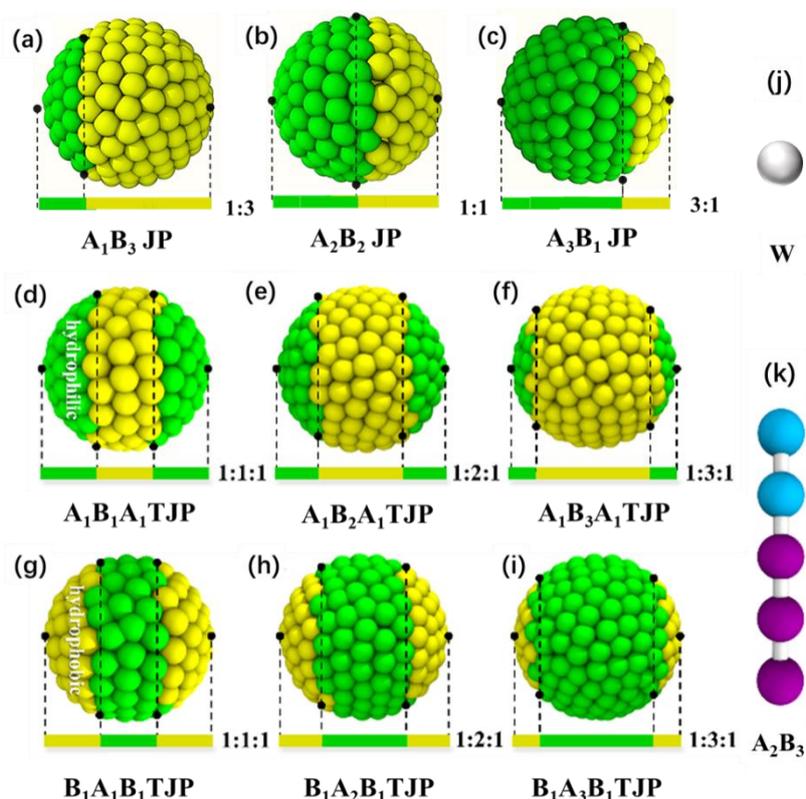


图 2-1 在这项工作中模型构建示意图 (a-c) JP; (d-f) 两端亲水 TJP; (g-i) 两端疏水 TJP; (j) 水的模型; (k) 两亲低聚物的粗粒度模型。颜色：纳米颗粒疏水补丁为黄色；亲水补丁呈绿色；两亲性低聚物的疏水部分为紫色；亲水部分为蓝色。

Fig. 2-1 Model building blocks studied in this work. (a-c)JP;(d-f)TJP with hydrophilic patches on two poles TJP;(g-i)TJP with hydrophobic patches on two poles;(j)Coarse-grained model of water;(k) Coarse-grained model of amphiphilic oligomers.Color code: hydrophobic patch on TJPs in yellow; hydrophilic patch on TJPs in green; hydrophobic part of amphiphilic oligomers in purple; hydrophilic part of amphiphilic oligomers in cyan.

2.2.2 模拟参数设置

在这项研究中，我们设置了各珠子间的相互作用参数 α_{ij} ，详细值如表 2-1 所示。其中 W 代表水珠，H 代表低聚物的亲水珠，T 代表低聚物的疏水珠，I 代表 Janus 颗粒的亲水珠，O 代表 JP 的疏水珠。

在本章节研究中，所有的耗散动力学模拟均在 LAMMPS 软件^[90]中进行，并使用内部代码和 OVITO 以及 VMD(Visual Molecular Dynamics)软件^[91]对计算结果进行分析和可视化。所有 DPD 珠的质量相同，并将 DPD 珠的质量，截断半径和温度均设置为 1，即 $m = r_c = K_B T = 1$ 。耗散系数 γ 和随机力系数 σ 分别为 4.5 和 3.0。模拟选取 $60 \times 60 \times 60 r_c$ 的立方盒子中进行，并在三个方向上应用周期性

边界条件,系统的平均密度 ρ 设置为 3,模拟体系中 DPD 珠的总数固定为 648000,初始状态时各珠子随机均匀分布在模拟体系中。为使计算体系达到平衡稳定状态,模拟时间步长为 $\Delta t = 0.04\tau$,每个体系模拟运行 1,000,000 步来达到平衡。注:所得结果中所有单位均为 DPD 单位。

表 2-1 各珠子间的相互作用参数 α_{ij}

Table2-1 Interaction parameters of bead-bead pairs α_{ij}

α_{ij}	H	T	W	I	O
H	25	80	25	25	80
T	80	25	80	80	25
W	25	80	25	20	80
I	25	80	20	25	80
O	80	25	80	80	25

2.2.3 研究思路

本文着力研究不同类型的 Janus 纳米颗粒与两亲分子共组装过程及形态转变行为,采用耗散分子动力学模拟的方法来实现。通过详细观察共组装微观动力学过程,分析各组分之间的相互作用。明确嵌段比例、浓度等因素对 Janus 纳米颗粒与两亲分子共组装影响的微观机理,阐明 Janus 纳米颗粒与两亲分子分别在共组装过程中所扮演的角色,共组装机理的研究为制备新型纳米复合材料的设计、构筑以及在工程中的应用提供良好见解。具体研究细节为:

(1) Janus 纳米颗粒/两亲分子共组装规律的研究

构建两嵌段 Janus 纳米颗粒 (JP), 以及三嵌段 Janus 纳米颗粒 (TJP) 与两亲低聚物 A_2B_3 的混合体系, 研究共组装行为。分别改变 Janus 纳米颗粒的亲/疏嵌段比例、数量和低聚物浓度, 绘制共组装形态转变相图, 分析明确不同共组装形貌的影响因素; 通过研究不同形貌的动力学途径、JP 与网络之间的距离、卷曲度、溶剂可及疏水表面积、有序参数等参量揭示不同杂化聚集体的形成机理。此部分工作分别对应着本论文的第三、四章。

(2) 杂化囊泡的结构性质调控的研究

基于前一部分工作得到的不同杂化聚集体: 球、簇、棒、线、盘、囊泡和网络等多种混合结构。我们针对杂化囊泡结构进行细致研究, 探讨形成的潜在机理

和动力学过程，研究 Janus 纳米颗粒在杂化囊泡中的空间分布调控的作用，以及有序参数，颗粒取向自由度以及两亲性构象熵等角度对杂化囊泡的尺寸调控的进行研究。该部分工作对应本论文的第五章。

第三章 两嵌段 Janus 纳米颗粒与两亲分子共组装规律研究

3.1 引言

两亲分子和纳米粒子的协同组装提供了一种强大的策略来制备功能性纳米复合材料。这些杂化纳米材料结合了各组分的特性，实现了所需功能的新特性，为磁共振成像设备，药物输送系统，多功能成像探针和传感器等更广泛的应用做出了贡献。纳米复合材料的特性不仅取决于各组分的性质，还取决于其空间组织。因此，研究如何构建具有可调节结构和纳米粒子在其中的受控空间排列的杂化纳米聚集体，对于制备功能性杂化材料和器件具有重要意义。

在过去的几十年中，Janus 粒子 (JPs) 是在两侧具有不同物化性质的双面粒子，引起了研究人员的极大兴趣。颗粒表面的不对称性使得在单个颗粒中结合不同甚至不相容的特性，与均质纳米粒子相比，它们可以提供独特的特性。由于两亲性和颗粒特性的结合，Janus 粒子也可以与两亲性分子共组装形成纳米结构，复杂性和实用性也有所提高，因此，Janus 颗粒和两亲分子的协同组装引起了相当大的关注。在协同组装中使用 Janus 粒子可以帮助实现更复杂的结构。然而，由于复杂性的增加（竞争性相互作用和合作性相互作用），也有可能导致混合结构更难以控制^[92]。尽管在构建杂化纳米材料和理解其潜在机理方面做出了巨大努力，但是该领域仍处于起步阶段，并且还存在许多前沿问题。为了构建具有所需性能的杂化纳米材料，最重要的是要解决有关 Janus 粒子和两亲化合物共组装的一些棘手问题。例如，共组装过程是如何发生的？杂化聚集体形成的主要驱动力是什么？Janus 的嵌段比例和含量如何影响 Janus 粒子和两亲分子的组装？解决这些问题对于杂化纳米材料的应用具有重要意义。

耗散粒子动力学 (DPD) 方法已被证明是一种有效的介观模拟工具，可以在相对较大的时间和长度范围内研究复杂流体现象。近年来，已经有模拟研究为 JPs 与两亲物的相互作用提供了有价值的见解（见绪论部分，这里不再赘述），但这些研究主要集中在聚合物与 JPs 之间的相互作用，而关于两亲低聚物与 JPs 协同组装的理论研究却很少。此外，尚不清楚纳米粒子的 Janus 在其与两亲物相互作用中所起的作用。更重要的是，仍然缺乏对杂化聚集体共组装形貌的影响因素的理论理解。本章在此基础上，以两嵌段 Janus 纳米颗粒 (JP) 与两亲低聚物

(A_2B_3)为研究对象, 改变 Janus 纳米颗粒的亲/疏嵌段比例、数量和低聚物浓度, 绘制共组装形态转变相图, 分析不同共组装形貌的影响因素以及共组装机理。

3.2 模拟细节

本章研究中具体的模拟参数设置、模拟细节参考 2.2 小节所介绍内容。如图 2-1 所示, 构建亲/疏嵌段比例依次为: 1:3、2:2、3:1 的 A_1B_3JP 、 A_2B_2JP 、 A_3B_1JP 三种不同的两嵌段 Janus 纳米颗粒, 以研究亲/疏嵌段比例对共组装的影响, 并均相纳米粒子 (HPs) 作对比。建模过程中固定盒子尺寸以及珠子分子总数不变, 分别改变两嵌段 Janus 纳米颗粒与两亲低聚物的数目 (浓度) 进行模拟, JP 的个数分别为: 40、80、120、160、200, A_2B_3 的浓度分别为: 2%、4%、6%、8%、10%, 通过对这 100 个不同体系进行模拟, 并绘制出共组装相图。

3.3 结果与讨论

3.3.1 纳米颗粒数目及两亲分子浓度对共组装的影响

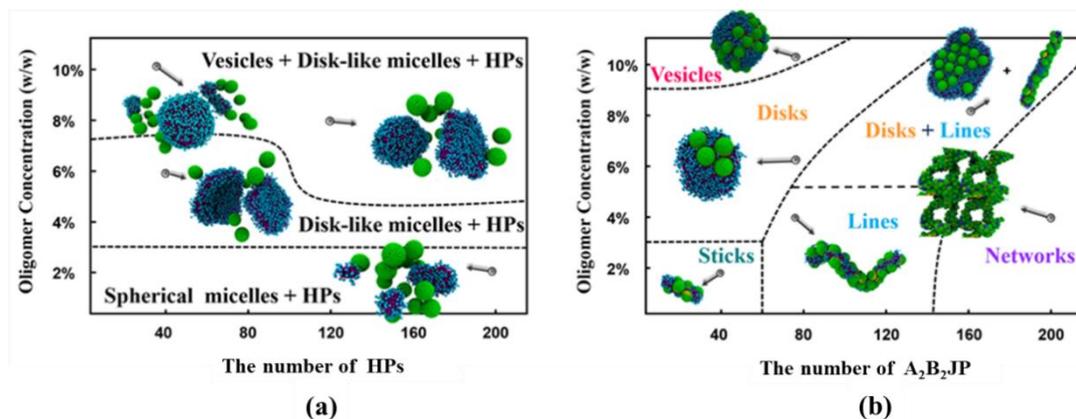


图 3-1 两亲性低聚物和纳米颗粒形成的聚集体的形态相图 (a) HP, (b) A_2B_2JP , 相图横坐标颗粒数目, 纵坐标是低聚物浓度。

Fig. 3-1 Morphological phase diagram of aggregates formed by the mixed amphiphilic oligomers and various particles.: (a) HP, (b) A_2B_2JP , as a function of the oligomer concentrations and the number of particles

通过调整两亲性低聚物的浓度和纳米颗粒数目, 我们得到了不同浓度下共组装的平衡构型相图, 我们首先研究两亲性低聚物与表面具有均匀化学性质的纳米粒子 (HPs) 之间的相互作用。如图 3-1 (a) 所示, 从相应的模拟快照可以看出,

两亲性低聚物和亲水性纳米颗粒几乎不形成杂化结构。这是由于构象熵的作用^[77]，组装过程中 HPs 会从胶束中排出。随着低聚物含量的增加，胶束经历了从球形胶束到盘状胶束再到囊泡的形态转变。与低聚物的自组装相比，HPs 的存在不会诱导胶束的新形态的形成，HPs 的数目增加由于空间效应只会略微影响胶束的形态转变。总体而言，相图中的区域的形貌主要是由低聚物浓度决定，HPs 数目的影响很小。

与均质颗粒相反，Janus 颗粒(JPs)和两亲性低聚物的协同组装形成了丰富的杂化纳米结构。如图 3-1 (b) 所示，随着低聚物浓度和 JPs 数量的增加，获得了一系列形态不同的杂化聚集体，包括球形，簇状，棒状，线状，圆盘状和囊状，并且也没有相分离的情况出现。对于 A_2B_2JP 和低聚物的协同组装来讲，杂化结构由低聚物浓度和 A_2B_2JP 的数目共同决定。当低聚物浓度较低 ($<4\%$) 时，随着 A_2B_2JP 数量的增加，杂化纳米结构将从棒，线变为网络。这些结构已经有实验获得^[57, 93]。而当 A_2B_2JP 数目较低时 ($N < 80$)，随着低聚物浓度的增加可以获得杂化盘和杂化囊泡等结构。此外，对于这些杂化聚集体来讲，JP 随机分布在胶束内，并且由于疏水作用， A_2B_2JP 的疏水部分锚定在聚合物胶束中，同时将亲水部分朝向水溶液。通常认为，两亲性分子和纳米颗粒的协同组装可以根据焓项和熵项的自由能的减少来理解^[32, 94]，并且 JPs 和高聚物的协同组装相比，由于低聚物的链段相互作用和局部熵效应导致低聚物与 JPs 之间的相互作用更为复杂，会产生更有趣的纳米结构。总而言之，对于亲疏水嵌段比例 1:1 的 A_2B_2JP 和低聚物的共组装来讲，当纳米颗粒的数目较多时，此时 A_2B_2JP 占主导，趋向形成棒状、线状及网状等一维结构；当低聚物浓度较高时，此时两亲分子占主导，趋向形成盘状、囊泡等二维结构，具体形成过程及机理之后会进一步分析。

3.3.2 纳米颗粒表面的亲疏水嵌段比例对共组装的影响

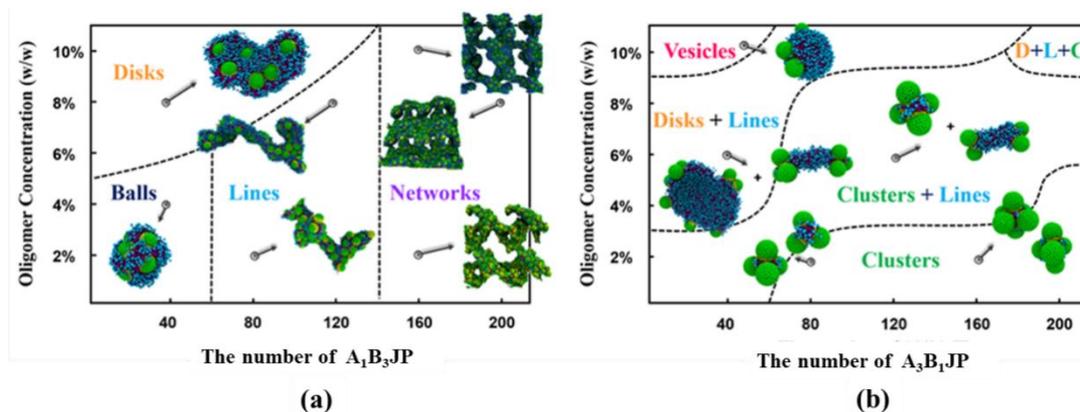


图 3-2 两亲性低聚物和纳米颗粒形成的聚集体的形态相图(a) A_1B_3JP , (b) A_3B_1JP , 相图横坐标颗粒数目, 纵坐标是低聚物浓度。

Fig. 3-2 Morphological phase diagram of aggregates formed by the mixed amphiphilic oligomers and various particles.: (a) A_1B_3JP , (b) A_3B_1JP , as a function of the oligomer concentrations and the number of particles

如图 3-2 (a) 所示, 当 JPs 的疏水覆盖率增加到 60% 时, 在 A_1B_3JP 共组装相图中确定了四个区域, 分别对应于球, 线, 盘和网络等结构。类似地, 随着 A_1B_3JP 纳米颗粒数目的增加, 杂化聚集体经历了从球到线以及到网络的结构转变。当低聚物的浓度较高时, 也可以观察到杂化盘状结构, 不同的是并没有观察到杂化囊泡结构。这是由于 A_1B_3JP 的疏水比例增大, 在这种情况下, A_1B_3JP 会被牢固地固定在盘状胶束上, 起到空间分布调控的作用, 从而抑制了盘状胶束向囊泡的转变, 这部分内容会在第五章杂化囊泡结构部分详细讨论, 这里不再赘述。并且与杂化棒状相比, 更容易形成杂化球, 这是因为杂化球的形成可以帮助消除暴露在水的 A_1B_3JP 的疏水区域。此外, 这种情况下的杂化线状, 盘状和空间网状等结构与前一种 A_2B_2JP 情况下的结构相似。

与前两种情况不同, 两亲性低聚物和 A_3B_1JP 协同组装可以产生多个簇, 如图 3-2 (b) 所示, 这些簇主要由 3 到 6 个 A_3B_1JP 组成, 这种堆积结构与前人实验研究一致^[57]。有趣的是, 由于 A_3B_1JP 的亲水比例增大, 这种情况下共组装形成的杂化线状和杂化盘状的结构与前两种情况明显不同。从杂化线状和杂化盘状的模拟快照可以看出, 杂化聚集体中 A_3B_1JP 的空间分布非常惊人, A_3B_1JP 大多位于杂化线/盘状的末端/边缘。此外, 通过低聚物和 A_3B_1JP 协同组装获得了杂化囊泡结构, 但没有网状结构产生, 这些部分中的这些新颖的杂化纳米结构将在以

下各节中进一步详细讨论。总的来讲，当 Janus 颗粒的疏水比例的较高时，与两亲低聚物共组装容易形成球状、线状、盘状及网状，而 Janus 颗粒的亲水比例的较高时，杂化聚集体出现颗粒边缘化的棒状、盘状结构，这是亲疏水比例影响 Janus 颗粒空间分布调控作用的结果。

3.3.3 共组装过程与机理研究

3.3.3.1 杂化聚集体组装特性研究

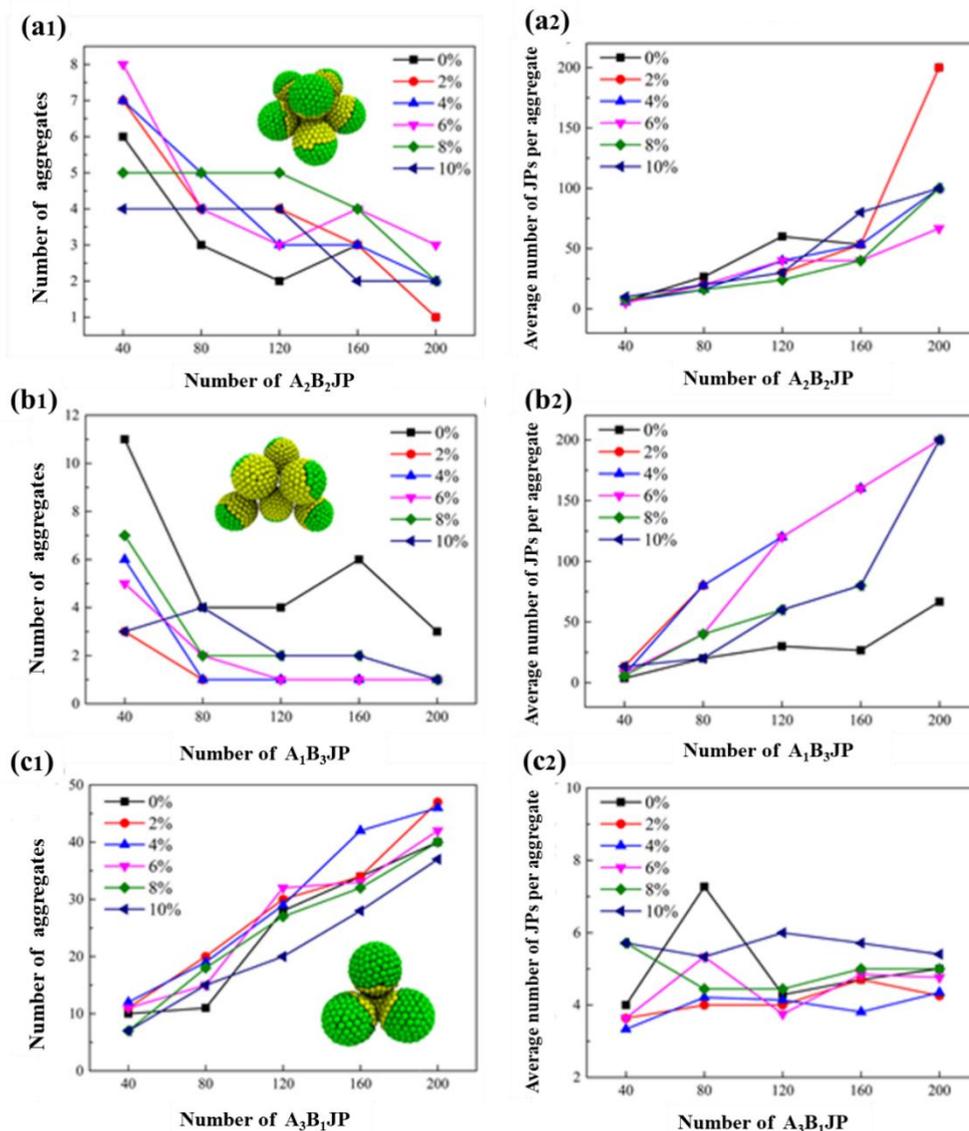


图 3-3 (a1–c1)对应体系杂化聚集体数目；(a2–c2)每个杂化聚集体内 JPs 的平均数量
 Fig. 3-3 The number of aggregates in systems (a1–c1) and the average number of JPs per aggregate (a2–c2). The inset snapshot shows the aggregation morphologies of JPs in the absence of oligomers.

为了研究杂化聚集体的组装特性，计算了每个体系内聚集体的数量和每个聚

集体内 JPs 的平均数目，并将其绘制在图 3-3 中。从该图可以看出，添加两亲性低聚物对体系中聚集体的数量有重大影响。同时 JPs 的疏水覆盖比例对杂化聚集体的大小和组成也有显著影响。具体来说，对于 A_2B_2JP 和低聚物的协同组装体系，随着 A_2B_2JP 数量的增加，杂化聚集体的尺寸和平均 JPs 数量会增加(图 3-3a)。对于 A_1B_3JP 和低聚物的协同组装来说，与 A_1B_3JP 的单独自组装相比，通过添加低聚物，聚集体的大小和每个聚集体的 JPs 平均数显著增加（图 3-3b），并且由于 A_1B_3JP 疏水覆盖比例相对 A_2B_2JP 要高，所形成的杂化聚集体的尺寸也相对较大。相反地当亲水覆盖比例较大时，对于 A_3B_1JP 与低聚物的协同组装，聚集体的数量与 A_3B_1JP 的数量之间存在近似递增线性关系。同时，每个聚集体的平均 JPs 数几乎不受 A_3B_1JP 含量的影响（图 3-3c）。这些结果表明，如果 JPs 的疏水性覆盖范围太小，则低聚物浓度和颗粒含量的增加仍然不能使杂化聚集体尺寸增大。同样 Steve Granick 等人^[57]提出增加疏水性补丁可以使团簇组装成更大的组件。模拟结果表明，低聚物的添加对纳米聚集体的组装特性有明显的影响，Janus 纳米颗粒的数目和亲疏水比例也会强烈影响杂化聚集体的尺寸和组成。

对共组装过程的研究可为进一步研究功能杂化纳米复合材料的设计提供线索，为此需要进行进一步的研究以深入了解混合聚集体形成的动力学途径。通过两亲低聚物 and 不同疏水覆盖比例的 Janus 纳米颗粒的协同组装获得多种杂化纳米结构，可分为：一维线状杂化聚集体，二维盘状杂化聚集体和三维网状杂化聚集体，而三维杂化囊泡结构在第五章会详细讨论，这里不再赘述。在这里，我们选择杂化线、杂化盘和杂化网络作为示例来探索混合纳米结构形成的动力学途径。

3.3.3.2 一维杂化聚集体形成机理

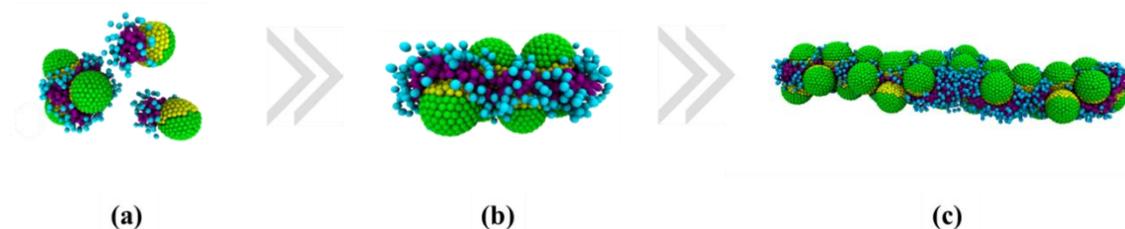


图 3-4 线状杂化聚集体的动力学形成过程

Fig. 3-4 Dynamic formation process of linear hybrid aggregates

如图 3-4 所示为 A_2B_2JP 和低聚物共组装体系中线状杂化聚集体的动力学形成过程，初始状态时 A_2B_2JP 和低聚物形成了很多小的团簇，随机分布在体系中

(图 3-4a)，这是疏水作用导致的结果，低聚物的疏水链段包裹着 Janus 纳米颗粒的疏水部分，使体系能量降低而形成一端是 A_2B_2JP 的亲水部分和一端是低聚物亲水链段的团簇。随后这些小团簇做布朗运动，邻近团簇相互碰撞融合形成短棒聚集体(图 3-4b)，熵的作用下，棒状聚集体之间相互融合或者与邻近团簇融合继续生长变长，从而形成线状聚集体(图 3-4c)。

此外，为了阐明杂化纳米结构形成的潜在机理，分析了溶剂疏水表面积(SASA)和有序度参数。在这项研究中，SASA 是通过从总表面积中减去亲水表面积而获得的。有序参数是分析分子取向的相关参数，该分子取向在体系经历相变时会发生变化。

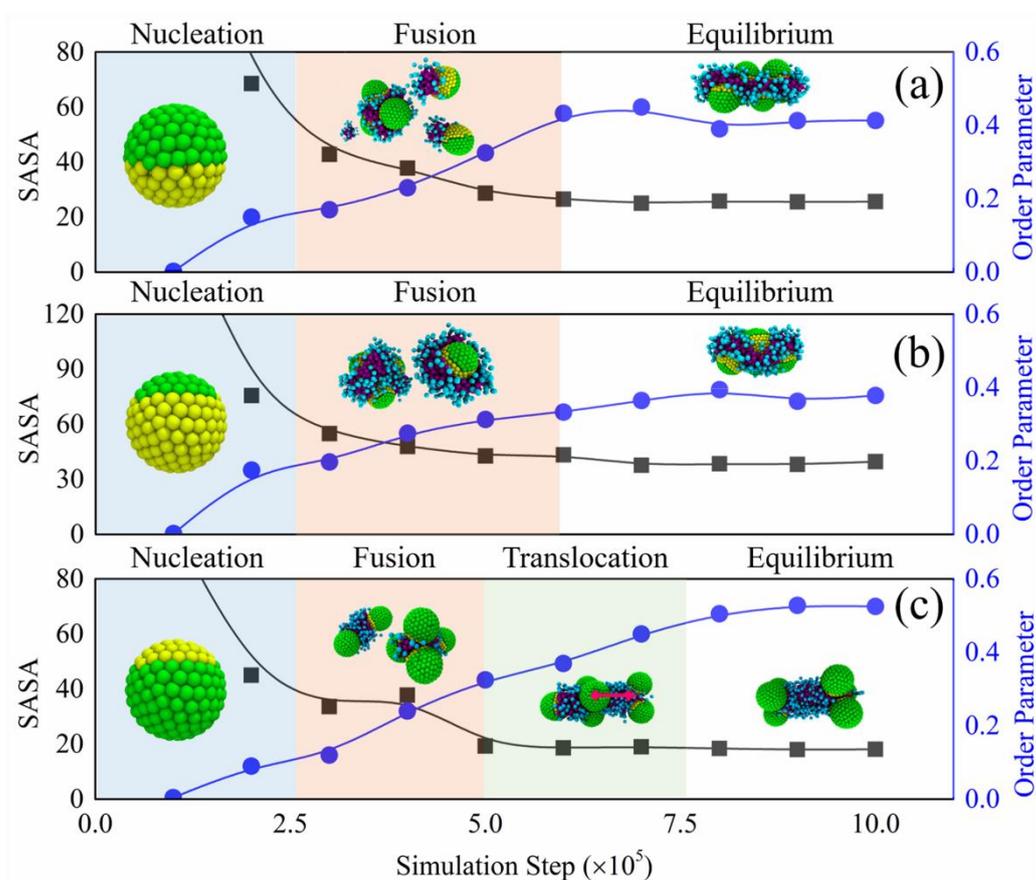


图 3-5 杂化线状聚集体的 SASA (黑线) 和有序度参数 (蓝线) 的演变。JP 的类型为 (a) A_2B_2JP , (b) A_1B_3JP 和 (c) A_3B_1JP 。

Fig. 3-5 The evolution of the SASA (black line) and order parameter (blue line) of hybrid lines. The types of JPs are (a) A_2B_2JP , (b) A_1B_3JP , and (c) A_3B_1JP . The inset snapshots are taken at the corresponding stage of the formation process.

图 3-5 举例说明了三种不同 Janus 纳米颗粒的杂化线状结构形成过程。对于

所有这三种情况，在组装初期，随机分布的低聚物和 JP 都会迅速聚集为杂化簇，此过程称为成核（Nucleation）阶段，此阶段的 SASA 的快速下降和有序度参数的平滑上升，这表明成核阶段是熵驱动的过程（疏水效应）。然后，融合（Fusion）阶段中杂化簇融合为杂化线，杂化簇的融合可以进一步减少疏水部分与溶剂之间的不利接触，有助于自由能最小化。在融合阶段之后，对于疏水覆盖率较高的 A_2B_2JP 、 A_1B_3JP 与低聚物的协同组装，SASA 的值和有序度参数几乎保持不变，说明此时体系达到平衡状态（图 3-5a 和 b）。有趣的是，对于低聚物和亲水覆盖率高的 A_3B_1JP 的协同组装来讲，杂化团簇融合后体系尚未达到平衡状态（图 3-5c）。从模拟快照可以看出，在融合阶段之后，几个 A_3B_1JP 位于聚集体的中心。 A_3B_1JP 的插入显然影响周围两亲物的稳定，从而导致界面波动。根据 Marangoni 效应^[95]， A_3B_1JP 的位置会从聚集体的中心移到聚集体的末端，伴随着有序度参数的增加，表明杂化聚集体处于更有有序状态，此时体系达到平衡，与此同时 SASA 在转移过程中几乎没有变化。这是由于 A_3B_1JP 的移位，胶束的密度梯度显著降低，有助于减少胶束顶端的自由能。此外，JP 的动态运动也反映了胶束表面的流体行为，两亲性低聚物子通常表现出比高聚物更快的弛豫和扩散^[96]。这种动力学过程在形成这种新颖的杂化结构中扮演重要角色。

3.3.3.3 二维杂化聚集体形成机理

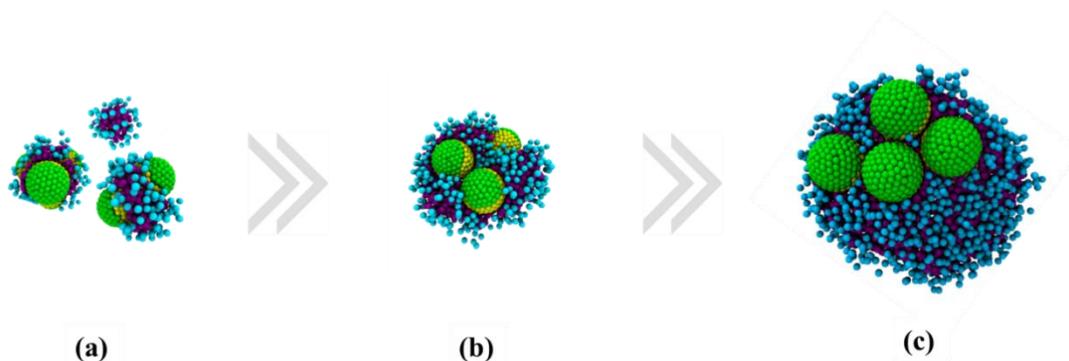


图 3-6 盘状杂化聚集体的动力学形成过程

Fig. 3-6 Dynamic formation of discotic hybrid aggregates

图 3-6 表示的是 A_2B_2JP 和低聚物共组装体系中杂化盘状聚集体的动力学形成过程。初始状态除了 A_2B_2JP 和低聚物形成了很多小的团簇之外，还有低聚物自组装形成的小胶束，随机分散在体系中。这是由于体系内低聚物浓度的增加，除了包裹 JP 的疏水部分之外，还可与游离在体系中其他的低聚物团聚而形成胶

束（图 3-6a）。随后团簇之间、团簇与胶束之间、胶束之间相互碰撞而融合，融合成为球状聚集体（图 3-6b）。融合过程继续，进行当融合到一定程度时，球状结构已经无法再使体系稳定，而相继展开铺展演化形成盘状聚集体（图 3-6c）。此时，盘状聚集体外部为低聚物的亲水链段和 A_2B_2JP 的亲水部分，内部为低聚物的疏水链段和 A_2B_2JP 的亲水部分所组成的双层盘状结构。

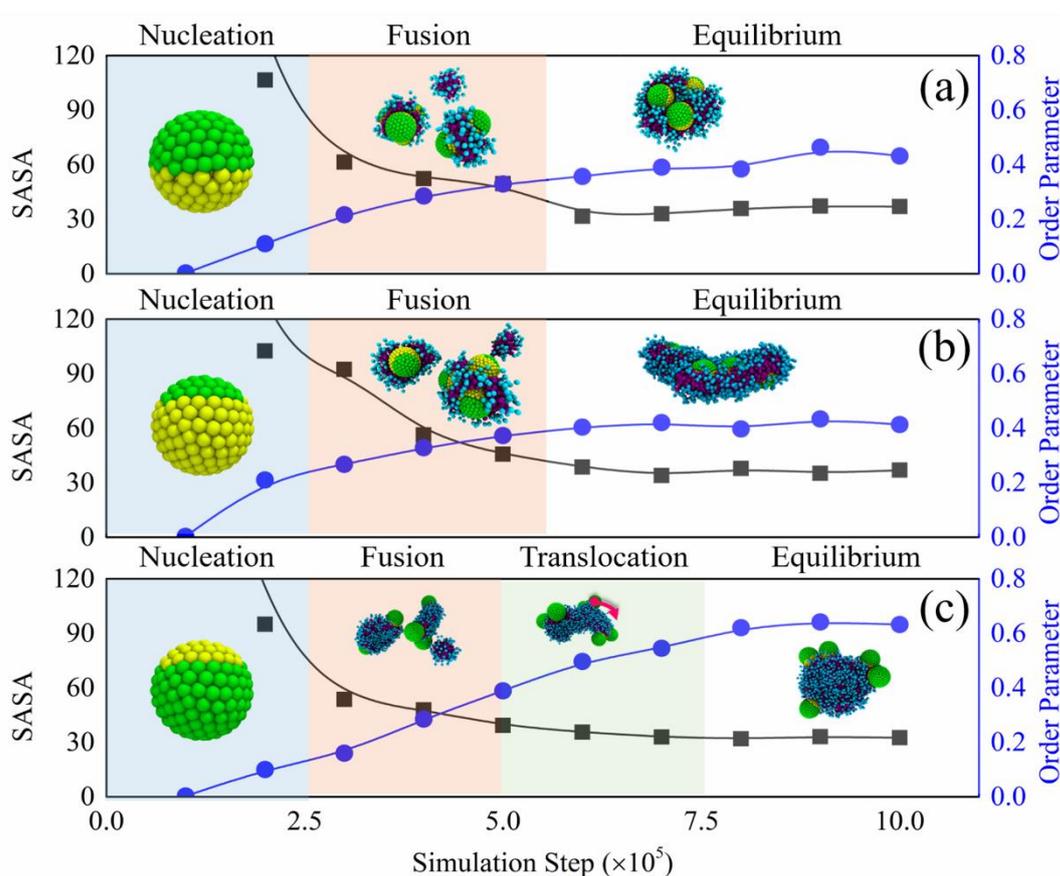


图 3-7 杂化盘状聚集体的 SASA（黑线）和有序度参数（蓝线）的演变。JP 的类型为（a） A_2B_2JP ，（b） A_1B_3JP 和（c） A_3B_1JP 。

Fig. 3-7 The evolution of the SASA (black line) and order parameter (blue line) of hybrid disks. The types of JPs are (a) A_2B_2JP , (b) A_1B_3JP , and (c) A_3B_1JP . The inset snapshots are taken at the corresponding stage of the formation process.

与杂化线状聚集体的形成类似，杂化盘状聚集体的形成同样伴随着 SASA 的下降和有序度参数的上升，如图 3-7 所示。但是不同之处在于，体系内低聚物的浓度提高，在融合过程中出现了纯胶束。对于低聚物与疏水覆盖率较高的 A_2B_2JP 、 A_1B_3JP 的协同组装，杂化盘状聚集体的形成同样经历了成核和融合两个阶段。在 SASA 的值和有序度参数趋于几乎同时趋于稳定之后，形成杂化盘其

中 JP 将疏水部分插入到盘状聚集体的中间(图 3-7a 和 b)。对于低聚物 and A_3B_1JP 的协同组装, 在融合过程之后, A_3B_1JP 开始向聚集体边缘转移, 在这种情况下有序度参数高于以上两种情况。从能量的角度来看, 盘状聚集体边缘的缺陷导致能量很高, 在边缘的 JP 可以帮助聚集体稳定^[97]。有趣的是, A_3B_1JP 的位置不是平衡固定的, 在聚集体边缘的 A_3B_1JP 的滑移也反映了聚集体表面的流体行为。对杂化聚集体形成的动力学途径的研究表明, 通过调节 JPs 疏水域的大小, 可以有效地控制 JPs 在杂化聚集体的空间分布。

3.3.3.4 三维杂化聚集体形成机理

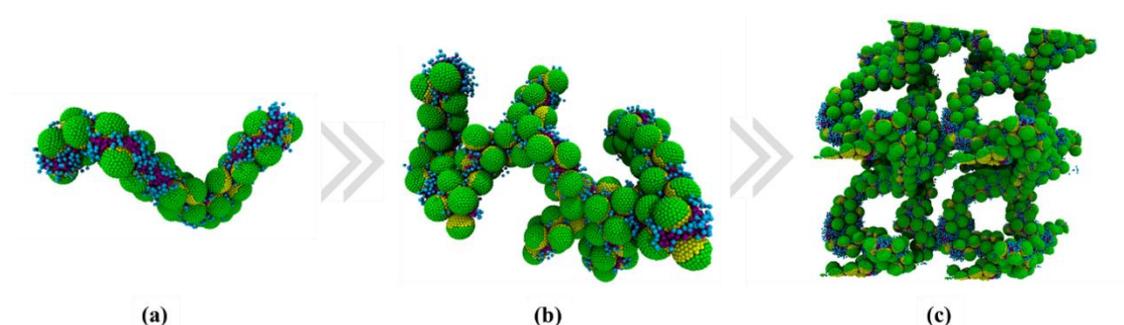


图 3-8 网状杂化聚集体的动力学形成过程

Fig. 3-8 Dynamic formation process of reticular hybrid aggregates

图 3-8 表示的是 A_2B_2JP 和低聚物共组装体系中杂化网状聚集体的动力学形成过程。是在线状聚集体的基础上进一步演化, 由于体系内 Janus 纳米颗粒的含量较高, 较笔直的线状结构不再满足更多 JPs 的稳定吸附, 熵的作用下, 线状的结构自发弯曲形成长蠕虫状结构(图 3-8a)。随后这些蠕虫状结构之间开始相互缠绕, 从而形成支化蠕虫聚集体(图 3-8b)。随着组装过程的继续进行, 支化蠕虫结构之间的交折缠绕愈发剧烈, 形成了结构更为复杂的网状聚集体(图 3-8c)。由此我们可以推测, 随着低聚物和 Janus 纳米颗粒的含量继续增大, 会出现类似聚合物结晶现象产生。

3.4 本章小结

本章采用了耗散分子动力学模拟的方法研究了 A_1B_3JP 、 A_2B_2JP 、 A_3B_1JP 三种不同亲/疏嵌段比例的两嵌段 Janus 纳米颗粒与两亲低聚物复配体系共组装相图, 研究发现低聚物与 JP 之间同时存在着协同与竞争作用, 当 JP 的数目较多占主导趋向形成棒状、线状及网状等结构; 当低聚物浓度较高占主导趋向形成盘状、

囊泡等结构。同时 JP 的亲/疏嵌段比例也会在组装过程中起到空间状态调控的作用。

为此，我们分析了不同维度的杂化聚集体的动力学形成过程，提取了溶剂疏水表面积（SASA）和有序度参数，阐明杂化纳米结构形成的潜在机理，研究表明：杂化线状聚集体和杂化盘状聚集体的形成都经历了成核阶段和融合阶段，熵被证明是驱动力。特别地，在融合阶段之后，由于 Marangoni 效应，亲水覆盖率高的 A_3B_1JP 的会从胶束的中心移动到胶束的末端或边缘。本章研究提供了一种构建具有 JPs 受控定位的杂化纳米材料的新策略。

第四章 三嵌段 Janus 纳米颗粒与两亲分子共组装规律研究

4.1 引言

两亲分子和 Janus 粒子 (JPs) 的协同组装近年来引起了极大的兴趣, 这种二元组装方法在构筑复杂性和功能性杂化纳米材料具有很大潜力。与各向同性纳米粒子相比, Janus 粒子具有更突出的物理化学性能, 制备出的纳米结构也更加复杂。为此, 在上一章中我们进行了两嵌段 Janus 纳米颗粒与两亲低聚物复配体系共组装研究, 获得了包括球、棒、盘、网络状等杂化纳米结构, 明确了各种杂化聚集体的形成过程及机理, 并从亲疏水比例、聚合物浓度和纳米颗粒数目等角度分析了影响共组装形貌转变的因素, 为实验上制备这些复杂纳米结构提供了理论理解。

先前的研究主要集中于协同组装中使用常规的 Janus 粒子, 其实由于实验合成方法的显著进步, 已经成功制备了越来越多的具有各种尺寸, 形状, 结构, 组成和功能的 Janus 粒子^[98], 丰富的新型 Janus 粒子的存在为各种组装的纳米结构铺平了道路, 但是目前对这些新型 Janus 粒子和两亲物之间相互作用的研究还在起步阶段。在各种新型 JP 中, 三嵌段 Janus 纳米颗粒 (TJP) 由于其独特的结构使其可以用作构建功能性纳米材料的基础材料而受到特别关注。实验证明, 通过 TJP 的自组装可以形成 Kagome 晶格结构, 并且可以通过控制纳米粒子的尺寸来实现其他晶格图案^[5]。此外, 计算机模拟^[99]和理论研究^[100]为 TJP 自组装的实验研究提供了理论指导, 在理解 TJPs 的自组装行为方面取得了重大突破, 但是就我们所知, 目前研究中尚未系统地探索三嵌段 Janus 纳米颗粒与两亲分子之间的相互作用。因此研究 TJPs 和两亲分子的协同组装可以为杂化纳米材料的设计提供非常有价值的信息, 并丰富我们对共组装原理的理解。

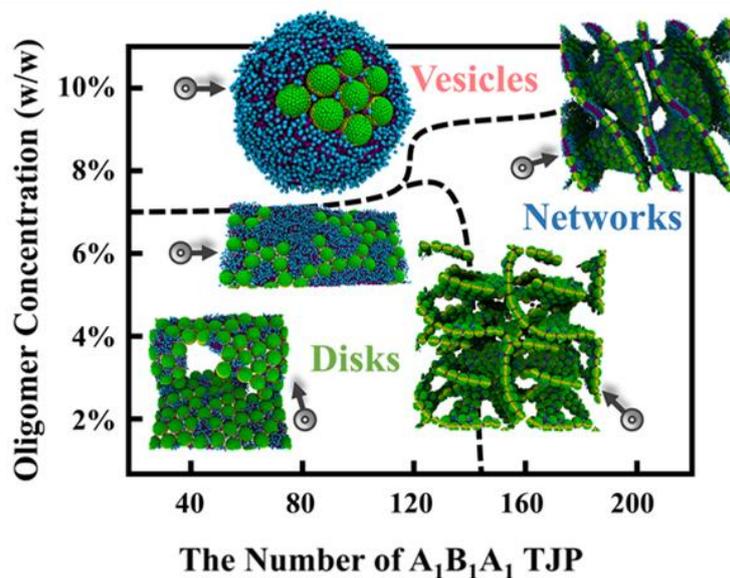
本章节将研究重点放在三嵌段 Janus 纳米颗粒 (TJP) 与两亲分子协同组装的机理研究上, TJP 按照两端亲疏水性不同可分为: 亲/疏/亲 (ABA 型) 和疏/亲/疏 (BAB 型), 这里我们通过采用耗散分子动力学 (DPD) 模拟方法, 构建具有不同疏水/疏水覆盖率的多种类型的 TJP, 并探究它们对杂化纳米聚集体组装特性的影响。

4.2 模拟细节

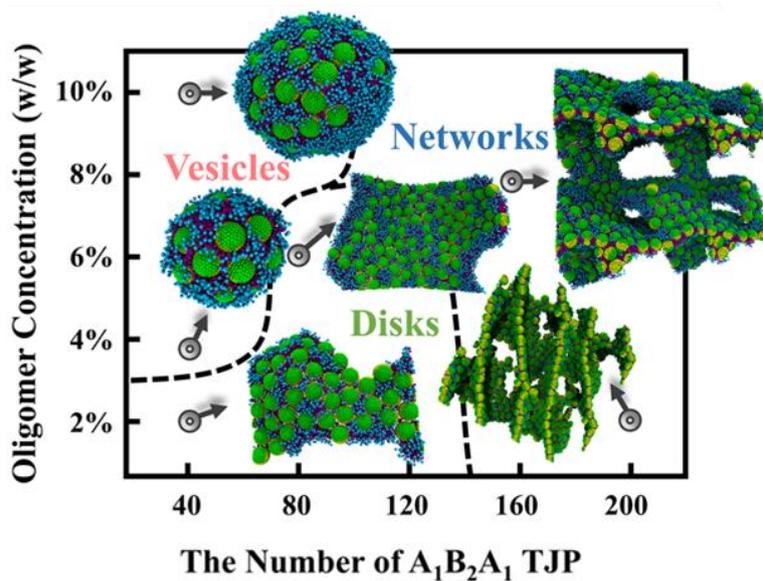
本章研究中具体的模拟参数设置、模拟细节参考 2.2 小节所介绍内容。如图 2-1 所示，构建 ABA 型三嵌段 Janus 纳米颗粒 (TJP)，嵌段比例依次为：1:1:1、1:2:1、1:3:1 的 $A_1B_1A_1$ TJP、 $A_1B_2A_1$ TJP、 $A_1B_3A_1$ TJP；构建 BAB 型 TJP，嵌段比例依次为：1:1:1、1:2:1、1:3:1 的 $B_1A_1B_1$ TJP、 $B_1A_2B_1$ TJP、 $B_1A_3B_1$ TJP 六种不同的三嵌段 Janus 纳米颗粒，以研究亲/疏嵌段比例对共组装的影响。建模过程中固定盒子尺寸以及珠子分子总数不变，分别改变三嵌段 Janus 纳米颗粒与两亲低聚物的数目（浓度）进行模拟，JP 的个数分别为：40、80、120、160、200， A_2B_3 的浓度分别为：2%、4%、6%、8%、10%，通过对这 150 个不同体系进行模拟，并绘制出共组装相图。

4.3 结果与讨论

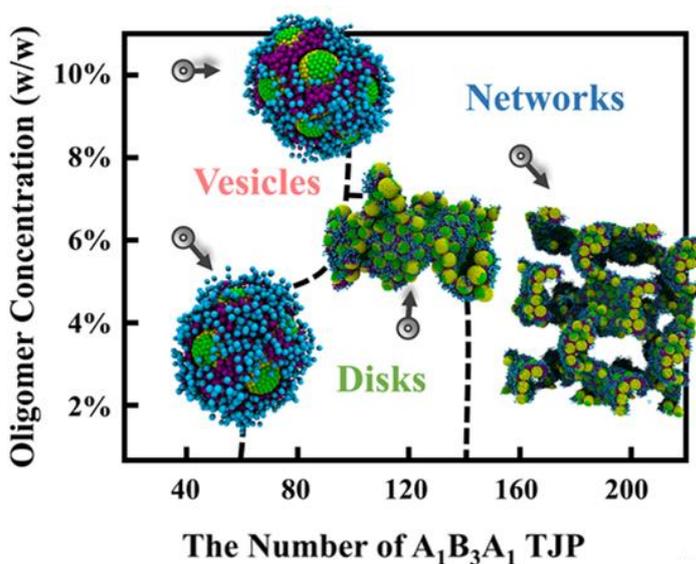
4.3.1 ABA 型 Janus 纳米颗粒与两亲分子共组装形貌研究



(a)



(b)



(c)

图 4-1 两亲性低聚物和 ABA 型 Janus 纳米颗粒形成的聚集体的形态相图

(a) $A_1B_1A_1$ TJP, (b) $A_1B_2A_1$ TJP, (c) $A_1B_3A_1$ TJP,

相图横坐标颗粒数目, 纵坐标是低聚物浓度。

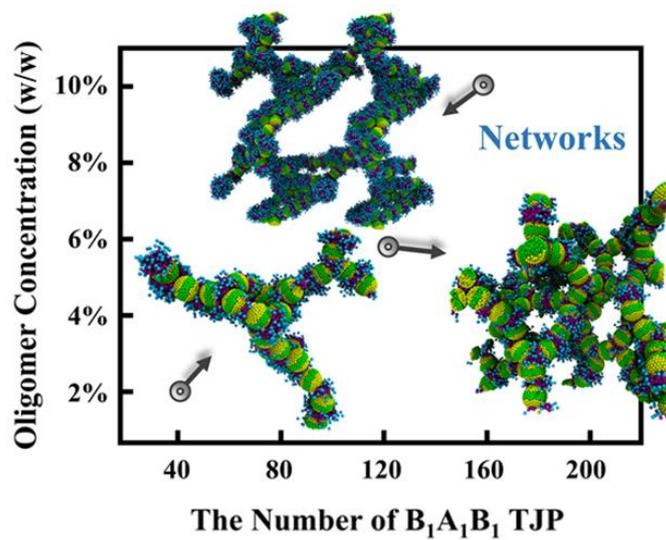
Fig. 4-1 Morphology and phase diagram of aggregates formed by amphiphilic oligomers and ABA type Janus nanoparticles: (a) $A_1B_1A_1$ TJP, (b) $A_1B_2A_1$ TJP, (c) $A_1B_3A_1$ TJP, as a function of the oligomer concentrations and the number of particles

针对两端亲水、中部疏水的 ABA 型三嵌段 Janus 纳米颗粒 (TJP) 与两亲低聚物的共组装体系, 我们调整两亲低聚物的浓度和纳米颗粒数目, 我们得到了不

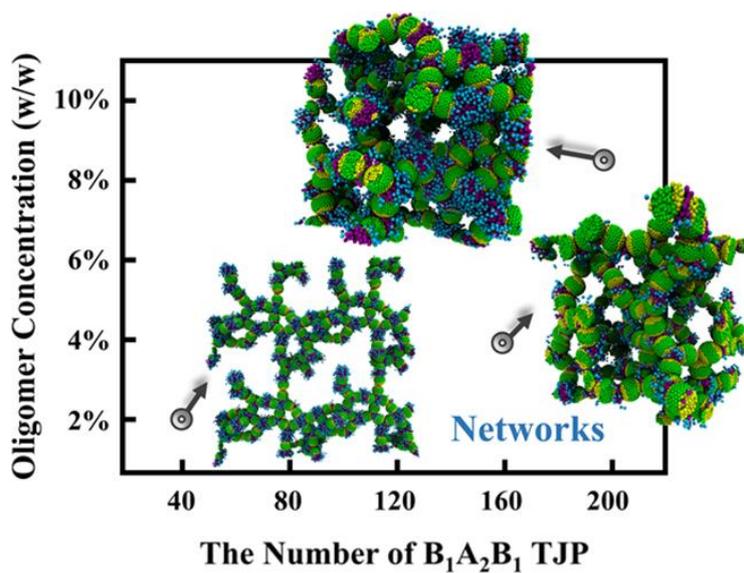
同浓度下共组装的平衡构型相图，如图 4-1 所示，由 ABA 型 TJP 和两亲性低聚物协同组装形成的杂化纳米结构十分复杂和新颖，通过改变低聚物浓度和纳米颗粒的数量可以实现一些独特的形态，包括杂化盘，杂化囊泡和杂化网络等。与此同时，相图中的区域对 ABA 型 TJP 的亲疏水比率十分敏感。令人感兴趣的是，这些形态相图之间存在一些惊人的异同。在杂化囊泡方面，杂化囊泡全部可以由三种不同类型的 ABA 型 TJP 与两亲低聚物的协同组装而实现。但是，低疏水性中带较窄的 TJP 形成杂化囊泡时需要高浓度的低聚物 ($> 8\%$) (图 4-1a)。随着 TJP 疏水中间带比例的增加，形成杂化囊泡所需的低聚物浓度降低，但是在包含大量 (> 80) TJP 的体系中，杂化囊泡无法形成 (图 4-1 b 和 c)。同时，在相同浓度条件下，所得杂化囊泡的大小与 ABA 型 TJP 中间疏水带有关，我们推测该现象与在不同条件下获得的混合囊泡的三维组装结构的变化有关，在第五章会详细探讨，这里不再赘述。

对于杂化盘状聚集体的形成，相图上代表杂化盘形成的区域随着疏水性中带的变宽而变窄，这表明通过两亲低聚物和中间疏水较弱的 $A_1B_1A_1$ TJP 的组装更容易获得杂化盘状结构。在某些条件下(图 4-1a)中低聚物浓度为 6%， $A_1B_1A_1$ TJP 的数量 40，得到的杂化盘状比较平坦。但是，当低聚物的浓度相对较低时，杂化盘中可能会出现一些孔，如图 4-1a 左下所示。此外，颗粒疏水中带对杂化盘的形态也有明显的影响。从相应的模拟快照可以看出，由两亲物和 $A_1B_2A_1$ TJP 的协同组装形成的混合盘比较弯曲 (图 4-1b)，随着疏水覆盖率的进一步扩大，获得的盘变得更加扭曲 (图 4-1c)。随着低聚物浓度和 TJP 数量的增加，在所有三种情况下，杂化聚集体都经历了从盘状到网状结构的形态转变。具有更宽的疏水性中带的 TJP 和两亲低聚物形成的网状结构，其扭曲程度更大，这与杂化盘的形成过程相似。

4.3.2 BAB 型 Janus 纳米颗粒与两亲分子共组装形貌研究



(a)



(b)

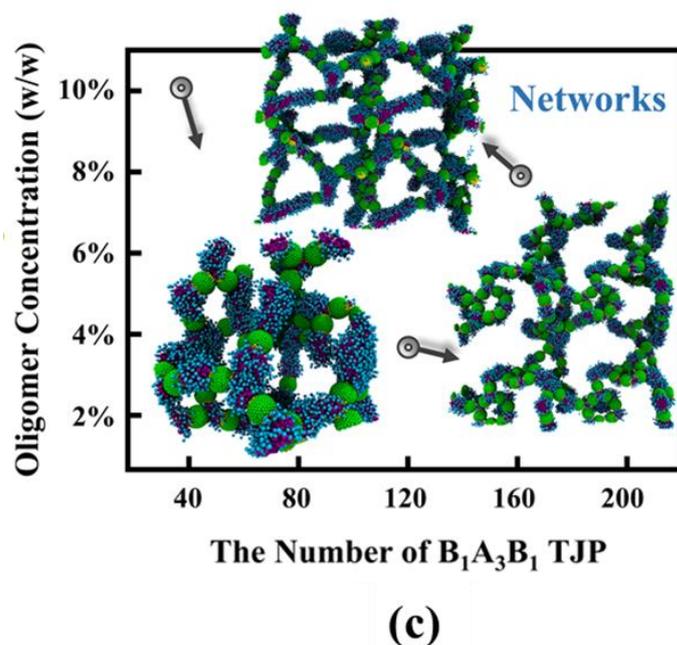


图 4-2 两亲性低聚物和 BAB 型 Janus 纳米颗粒形成的聚集体的形态相图
 (a) $B_1A_1B_1TJP$, (b) $B_1A_2B_1TJP$, (c) $B_1A_3B_1TJP$,
 相图横坐标颗粒数目, 纵坐标是低聚物浓度。

Fig.4-2 Morphology and phase diagram of aggregates formed by amphiphilic oligomers and ABA type Janus nanoparticles: (a) $B_1A_1B_1TJP$, (b) $B_1A_2B_1TJP$, (c) $B_1A_3B_1TJP$, as a function of the oligomer concentrations and the number of particles

图 4-2 给出了在不同低聚物浓度和 TJP 数量的体系内的二维相图。与前面情况相反, 对于两端都是疏水中间亲水的 BAB 型 TJP 和两亲低聚物的协同组装, 所获得的杂化纳米结构是较为单一的, 仅有杂化网络结构出现, 如图 4-2 (a-c)。这种结果表明两亲低聚物对 ABA 型 TJP 与 BAB 型 TJP 的协同组装十分敏感, 在两端都是亲水中间疏水的 ABA 型 TJP 的条件下, 形成了杂化线、杂化盘、杂化网状和杂化囊泡等丰富的形貌, 而在两端都是疏水中间亲水的 BAB 型 TJP 的条件下, 仅形成杂化网络这一种结构。之前我们讨论了低聚物浓度, 纳米粒子的数量以及 TJP 的亲水覆盖率对杂化聚集体形态的影响。而对于这一新奇的现象, 我们接下来会进一步研究这些纳米结构的结构特征的变化并阐明其潜在机理, 分别分析了杂化网络, 杂化盘状等组装结构和动力学途径。

4.3.3 共组装过程与机理研究

4.3.3.1 杂化网络结构动力学过程及机理研究

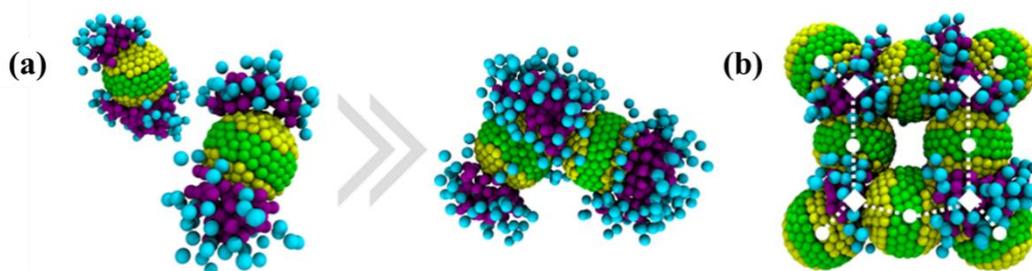


图 4-3 (a) 形成杂化网络的动力学途径 (b) 杂化网络中颗粒三角接触的典型快照
 Fig. 4-3 (a) The kinetic pathway of the formation of hybrid network. (b) The characteristic snapshot of triangular contacts within hybrid networks.

杂化网络聚集体的形成动力学途径的研究可以为进一步研究功能杂化纳米复合材料的设计提供有用的线索。图 4-3 (a) 说明了杂化网络结构的形成过程，在组装过程的开始阶段，两亲物迅速聚集在 BAB 型 TJP 的两端疏水区域，从而有效地减少了溶剂与 TJP 疏水部分之间的不利接触。之后，杂化簇融合在一起从而进一步减少 TJP 和两亲物的疏水部分的暴露面积，至最终平衡状态形成。此外，当颗粒数目较多或两亲物的浓度不够高，不足以屏蔽 TJP 的疏水部分时，参与三角形接触的纳米颗粒的数量增加，从而充分利用两亲分子来减少溶剂与颗粒疏水部分之间的不利接触，如图 4-3 (b) 所示。

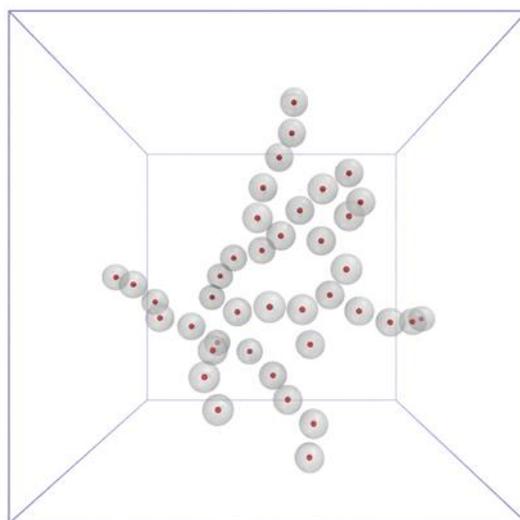


图 4-4 杂化网络结构中纳米粒子的质心（两亲低聚物浓度 6%和 40 个 $B_1A_3B_1$ TJP）
 Fig. 4-4 The mass center of nanoparticles within the hybrid network, this network is formed by the amphiphilic oligomers (concentration = 6%) and $B_1A_3B_1$ TJP (number=40).

如上所述，两亲性低聚物和 BAB 型 TJP 的协同组装可导致形成各种杂化的交叉网状结构。为了定量分析这些网状的结构特性的差异，基于纳米粒子的质心计算出不同系统中相邻纳米粒子之间的距离（图 4-4）。结果表明网状聚集体结

构中纳米粒子之间的距离对低聚物浓度，纳米粒子数量以及 BAB 颗粒疏水覆盖率十分敏感。一方面，体系中相邻纳米粒子之间的距离随着 TJP 数量的增加而减小，而随着低聚物浓度的增加而增加（图 4-5）。我们前面已经了解过杂化网状结构形成的动力学路径（图 4-3），发现体系中的两亲低聚物可以充当“胶水”，围绕 BAB 型 TJP 的疏水部分，从而使体系自由能达到最小化。因此，当两亲低聚物的浓度相对较高且足以屏蔽 TJP 的疏水部分时，纳米颗粒散乱地随机分布，彼此之间的距离也相对较大。相反，随着低聚物相对含量的降低，参与三角形接触的纳米颗粒数量增加，彼此之间的距离也相对较小，从而充分利用了两亲性分子以使体系能量最小化（图 4-5）。

从能量和结构的观点来看，在两端上具有更宽疏水补丁的 BAB 型 TJP 更容易参与三角形接触，这与对 TJP 自组装的模拟研究一致^[99]。另外，已经通过实验观察到了由端帽结构的尺寸来控制连接点的形成^[101]。总体而言，模拟结果表明，可以通过调节低聚物浓度和 BAB 型 TJP 的数量来控制系统中 TJP 的空间排列。另一方面，BAB 型 TJP 两端疏水覆盖率也明显影响了纳米粒子在网络中的空间组织。图 4-5（d）显示了在相同条件下，两个相邻的 $B_1A_1B_1$ TJP 和两个相邻的 $B_1A_3B_1$ TJP 的典型快照，直观地看到，两端具有较宽疏水斑点的 $B_1A_3B_1$ TJP 颗粒彼此之间更加接近。这可以通过纳米颗粒和两亲物的协同组装的主要驱动力来理解，即疏水作用，为了最大程度地减少溶剂与 TJP 较宽的疏水区域之间的不利接触，两亲性低聚物倾向于垂直于连接 TJP 质心的线。相反，两端疏水补丁较小的 TJP 更容易被两亲低聚物屏蔽，使得 TJP 彼此距离相对较远。

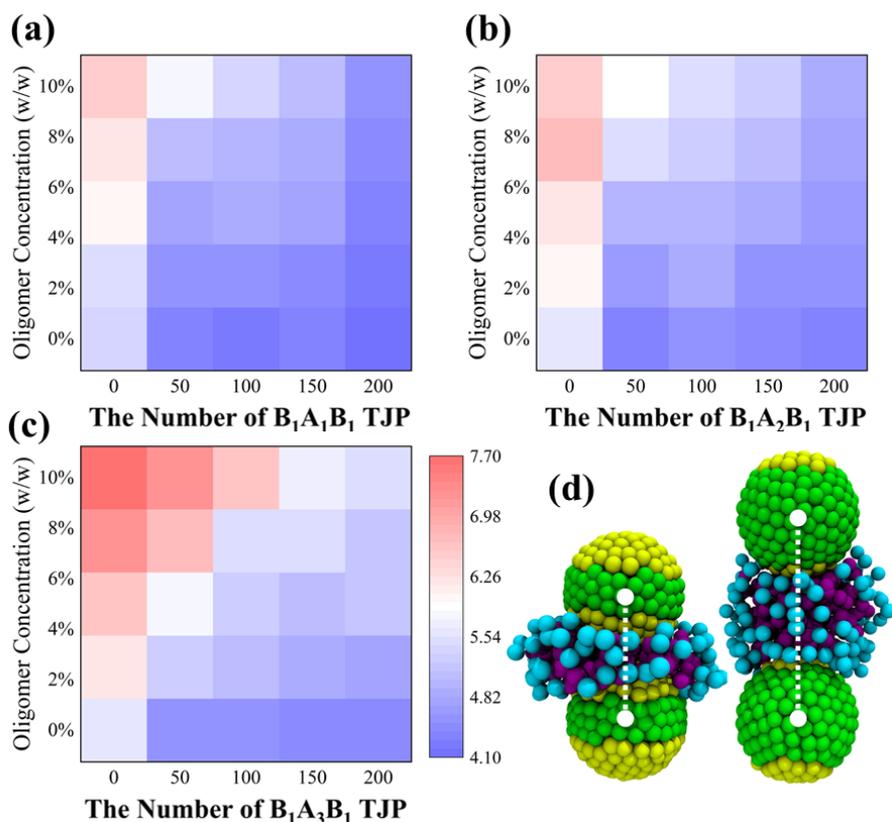


图 4-5 杂化网络中两个相邻 TJP 质心之间的平均距离 (a) $B_1A_1B_1$ TJP, (b) $B_1A_2B_1$ TJP, (c) $B_1A_3B_1$ TJP 和 (d) 两个相邻 BAB 型 TJP 的典型快照

Fig. 4-5 The average distance between the center of mass of two adjacent (a) $B_1A_1B_1$ TJP, (b) $B_1A_2B_1$ TJP, and (c) $B_1A_3B_1$ TJP within hybrid networks. (d) The typical snapshots of two adjacent BAB type TJPs.

在本小节中，探究了杂化网络聚集体的形成动力学过程，证明了对 BAB 型 TJPs 的两端疏水覆盖范围进行调整可以提供一种可行的方法来调控杂化网络结构中纳米粒子的空间排列。为进一步研究杂化交联纳米复合材料的空间组织提供研究途径，对其实际应用具有重要意义。

4.3.3.2 杂化盘状结构动力学过程及机理研究

从能量的角度来看，由于盘状聚集体周围的边缘是的高能量缺陷区域^[72]，因此难以获得盘状的结构。Pochan 等已经证明可以通过嵌段共聚物的二元共混来实现盘状组装，而设计的嵌段共聚物分子则采用更高的界面曲率来稳定圆盘边缘^[97]。与二元混合方法的相同，不同的是在这项研究中，杂化盘状结构是通过嵌入 ABA 型 TJP 实现的，并且通过调整中间疏水部分也可以调控盘状组件聚集体的尺寸。

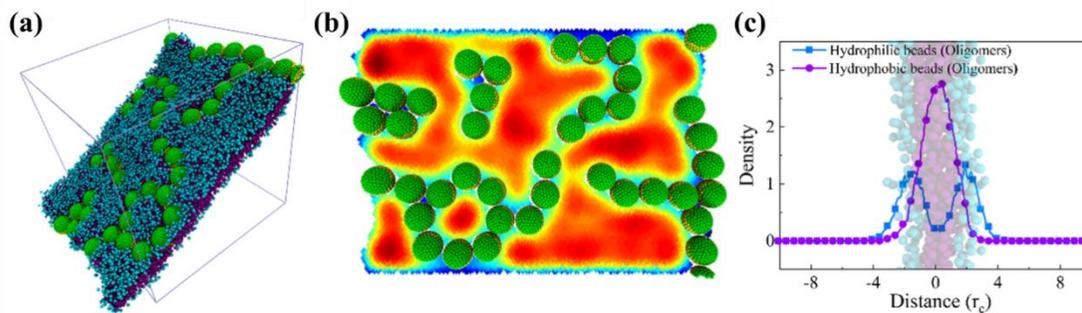


图 4-6 (a) 形成平膜结构的典型模拟快照。(b) 两亲物的平面密度分布.红色表示高密度,蓝色表示低密度。(c) 低聚物中亲水/疏水珠据膜中心的密度分布。

Fig. 4-6 (a) The formation of flat membrane. (b) The planar density distribution of amphiphiles. The red color indicates the high density, and the blue color indicates the low density. (c) The density profiles of hydrophilic/hydrophobic beads in oligomers versus the center of membrane.

如前文所述, 盘状结构很难制备, 因为边缘周围是盘状聚集体中的高能缺陷, 因此盘状组装不能通过低聚物的自组装获得^[89]。我们的模拟结果表明, 具有窄疏水中间带的 TJP 可以充当强大的结构指导成分, 以诱导低聚物共组装形成盘状组装体。如图 4-6a 所示, 在两亲物浓度= 6%且 $A_1B_1A_1$ TJP 数= 40 的条件下, 观察到较为完整的平面膜结构。模拟快照表明 TJP 倾向于在聚集体内聚并成线/环, 并且我们已经讨论了纳米颗粒的聚集是熵驱动的现象。之后我们提取了两亲物的平面密度分布, 如图 4-6b 所示, $A_1B_1A_1$ TJP 的线性聚并可诱导两亲物分为几个域, 更重要的是, $A_1B_1A_1$ TJP 的连接导致平面杂化盘状结构的形成。

为了深入研究这些杂化盘状结构, 以在相同浓度条件 (低聚物浓度= 6%, 颗粒数= 120) 下由两亲物和具有不同疏水比例的 TJP 所形成三个盘状结构为例, 以了解杂化盘状聚集体的动力学组装途径。如图 4-7 所示, 分析了两亲性低聚物的有序度参数, 以帮助我们探查杂化盘结构形成过程中分子取向的变化。计算细节与我们前面研究一致。如插图典型快照和有序度参数变化曲线所示, 杂化盘结构的形成是从成核阶段开始的, 随后无序团簇的融合对应着有序度参数的进一步增加。在有序参数达到平稳状态之后, 便获得了处于平衡状态的杂化盘状结构。纵向对比, 在由两亲物和疏水中带较窄的 $A_1B_1A_1$ TJP 形成杂化盘结构的情况下, 有序参数相对较高, 这表明当与疏水中带较窄的 ABA 型 TJP 共组装时, 两亲物会更有序。在特定条件下, 系统中引入 $A_1B_1A_1$ TJP 甚至会导致杂化的聚集体形

成完整的平膜（图 4-6），这是不能通过单一两亲性低聚物的自组装实现的。TJP 对纳米聚集体形态的影响表明，TJP 可以作为强大的结构导向成分来调节盘状结构的曲率，并且随着疏水中带比例的增加，处于平衡状态的有序度参数减小，这对应于杂化盘状结构的弯曲和扭曲。

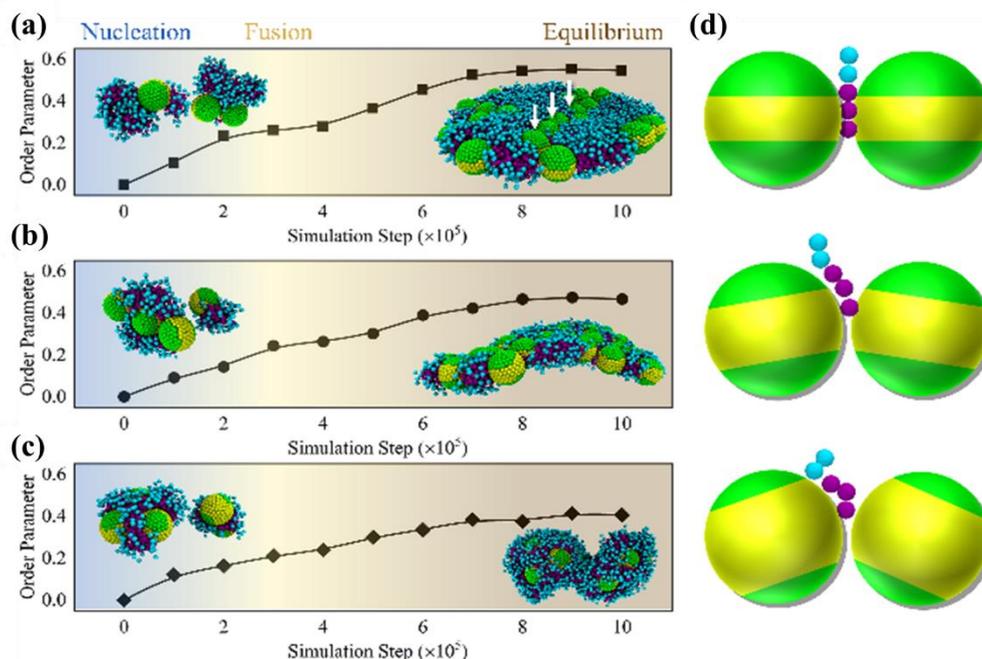


图 4-7 杂化盘形成过程中两亲低聚物有序参数的演变。TJP 在协同组装中分别是 (a) $A_1B_1A_1TJP$, (b) $A_1B_2A_1TJP$, (c) $A_1B_3A_1TJP$, (d) 对应颗粒旋转自由度。

Fig. 4-7 The evolution of order parameter of amphiphilic oligomers during the formation of hybrid disks. The use of TJPs in cooperative assembly are (a) $A_1B_1A_1TJP$, (b) $A_1B_2A_1TJP$, (c) $A_1B_3A_1TJP$, respectively, (d) particle rotation degree of freedom.

如图 4-7 的示意图所示，可以从热力学的角度解释 TJP 的新奇的结构导向作用。为使体系能量最小化，TJP 插入低聚物胶束以减少疏水部分的暴露。同时，TJP 倾向于在胶束内形成簇，这有利于两亲分子的构象熵的增加^[72]，如图 4-6 中的白色箭头所示。有趣的是，在这种情况下，TJP 之间的旋转自由度取决于疏水中带的大小（图 4-7d），在疏水中带较窄的情况下，有限的颗粒取向自由度诱导盘状结构形成更平坦的结构。相反，随着疏水性中带的比例增加，不仅导致颗粒疏水性中带与低聚物的疏水性链段之间不匹配，而且会导致颗粒取向自由度的提高。为了减少 TJP 疏水部分的暴露，TJP 之间倾向于旋转到特定角度，使得剩余的疏水部分可以被两亲物包裹。此外，在这种情况下，TJP 之间的倾斜也有利于两亲物构象熵增加。综上所述，聚集体中 TJP 构象的变化最终导致弯曲和扭曲的

杂化盘的形成。研究发现表明，可以通过引入结构导向作用的 TJP 来实现曲率可控的盘状共组装。

4.4 本章小结

本章采用了耗散分子动力学模拟的方法研究了 ABA 型： $A_1B_1A_1$ TJP、 $A_1B_2A_1$ TJP、 $A_1B_3A_1$ TJP 以及 BAB 型 $B_1A_1B_1$ TJP、 $B_1A_2B_1$ TJP、 $B_1A_3B_1$ TJP 三种不同亲/疏嵌段比例的三嵌段 Janus 纳米颗粒与两亲低聚物复配体系共组装相图，研究发现在两端亲水，中间疏水的 ABA 型 TJP 的条件下，共组装会形成了杂化线、杂化盘、杂化网状和杂化囊泡等丰富的形貌，而在两端疏水，中间亲水的 BAB 型 TJP 的条件下，仅形成杂化网络这一种结构。

接着我们分别分析了杂化网络，杂化盘状等共组装结构和动力学途径，以研究这些纳米结构的结构特征的变化并阐明其潜在机理。针对 BAB 型 TJP 所形成杂化网络聚集体，通过调整颗粒两端疏水覆盖比例，提供一种调控纳米粒子在杂化网络结构中空间排列的有效方法，为实验上制备这种杂化交联纳米复合材料的空间组织提供理论依据。针对 ABA 型 TJP 所形成杂化盘状聚集体，从有序度参数和聚合物密度分布等角度对其动力学形成过程进行探究，研究发现，TJP 通过调整组装体系构象熵，来形成稳定的盘状结构。此外，TJP 可以作为结构导向成分来调节盘状结构的曲率，随着疏水中带比例的增加，杂化盘状结构会愈发地弯曲和扭曲。本章的研究提供了一种构建曲率可控的杂化纳米材料的新方法。

第五章 杂化囊泡的结构性质调控

5.1 引言

近年来，杂化囊泡因其在纳米药物和纳米生物技术中的出色功效而备受关注，对医学成像，药物递送和纳米毒理学也具有重要意义。（1）它们表现出良好的囊泡特性，例如将药物封装在体内以靶向递送的能力^[102]，（2）同时赋予新的功能，例如用于体内实时跟踪的成像对比^[103]，（3）通过加热或冷却或外部电磁刺激的治疗反应^[104]。实现具有受控的纳米颗粒位置的杂化囊泡是值得进一步研究的重要课题。Koger 等人^[27]通过用十二烷硫醇包覆的金纳米颗粒与脂质分子组装，如图 5-1 所示，产生了具有半球形纳米颗粒富集的 Janus 型纳米颗粒-囊泡杂化体。

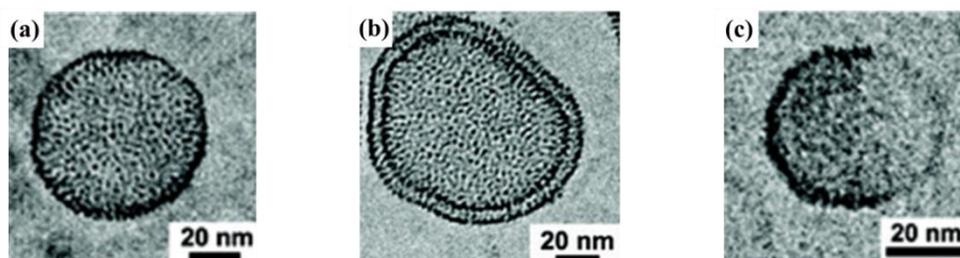


图 5-1 AuNP 和脂质分子形成杂化囊泡相应的 TEM 图像

(a) 囊泡，(b) 囊泡双层结构，(c) Janus 样囊泡，引于参考文献^[27]

Fig. 5-1 Corresponding TEM image of AuNP and lipid molecules forming hybrid vesicles, (a) vesicles, (b) bilayer vesicles, (c) Janus-like vesicles, adapted from ref^[27].

实验已经证明，有机/无机杂化囊泡纳米材料可以提高药物递送效率，改善血清稳定性，以及协同治疗和触发释放的可行性^[105-107]。Feng 等人^[105]将 DNA/有机载体富集在 AuNP 上，设计了如图 5-2 所示的纳米复合体，不仅有效的提高了 DNA 复合物进入细胞的能力，增强基因转染效率，而且实现了单独 AuNP 无法实现的 NIR 光热治疗效果，达到 1+1>2 的效果。结构决定性质、性质决定应用，在杂化囊泡的实际应用中，开发具有所需结构特性的杂化囊泡对其功能具有重要意义，而由于杂化的复杂性不断提高，具有特定结构特征的杂化囊泡的制备提出了严峻的挑战，因此如何制备大小可控的杂化囊泡成为现如今迫切需要解决的问题。

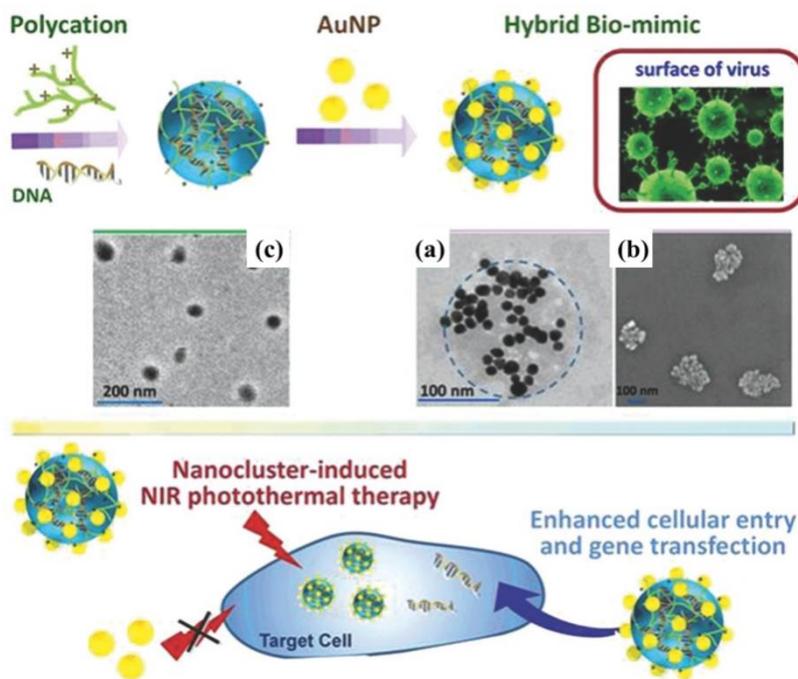


图 5-2 用于增强基因转染和 NIR 光热疗法的纳米颗粒/聚合物纳米复合体，引于参考文献^[105]

Fig. 5-2 Nanoparticle / polymer nanocomposites for enhanced gene transfection and NIR phototherapy, adapted from ref ^[105]

本章节的重点在于对 Janus 纳米颗粒与两亲低聚物协同组装所形成的杂化囊泡结构进行深入研究，通过耗散分子动力学模拟的方法，在前面两章的工作中已经形成了这种囊泡结构，分别是两亲低聚物与两嵌段 Janus 纳米颗粒（图 3-1）、ABA 型三嵌段 Janus 纳米颗粒（图 4-1）。针对两嵌段 Janus 纳米颗粒与两亲低聚物所形成的杂化囊泡，研究其动力学形成途径，并探究了纳米颗粒在杂化囊泡中的空间分布调控作用；针对 ABA 型三嵌段 Janus 纳米颗粒与两亲低聚物形成的杂化囊泡，分别从溶剂疏水表面积、径向密度分布和颗粒夹角分布等角度分析了在不同疏水中带颗粒条件下的囊泡结构，并且总结了调控杂化囊泡尺寸的因素，以为新型功能化杂化纳米材料的构筑提供一些理论指导，有助于进一步挖掘此类杂化囊泡的应用潜力。

5.2 纳米颗粒在杂化囊泡中的空间分布调控研究

在前面的研究中，如图 3-1 共组装相图所示，可以通过两亲低聚物和两嵌段 Janus 纳米颗粒的协同组装形成杂化囊泡，如 A_2B_2JP 和 A_3B_1JP 。有趣的是，当

我们深入研究杂化囊泡的内部结构时，我们发现了有关 JP 空间位置的有趣现象。如图 5-3 所示，对于由低聚物和 A_2B_2 JP 共组装形成的杂化囊泡，颗粒在囊泡的内外两侧均有分布（图 5-3a）。相反， A_3B_1 JP 仅存在于囊泡的外侧（图 5-3b）。

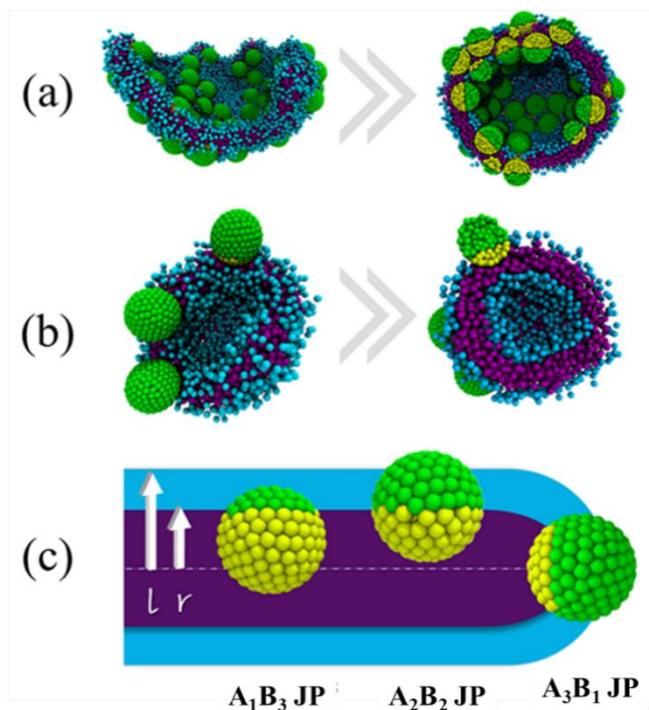


图 5-3 在低聚物和 Janus 纳米颗粒的协同组装过程中，从杂化盘到杂化囊泡的转变
 (a) A_2B_2 JP, (b) A_3B_1 JP。 (c) 盘状胶束中 JP 的空间定位的示意图。

Fig. 5-3 The transformation from hybrid disk to hybrid vesicle during the cooperative assembly of oligomers and (a) A_2B_2 JP, (b) A_3B_1 JP. (c) Schematic representation of the ideal positions of JPs within disk-like micelle.

为此我们探究了这两种杂化囊泡组装的动力学途径，研究发现是通过双层盘状聚集体的卷曲形成囊泡，并且这种卷曲是由熵驱动有效排除体积的减少所引起的^[108]。我们进一步研究卷曲过程，发现在上述两种情况下，杂化囊泡形成过程中的中间形态是不同的。在卷曲过程中，将 A_2B_2 JP 集聚在盘状聚集体的中间，以避免疏水部分与溶剂接触。在这个阶段，颗粒分布在盘状聚集体的上下两面。因此，在卷曲阶段之后，在囊泡的内部和外部都存在 A_2B_2 JP。而与前者不同，在卷曲阶段 A_3B_1 JP 仅位于盘状胶束的边缘，这可以减少胶束边缘的多余自由能，并且不会中断两亲性分子的有序排列，在盘状胶束卷曲成封闭的囊泡之后， A_3B_1 JP 仅存在于囊泡的外侧。

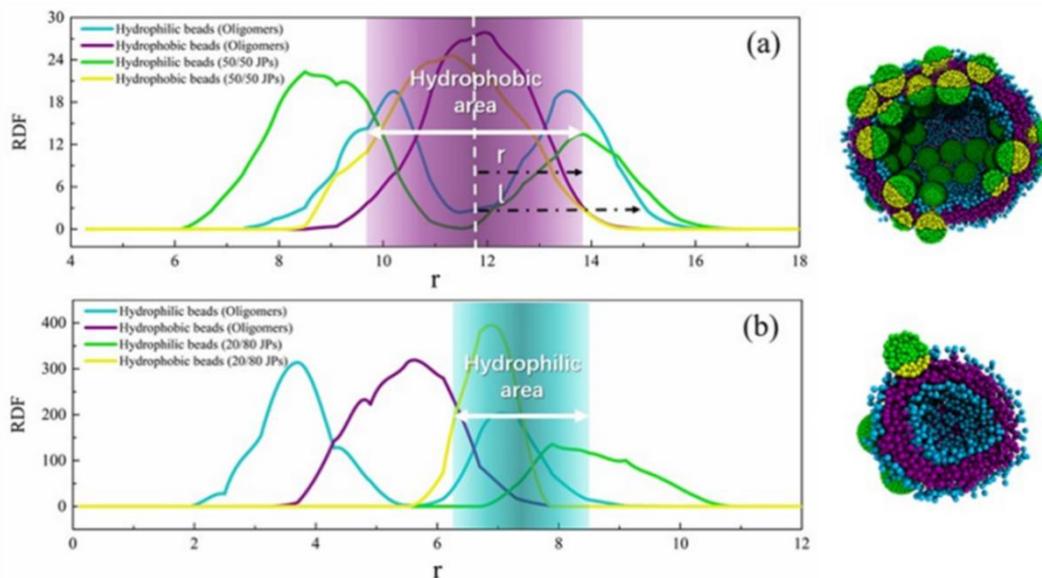


图 5-4 每种珠子距混合囊泡质心距离的径向分布函数 (a) A_2B_2JP , (b) A_3B_1JP 。

Fig. 5-4 The radial distribution functions of each kind of beads as a function of distance from the hybrid vesicle's mass center. (a) A_2B_2JP , (b) A_3B_1JP .

为了定量分析杂化囊泡的三维组装结构，计算每种珠粒与囊泡质心的距离的径向分布函数（RDFs），如图 5-4 所示。基于 RDF 函数可以计算出两种囊泡的疏水内部的厚度即壁厚约 $4rc$ 。随后研究了颗粒在囊泡内壁的分布情况，根据本研究中 JP 的尺寸，在盘状聚集体中 A_1B_3JP ， A_2B_2JP 和 A_3B_1JP 的特征位置如图 5-3 (c) 所示。可以看出， A_1B_3JP 可以有效地扰乱双层结构，在这种情况下，杂化盘的卷曲将导致疏水部分暴露，这不利于降低自由能。因此， A_1B_3JP 和低聚物的协同组装不能形成杂化囊泡。相比之下， A_2B_2JP 与 A_3B_1JP 较浅的插入对双层盘卷曲的影响较小。随后可以在卷曲阶段之后获得杂化囊泡（图 5-3a）。此外，对于低聚物和 A_3B_1JP 的协同组装，由于倾向于分布于胶束边缘的面积有限，因此在这种情况下获得的杂化囊泡要比前一种小。模拟结果表明，Janus 纳米颗粒的疏水覆盖率的变化可以极大地改变颗粒在囊泡中的空间分布，这为构筑具有颗粒受控位置的杂化囊泡提供了一种新的策略。

5.3 杂化囊泡的尺寸调控研究

通过前面对两嵌段 Janus 纳米颗粒与两亲低聚物的共组装所形成的杂化囊泡的研究，我们知道了杂化囊泡是一般由双层盘状聚集体的卷曲形成的，而对于三嵌段 Janus 纳米颗粒与两亲低聚物同样可以共组装形成杂化囊泡结构（图 4-1），

形成过程是否一致还需要进一步探究，杂化聚集体形成动力学途径的研究可为设计功能杂化纳米材料的研究提供有价值的信息。

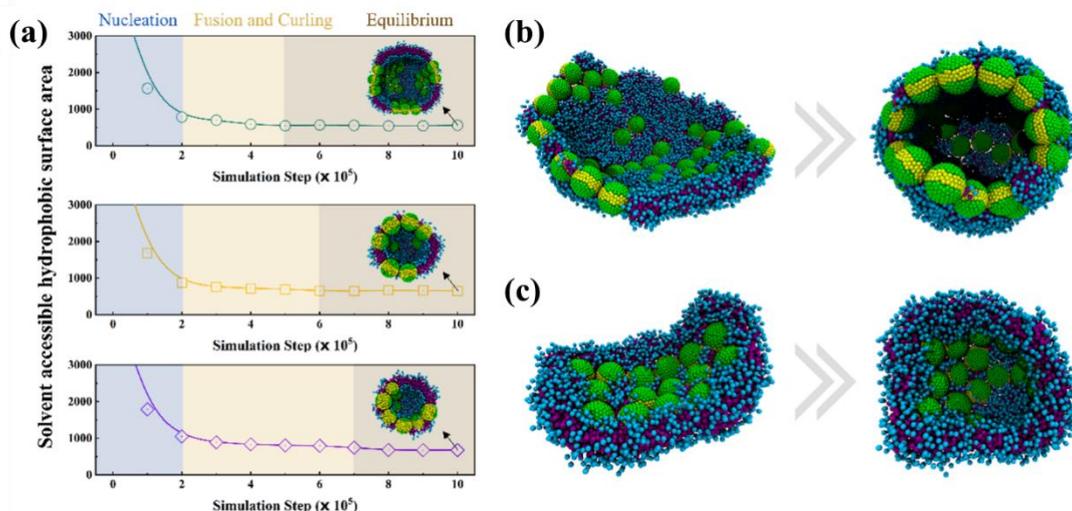


图 5-5 (a) 在杂化囊泡形成过程中溶剂可及疏水面积的演变。

从杂化盘到杂化囊泡的转变过程中 (b) A₁B₁A₁TJP, (c) A₁B₃A₁TJP

Fig. 5-5 (a)The evolution of solvent accessible hydrophobic surface area during the formation of hybrid vesicles. The curling process from hybrid disk to hybrid vesicle, (b)A₁B₁A₁TJP,(c)A₁B₃A₁TJP.

在这里，我们研究此类杂化囊泡的形态转化过程，研究发现在杂化囊泡形成中的卷曲过程出现了有趣的现象。我们提取了杂化囊泡形成过程中溶剂可及的疏水面积的演变所示（图 5-5），表明杂化囊泡的形成与溶剂可及的疏水面积的减少有关，这与先前的研究一致，证明了杂化囊泡形成是一个熵驱动的过程（疏水作用）。但有趣的是，在不同情况下，获得杂化囊泡所需的时间有所不同。随着 TJP 疏水中带比例的增加，卷曲所需的时间变得 longer。为此深入研究了从混合盘到混合囊泡的转变过程。研究发现在卷曲过程中，疏水中带较窄的 TJP 会随机分布在圆盘状胶束中（图 5-5b），一些 A₁B₁A₁TJP 由于其有限的疏水区域甚至会位于胶束的边缘。相反，疏水中带较宽的 A₁B₃A₁TJP 则都集中分布在圆盘状胶束的中心区域，以屏蔽其较大的疏水区域，从而阻碍了杂化圆盘的卷曲。总的来说，TJPs 的疏水中带的比例会影响囊泡形成的动力学途径，疏水中带较宽的 TJPs 倾向于分布在双层盘状聚集体的中心区域，因此阻碍了盘状聚集体卷曲成一个封闭的囊泡结构。

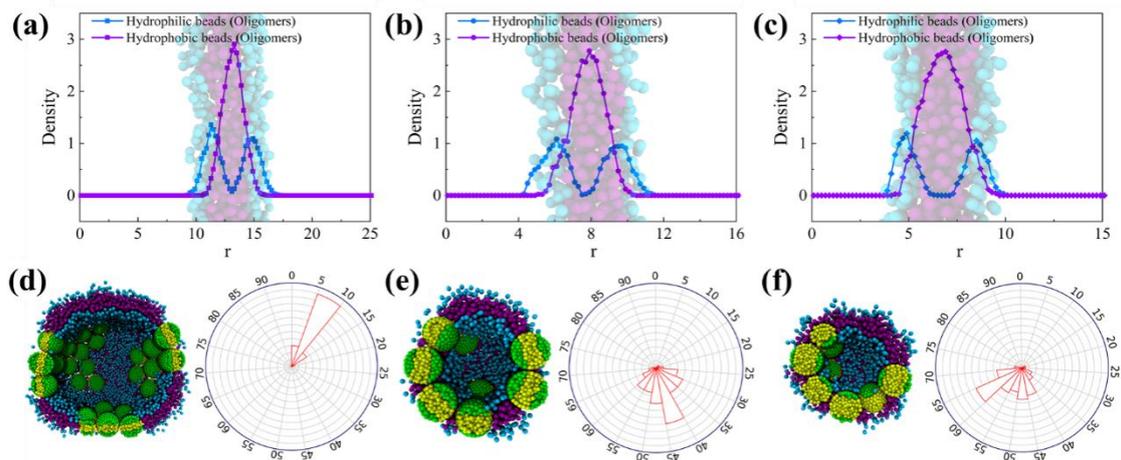


图 5-6 (a-c) 低聚合物中亲水/疏水珠距杂化囊泡质心的密度分布。(d-f) 杂化囊泡的截面图，以及杂化囊泡内相邻 TJP 之间的夹角分布。杂化囊泡是由低聚合物分别与 (d) $A_1B_1A_1$ TJP, (e) $A_1B_2A_1$ TJP, (f) $A_1B_3A_1$ TJP 协同组装而成的。

Fig. 5-6 (a-c) The density profiles of hydrophilic/hydrophobic beads in oligomers versus the distance from the mass center of hybrid vesicles. (d-f) The section view of these hybrid vesicles, and the distribution of included angles between adjacent TJPs within hybrid vesicles. The hybrid vesicles are formed by the cooperative assembly of oligomer with (d) $A_1B_1A_1$ TJP, (e) $A_1B_2A_1$ TJP, (f) $A_1B_3A_1$ TJP, respectively.

在第四章的研究我们证明了 ABA 型 TJP 可以作为强大的结构诱导成分来调节杂化聚集体的大小。为了定量研究 TJP 对杂化囊泡大小的结构导向作用，在相同条件(低聚合物浓度= 10%，颗粒数= 40)下，不同疏水比例 $A_1B_1A_1$ TJP, $A_1B_2A_1$ TJP 和 $A_1B_3A_1$ TJP 所形成的三种杂化囊泡为例，分析其三维组装结构。图 5-6 中提取了低聚合物的亲/疏水珠距囊泡质心距离的的径向密度分布，其中蓝线所代表的亲水珠子，曲线出现两个峰值，第二个峰值代表囊泡的半径，两个峰之间的距离可以看作囊泡的壁厚。计算得到由低聚合物与 $A_1B_1A_1$ TJP, $A_1B_2A_1$ TJP 和 $A_1B_3A_1$ TJP 协同组装形成的囊泡半径分别约为 17 rc, 11.5 rc, 10 rc, 结果表明所获得的杂化囊泡尺寸随着 ABA 型 TJP 的疏水性中带覆盖率的增加而减小。同时，具有更宽的疏水性中带的 TJP 也导致囊泡内壁的略微加宽，这对囊泡的机械性质会有影响 [109]。

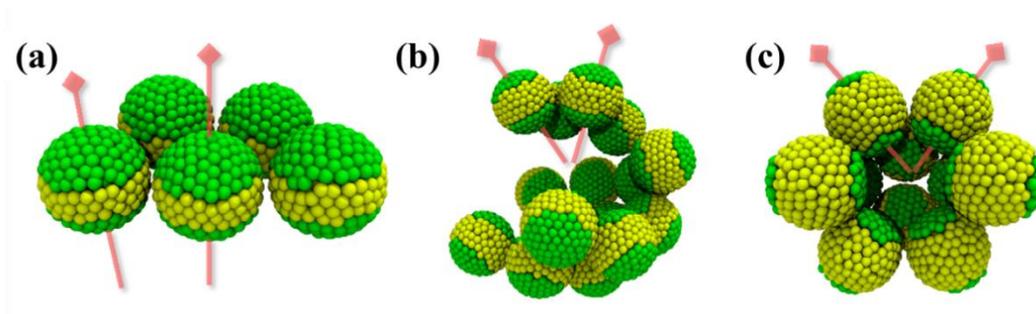


图 5-7 囊泡中 TJP 的构象 (a) $A_1B_1A_1TJP$, (b) $A_1B_2A_1TJP$, (c) $A_1B_3A_1TJP$ 。

Fig. 5-7 The conformation of (a) $A_1B_1A_1TJP$, (b) $A_1B_2A_1TJP$ and (c) $A_1B_3A_1TJP$ within vesicles.

为了阐明疏水性中带对杂化囊泡尺寸影响的原因,为了解决这个问题,我们探究了杂化聚集体中 TJP 的空间分布。如混合囊泡的剖视图 5-6 所示, TJP 在囊泡内团聚成簇,这与杂化盘相似。更重要的是,相邻的 TJP 之间的倾斜角会随着 ABA 型 TJP 的疏水中带比例的变化而变化。为了提供更多的见解,计算了不同条件下杂化囊泡内相邻 TJP 之间的夹角分布(图 5-7)。统计结果采用扇形分布,如图 5-6 (d-f),随着 TJP 疏水中带比例的增加,相邻 TJPs 之间的夹角明显增加。对于由低聚物和 $A_1B_1A_1TJP$ 形成的杂化囊泡,囊泡内相邻 TJP 之间的夹角主要分布在 5-10 度之间,这是由于颗粒取向自由度受到疏水中带的限制。膜内 TJP 之间有限的定向自由度导致膜较不易弯曲,因此,只能获得较大尺寸的囊泡。这也解释了为什么在低浓度两亲物的体系中无法形成杂化囊泡的原因。相反,随着疏水中带比例的增加, TJPs 之间的夹角增加 5-6 (e-f),并且夹角的分布相对分散,表明 TJPs 之间的旋转自由度增加了。对于盘状聚集体卷曲形成尺寸较小的囊泡,提高颗粒取向自由度无疑是有利的,其作用类似于脂质膜中嵌入的镶嵌蛋白^[110, 111]。这项研究发现为了解膜结构的变化提供一些有用的见解。更重要的是, TJP 在控制杂化囊泡尺寸的结构导向作用,可以对某些特定尺寸的囊泡进行功能化设计,以实现多种用途。

5.4 本章小结

本章工作是在第三、四章研究结果的基础上,对 Janus 纳米颗粒与两亲低聚物协同组装所形成的杂化囊泡结构进行深入研究。针对两嵌段 Janus 纳米颗粒与两亲低聚物所形成的杂化囊泡,研究其动力学形成途径,并探究了纳米颗粒在杂化囊泡中的空间分布调控作用,研究发现疏水补丁较大的 A_1B_3JP 插入盘状胶束

过深，阻碍盘状卷曲；而疏水补丁较小的 A_2B_2JP 与 A_3B_1JP 较浅的插入对盘状卷曲的影响较小，可以在卷曲阶段之后获得杂化囊泡。

针对 ABA 型三嵌段 Janus 纳米颗粒与两亲低聚物所形成的杂化囊泡，分别从溶剂疏水表面积、径向密度分布和颗粒夹角分布等角度分析了在不同疏水中带 TJP 条件下的囊泡结构，研究表明随着 TJP 疏水中带比例的增加，颗粒之间的旋转自由度会随之增大，盘状结构更容易卷曲，所形成的囊泡尺寸也较小。这项工作加强了对杂化囊泡组装过程及机理的理解，为新型功能化杂化囊泡的构筑及应用提供理论指导。

结 论

本论文主要基于耗散分子动力学模拟的方法，对 Janus 纳米粒子（两嵌段纳米粒子、ABA 型三嵌段纳米粒子、BAB 型三嵌段纳米粒子）与两亲低聚物共组装的进行了研究。通过分析各种杂化聚集体（棒、盘、网、囊泡）的共组装动力学微观过程及结构特征，该工作阐明了颗粒的亲疏水覆盖率对杂化聚集体结构以及颗粒空间分布的影响，揭示了 Janus 粒子在调控共组装形貌的结构指导作用。获得的研究结果为新型功能化杂化纳米材料的构筑和设计提供一些理论指导。通过以上的研究，我们得出了如下的结论：

（1）两亲低聚物与两嵌段 Janus 颗粒之间共组装同时存在着协同与竞争作用，当 JP 的数目较多趋向形成棒状、线状及网状等结构；当低聚物浓度较高趋向形成盘状、囊泡等结构。并且杂化线状和杂化盘状聚集体的形成都经历了成核阶段和融合阶段，熵被证明是驱动力。特别地，在融合阶段之后，由于 Marangoni 效应，亲水覆盖率高的 A_3B_1JP 的会从胶束的中心移动到胶束的末端或边缘。提供了一种构建具有 JPs 受控定位的杂化纳米材料的新策略

（2）两亲分子与 ABA 型 TJP 共组装会形成了杂化线、盘、网状和囊泡等丰富的形貌，而与 BAB 型 TJP 共组装仅形成杂化网络这一种结构。并且 ABA 型 TJP 可以作为结构导向成分来调节盘状结构的曲率，随着疏水中带比例的增加，杂化盘状结构会愈发地弯曲和扭曲，提供了一种构建曲率可控的杂化纳米材料的新方法。

（3）针对杂化囊泡结构进行深入研究，发现两嵌段 JP 与两亲低聚物所形成的杂化囊泡，疏水补丁较大插入盘状胶束过深，阻碍盘状卷曲，而疏水补丁较小插入盘状卷曲较浅，可以卷曲获得杂化囊泡；ABA 型 TJP 与两亲低聚物所形成的杂化囊泡，随着 TJP 疏水中带比例的增加，颗粒之间的旋转自由度会随之增大，盘状结构更容易卷曲，所形成的囊泡尺寸也较小。加强了对杂化囊泡组装过程及机理的理解，为新型功能化杂化囊泡的构筑及应用提供理论指导。

参考文献

- [1] Ben-Jacob E, Cohen I, Levine H. Cooperative self-organization of microorganisms [J]. *Advances in Physics*, 2000, 49(4): 395-554.
- [2] Simons K, Ehehalt R. Cholesterol, lipid rafts, and disease [J]. *The Journal of clinical investigation*, 2002, 110(5): 597-603.
- [3] Schulz M, Olubummo A, Binder W H. Beyond the lipid-bilayer: interaction of polymers and nanoparticles with membranes [J]. *Soft Matter*, 2012, 8(18): 4849-64.
- [4] Christian D A, Tian A, Ellenbroek W G, et al. Spotted vesicles, striped micelles and Janus assemblies induced by ligand binding [J]. *Nature materials*, 2009, 8(10): 843.
- [5] Chen Q, Bae S C, Granick S. Directed self-assembly of a colloidal kagome lattice [J]. *Nature*, 2011, 469(7330): 381.
- [6] Meng F, Zhong Z. Polymersomes spanning from nano-to microscale: advanced vehicles for controlled drug delivery and robust vesicles for virus and cell mimicking [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, 2(13): 1533-9.
- [7] Fahy E, Subramaniam S, Murphy R C, et al. Update of the LIPID MAPS comprehensive classification system for lipids [J]. *Journal of lipid research*, 2009, 50(Supplement): S9-S14.
- [8] Subramaniam S, Fahy E, Gupta S, et al. Bioinformatics and systems biology of the lipidome [J]. *Chemical reviews*, 2011, 111(10): 6452-90.
- [9] Dave R H, Saengsawang W, Yu J-Z, et al. Heterotrimeric G-proteins interact directly with cytoskeletal components to modify microtubule-dependent cellular processes [J]. *Neurosignals*, 2009, 17(1): 100-8.
- [10] Benarroch E E. Lipid rafts, protein scaffolds, and neurologic disease [J]. *Neurology*, 2007, 69(16): 1635-9.
- [11] Simonsen A C. Activation of phospholipase A2 by ternary model membranes [J]. *Biophysical journal*, 2008, 94(10): 3966-75.
- [12] Bagatolli L A. To see or not to see: lateral organization of biological membranes and fluorescence microscopy [J]. *Biochimica Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes*,

2006, 1758(10): 1541-56.

[13]Mouritsen O G. Lipids, curvature, and nano - medicine [J]. European journal of lipid science and technology, 2011, 113(10): 1174-87.

[14]Subramaniam A B, Guidotti G, Manoharan V N, et al. Glycans pattern the phase behaviour of lipid membranes [J]. Nature materials, 2013, 12(2): 128.

[15]Bacia K, Schwille P, Kurzchalia T. Sterol structure determines the separation of phases and the curvature of the liquid-ordered phase in model membranes [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2005, 102(9): 3272-7.

[16]Baumgart T, Hess S T, Webb W W. Imaging coexisting fluid domains in biomembrane models coupling curvature and line tension [J]. Nature, 2003, 425(6960): 821.

[17]Schacher F, Walther A, Müller A H. Dynamic multicompartement-core micelles in aqueous media [J]. Langmuir, 2009, 25(18): 10962-9.

[18]Zhang L, Eisenberg A. Multiple morphologies of " crew-cut" aggregates of polystyrene-b-poly (acrylic acid) block copolymers [J]. Science, 1995, 268(5218): 1728-31.

[19]Walther A, Drechsler M, Müller A H. Structures of amphiphilic Janus discs in aqueous media [J]. Soft Matter, 2009, 5(2): 385-90.

[20]Jain S, Bates F S. Consequences of nonergodicity in aqueous binary PEO– PB micellar dispersions [J]. Macromolecules, 2004, 37(4): 1511-23.

[21]Cheng L, Zhang G, Zhu L, et al. Nanoscale tubular and sheetlike superstructures from hierarchical self - assembly of polymeric janus particles [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2008, 47(52): 10171-4.

[22]Cheng L, Lin X, Wang F, et al. Well-defined polymeric double helices with solvent-triggered destruction from amphiphilic hairy-like nanoparticles [J]. Macromolecules, 2013, 46(21): 8644-8.

[23]Gao X, Cui Y, Levenson R M, et al. In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots [J]. Nature biotechnology, 2004, 22(8): 969.

[24]Hu S-H, Chen S-Y, Gao X. Multifunctional nanocapsules for simultaneous encapsulation of hydrophilic and hydrophobic compounds and on-demand release [J].

- ACS nano, 2012, 6(3): 2558-65.
- [25]Rosi N L, Mirkin C A. Nanostructures in biodiagnostics [J]. Chemical reviews, 2005, 105(4): 1547-62.
- [26]Song J, Zhou J, Duan H. Self-assembled plasmonic vesicles of SERS-encoded amphiphilic gold nanoparticles for cancer cell targeting and traceable intracellular drug delivery [J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(32): 13458-69.
- [27]Rasch M R, Rossinyol E, Hueso J L, et al. Hydrophobic gold nanoparticle self-assembly with phosphatidylcholine lipid: membrane-loaded and janus vesicles [J]. Nano letters, 2010, 10(9): 3733-9.
- [28]Yang C, Li Q, Cai C, et al. Nanoparticle-Induced Ellipse-to-Vesicle Morphology Transition of Rod-Coil - Rod Triblock Copolymer Aggregates [J]. Langmuir, 2016, 32(27): 6917-27.
- [29]Hickey R J, Haynes A S, Kikkawa J M, et al. Controlling the self-assembly structure of magnetic nanoparticles and amphiphilic block-copolymers: from micelles to vesicles [J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(5): 1517-25.
- [30]陆坤权, 刘寄星. 软物质物理——物理学的新学科 [J]. 物理, 2009, 38(07): 0-.
- [31]Li W, Liu S, Deng R, et al. A simple route to improve inorganic nanoparticles loading efficiency in block copolymer micelles [J]. Macromolecules, 2013, 46(6): 2282-91.
- [32]Liu Y, Liu B, Nie Z. Concurrent self-assembly of amphiphiles into nanoarchitectures with increasing complexity [J]. Nano Today, 2015, 10(3): 278-300.
- [33]Wang X, Guerin G, Wang H, et al. Cylindrical block copolymer micelles and co-micelles of controlled length and architecture [J]. Science, 2007, 317(5838): 644-7.
- [34]Wan P, Jiang Y, Wang Y, et al. Tuning surface wettability through photocontrolled reversible molecular shuttle [J]. Chemical Communications, 2008, 44): 5710-2.
- [35]Zhao Y, Liu L, Zhao H. Surface Reconstruction by a Coassembly Approach [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(31): 10577-81.
- [36]Dong J, Wang Y, Zhang J, et al. Multiple stimuli-responsive polymeric micelles

- for controlled release [J]. *Soft Matter*, 2013, 9(2): 370-3.
- [37] Yue Q, Li J, Luo W, et al. An interface coassembly in biliquid phase: Toward core-shell magnetic mesoporous silica microspheres with tunable pore size [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(41): 13282-9.
- [38] Wang Y, Gu H. Core - Shell - Type Magnetic Mesoporous Silica Nanocomposites for Bioimaging and Therapeutic Agent Delivery [J]. *Advanced materials*, 2015, 27(3): 576-85.
- [39] Wan L, Song H, Chen X, et al. A Magnetic - Field Guided Interface Coassembly Approach to Magnetic Mesoporous Silica Nanochains for Osteoclast - Targeted Inhibition and Heterogeneous Nanocatalysis [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(25): 1707515.
- [40] de Gennes P G. Soft matter (Nobel lecture) [J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1992, 31(7): 842-5.
- [41] 刘善芹, 张毅军, 邓仁华, et al. 基于嵌段共聚物自组装制备 Janus 纳米粒子的研究进展 [J]. *科技导报*, 2016, 34(2): 27-32.
- [42] Liu S, Deng R, Li W, et al. Polymer microparticles with controllable surface textures generated through interfacial instabilities of emulsion droplets [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(8): 1692-7.
- [43] Chu F, Polzer F, Severin N, et al. Thermosensitive hollow Janus dumbbells [J]. *Colloid and Polymer Science*, 2014, 292(8): 1785-93.
- [44] Chen Y. Shaped hairy polymer nanoobjects [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(6): 2619-31.
- [45] Walther A, André X, Drechsler M, et al. Janus discs [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(19): 6187-98.
- [46] Xu J, Wang K, Li J, et al. ABC triblock copolymer particles with tunable shape and internal structure through 3D confined assembly [J]. *Macromolecules*, 2015, 48(8): 2628-36.
- [47] Dupont J, Liu G. ABC triblock copolymer hamburger-like micelles, segmented cylinders, and Janus particles [J]. *Soft Matter*, 2010, 6(15): 3654-61.
- [48] Yan J, Bae S C, Granick S. Colloidal superstructures programmed into magnetic

- Janus particles [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(5): 874-9.
- [49] Dong B, Huang Z, Chen H, et al. Chain-stiffness-induced entropy effects mediate interfacial assembly of Janus nanoparticles in block copolymers: From interfacial nanostructures to optical responses [J]. *Macromolecules*, 2015, 48(15): 5385-93.
- [50] Cole-Hamilton D J. Janus catalysts direct nanoparticle reactivity [J]. *Science*, 2010, 327(5961): 41-2.
- [51] Walther A, Müller A H. Janus particles [J]. *Soft Matter*, 2008, 4(4): 663-8.
- [52] Pawar A B, Kretzschmar I. Fabrication, assembly, and application of patchy particles [J]. *Macromolecular rapid communications*, 2010, 31(2): 150-68.
- [53] Jiang S, Chen Q, Tripathy M, et al. Janus particle synthesis and assembly [J]. *Advanced materials*, 2010, 22(10): 1060-71.
- [54] Nisisako T, Torii T, Takahashi T, et al. Synthesis of monodisperse bicolored janus particles with electrical anisotropy using a microfluidic Co - Flow system [J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(9): 1152-6.
- [55] Li Z-W, Lu Z-Y, Sun Z-Y, et al. Model, self-assembly structures, and phase diagram of soft Janus particles [J]. *Soft Matter*, 2012, 8(25): 6693-7.
- [56] Walther A, Drechsler M, Rosenfeldt S, et al. Self-assembly of Janus cylinders into hierarchical superstructures [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(13): 4720-8.
- [57] Chen Q, Whitmer J K, Jiang S, et al. Supracolloidal reaction kinetics of Janus spheres [J]. *Science*, 2011, 331(6014): 199-202.
- [58] Hu J, Zhou S, Sun Y, et al. Fabrication, properties and applications of Janus particles [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(11): 4356-78.
- [59] Lattuada M, Hatton T A. Synthesis, properties and applications of Janus nanoparticles [J]. *Nano Today*, 2011, 6(3): 286-308.
- [60] Tang C, Zhang C, Liu J, et al. Large scale synthesis of Janus submicrometer sized colloids by seeded emulsion polymerization [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(11): 5114-20.
- [61] Perro A, Reculosa S, Ravaine S, et al. Design and synthesis of Janus micro-and nanoparticles [J]. *Journal of materials chemistry*, 2005, 15(35-36): 3745-60.

- [62] Wang Y, Guo B-H, Wan X, et al. Janus-like polymer particles prepared via internal phase separation from emulsified polymer/oil droplets [J]. *Polymer*, 2009, 50(14): 3361-9.
- [63] Choi J-s, Jun Y-w, Yeon S-I, et al. Biocompatible heterostructured nanoparticles for multimodal biological detection [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(50): 15982-3.
- [64] Lin C-C, Liao C-W, Chao Y-C, et al. Fabrication and characterization of asymmetric Janus and ternary particles [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2010, 2(11): 3185-91.
- [65] Reculosa S, Poncet-Legrand C, Perro A, et al. Hybrid dissymmetrical colloidal particles [J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(13): 3338-44.
- [66] Zhang J, Wu M, Wu Q, et al. Facile Fabrication of inorganic/polymer janus microspheres by miniemulsion polymerization [J]. *Chemistry letters*, 2010, 39(3): 206-7.
- [67] Chen Y, Yang H, Zhang C, et al. Janus Cages of Bilayered Polymer–Inorganic Composites [J]. *Macromolecules*, 2013, 46(10): 4126-30.
- [68] Kim J W, Lee D, Shum H C, et al. Colloid surfactants for emulsion stabilization [J]. *Advanced materials*, 2008, 20(17): 3239-43.
- [69] Glaser N, Adams D J, Böker A, et al. Janus particles at liquid– liquid interfaces [J]. *Langmuir*, 2006, 22(12): 5227-9.
- [70] Behrend C J, Anker J N, McNaughton B H, et al. Metal-capped brownian and magnetically modulated optical nanoprobos (MOONs): micromechanics in chemical and biological microenvironments [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(29): 10408-14.
- [71] Lee Y, Garcia M A, Frey Huls N A, et al. Synthetic tuning of the catalytic properties of Au - Fe₃O₄ nanoparticles [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(7): 1271-4.
- [72] Liu Y, Li Y, He J, et al. Entropy-driven pattern formation of hybrid vesicular assemblies made from molecular and nanoparticle amphiphiles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(6): 2602-10.

- [73] Arnarez C m, Uusitalo J J, Masman M F, et al. Dry Martini, a coarse-grained force field for lipid membrane simulations with implicit solvent [J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2014, 11(1): 260-75.
- [74] Ji S, Ding J. Spontaneous formation of vesicles from mixed amphiphiles with dispersed molecular weight: Monte Carlo simulation [J]. *Langmuir*, 2006, 22(2): 553-9.
- [75] Sides S W, Kim B J, Kramer E J, et al. Hybrid particle-field simulations of polymer nanocomposites [J]. *Physical review letters*, 2006, 96(25): 250601.
- [76] Du H, Zhu J, Jiang W. Study of controllable aggregation morphology of ABA amphiphilic triblock copolymer in dilute solution by changing the solvent property [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(8): 1938-45.
- [77] Yan L-T, Popp N, Ghosh S-K, et al. Self-assembly of Janus nanoparticles in diblock copolymers [J]. *Acs Nano*, 2010, 4(2): 913-20.
- [78] Li Q, Wang L, Lin J. Co-assembly behaviour of Janus nanoparticles and amphiphilic block copolymers in dilute solution [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(35): 24135-45.
- [79] Romano F, Sciortino F. Two dimensional assembly of triblock Janus particles into crystal phases in the two bond per patch limit [J]. *Soft Matter*, 2011, 7(12): 5799-804.
- [80] Deng R, Liang F, Zhou P, et al. Janus nanodisc of diblock copolymers [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(26): 4469-72.
- [81] Ma C, Wu H, Huang Z H, et al. A Filled - Honeycomb - Structured Crystal Formed by Self - Assembly of a Janus Polyoxometalate - Silsesquioxane (POM - POSS) Co - Cluster [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(52): 15699-704.
- [82] Singh C, Ghorai P K, Horsch M A, et al. Entropy-mediated patterning of surfactant-coated nanoparticles and surfaces [J]. *Physical Review Letters*, 2007, 99(22): 226106.
- [83] Liu Z, Guo R, Xu G, et al. Entropy-mediated mechanical response of the interfacial nanoparticle patterning [J]. *Nano letters*, 2014, 14(12): 6910-6.
- [84] Marson R L, Phillips C L, Anderson J A, et al. Phase behavior and complex

crystal structures of self-assembled tethered nanoparticle telechelics [J]. *Nano letters*, 2014, 14(4): 2071-8.

[85] Dong B, Guo R, Yan L-T. Coassembly of Janus nanoparticles in asymmetric diblock copolymer scaffolds: unconventional entropy effect and role of interfacial topology [J]. *Macromolecules*, 2014, 47(13): 4369-79.

[86] Groot R D, Warren P B. Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation [J]. *The Journal of chemical physics*, 1997, 107(11): 4423-35.

[87] Espanol P, Warren P. Statistical mechanics of dissipative particle dynamics [J]. *EPL (Europhysics Letters)*, 1995, 30(4): 191.

[88] Rekvig L, Kranenburg M, Vreede J, et al. Investigation of surfactant efficiency using dissipative particle dynamics [J]. *Langmuir*, 2003, 19(20): 8195-205.

[89] Arai N, Yasuoka K, Zeng X C. Self-assembly of janus oligomers into onion-like vesicles with layer-by-layer water discharging capability: A minimalist model [J]. *ACS nano*, 2016, 10(8): 8026-37.

[90] Plimpton S, Crozier P, Thompson A. LAMMPS-large-scale atomic/molecular massively parallel simulator [J]. *Sandia National Laboratories*, 2007, 18(43).

[91] Humphrey W, Dalke A, Schulten K. VMD: visual molecular dynamics [J]. *Journal of molecular graphics*, 1996, 14(1): 33-8.

[92] Kim B J, Bang J, Hawker C J, et al. Creating surfactant nanoparticles for block copolymer composites through surface chemistry [J]. *Langmuir*, 2007, 23(25): 12693-703.

[93] Hong L, Cacciuto A, Luijten E, et al. Clusters of amphiphilic colloidal spheres [J]. *Langmuir*, 2008, 24(3): 621-5.

[94] Song D-P, Lin Y, Gai Y, et al. Controlled supramolecular self-assembly of large nanoparticles in amphiphilic brush block copolymers [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(11): 3771-4.

[95] Orlishausen M, Butzhammer L, Schlotbohm D, et al. Particle accumulation and depletion in a microfluidic Marangoni flow [J]. *Soft matter*, 2017, 13(39): 7053-60.

[96] Chemin M, Brun P-M, Lecommandoux S, et al. Hybrid polymer/lipid vesicles:

fine control of the lipid and polymer distribution in the binary membrane [J]. *Soft Matter*, 2012, 8(10): 2867-74.

[97]Zhu J, Zhang S, Zhang K, et al. Disk-cylinder and disk-sphere nanoparticles via a block copolymer blend solution construction [J]. *Nature communications*, 2013, 4(2297).

[98]Kirillova A, Marschelke C, Synytska A. Hybrid Janus particles: challenges and opportunities for the design of active functional interfaces and surfaces [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2019, 11(10): 9643-71.

[99]Eslami H, Khanjari N, Müller-Plathe F. Self-assembly mechanisms of triblock Janus particles [J]. *Journal of chemical theory and computation*, 2018, 15(2): 1345-54.

[100]Mao X. Entropic effects in the self-assembly of open lattices from patchy particles [J]. *Physical Review E*, 2013, 87(6): 062319.

[101]Gröschel A H, Walther A, Löbbling T I, et al. Guided hierarchical co-assembly of soft patchy nanoparticles [J]. *Nature*, 2013, 503(7475): 247.

[102]Al-Jamal W T, Kostarelos K. Liposomes: from a clinically established drug delivery system to a nanoparticle platform for theranostic nanomedicine [J]. *Accounts of chemical research*, 2011, 44(10): 1094-104.

[103]Torchilin V P. Recent advances with liposomes as pharmaceutical carriers [J]. *Nature reviews Drug discovery*, 2005, 4(2): 145.

[104]Al-Jamal W T, Al-Jamal K T, Tian B, et al. Lipid- quantum dot bilayer vesicles enhance tumor cell uptake and retention in vitro and in vivo [J]. *Acs Nano*, 2008, 2(3): 408-18.

[105]Jia H Z, Chen W H, Wang X, et al. Virus - Surface - Mimicking Surface Clustering of AuNPs onto DNA - Entrapped Polymeric Nanoparticle for Enhanced Cellular Internalization and Nanocluster - Induced NIR Photothermal Therapy [J]. *Advanced Science*, 2015, 2(12): 1500108.

[106] Shi K, Fang Y, Gao S, et al. Inorganic kernel-Supported asymmetric hybrid vesicles for targeting delivery of STAT3-decoy oligonucleotides to overcome anti-HER2 therapeutic resistance of BT474R [J]. *Journal of controlled release*, 2018, 279(53-68).

- [107] Amstad E, Kohlbrecher J, Müller E, et al. Triggered release from liposomes through magnetic actuation of iron oxide nanoparticle containing membranes [J]. *Nano letters*, 2011, 11(4): 1664-70.
- [108] Markvoort A J, Pieterse K, Steijaert M, et al. The Bilayer– Vesicle Transition Is Entropy Driven [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(47): 22649-54.
- [109] Rideau E, Dimova R, Schwille P, et al. Liposomes and polymersomes: A comparative review towards cell mimicking [J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(23): 8572-610.
- [110] Stachowiak J C, Schmid E M, Ryan C J, et al. Membrane bending by protein–protein crowding [J]. *Nature cell biology*, 2012, 14(9): 944.
- [111] Reynwar B J, Illya G, Harmandaris V A, et al. Aggregation and vesiculation of membrane proteins by curvature-mediated interactions [J]. *Nature*, 2007, 447(7143): 461.

攻读硕士学位期间取得的学术成果

[1] Jiawei Li, Junfeng Wang, **Qiang Yao**, Kai Yu, Youguo Yan, Jun Zhang. Manipulating Hybrid Nanostructures by the Cooperative Assembly of Amphiphilic Oligomers and Triblock Janus Nanoparticles [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(4): 3369-3375.

[2] Jiawei Li, Junfeng Wang, **Qiang Yao**, Kai Yu, Youguo Yan, Jun Zhang. Cooperative Assembly of Janus Particles and Amphiphilic Oligomers: The Role of Janus Balance[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(15): 7221-7228.

[3] Jiawei Li, Junfeng Wang, **Qiang Yao**, Yan Zhang, Youguo Yan and Jun Zhang. The biphasic effect of ABA triblock copolymers on the self-assembly of surfactants: insight from dissipative particle dynamics[J]. *Molecular Systems Design & Engineering*, 2019, 4(4): 921-928.

[4] Junfeng Wang, Jiawei Li, **Qiang Yao**, Xiaoli Sun, Youguo Yan, Jun Zhang. One-pot production of porous assemblies by PISA of star architecture copolymers: a simulation study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(15): 10069-10076.

[5] Junfeng Wang, Jiawei Li, Muhan Wang, **Qiang Yao**, Youguo Yan, Jun Zhang. Composite Nanotube Ring Structures Formed by Two-Step Self-Assembly for Drug Loading/Release[J]. *Langmuir*, 2019, 35(8): 3108-3115.

致谢

流年似水，佳期如梦。蓦然回首间，三年的硕士生活已渐入尾声。回想在中国石油大学的七年时光，心中感慨万千，却清楚地记得初入石大时的新奇与懵懂。这一路走来，有过成功的喜悦，也有失败的黯然神伤，有春风化雨的老师在学业上传道授业解惑，也有志同道合的好友朝夕相伴。

师恩难忘，难忘师恩，这里我要特别感谢我的导师张军教授。生活中，张老师如沐春风、平易近人的人格魅力对我影响深远，科研中，张老师渊博的知识、严谨的科研态度让我产生深深的敬意。三年时光里的每一次的促膝长谈，让我感受到张老师不仅仅是学业上的良师，更是我生活中敬重的长辈，教会我许多为人处事的道理。每当我遇到困难迷茫的时候，张老师总是鼓励我，开导我，让我完成了人生中重要的蜕变。借此机会，再次谨向老师致以我深深地谢意。

感谢燕友果老师、李振老师、李嘉伟师兄、王俊峰师兄在我从论文选题的方法，结构框架的梳理，到内容的充实和完善科研方面给予我的指导和帮助。感谢课题组的王攀师兄、李文师兄、王慕涵师兄、房体明师兄、张英男师兄在我的科研学习道路上的大力协助和在生活上的照顾与陪伴。感谢课题组师弟师妹的陪伴与成长，祝大家前程似锦。感谢材料多尺度模拟课题组这个平台，为我提供良好的科研学习环境，让我感受到家的温暖，衷心祝愿课题组的明天越来越好。

感谢我的同学和朋友，几年来的朝夕相伴、同窗之谊，永生难忘。

感谢我的家人，没有你们，就没有我的今天，你们的支持和鼓励永远是我前进的最大动力。

最后要感谢我的母校，七年时光时光转瞬即逝，石大永远是我的最坚实的后盾。群鸿飞四海，旧忆留故园，海阔凭鱼跃，天高任鸟飞，让我带着“惟真惟实”的石大精神，勇敢的启航。