

中图分类号：O648

单位代码：10425

学 号：S12090963



中國石油大學

硕士学位论文

China University of Petroleum Master Degree Thesis

基于碳管阵列空间限制作用的
表面活性剂自组装形貌调控与设计

Tuning and Designing the Self-Assembly of Surfactants

by the Confinement of Carbon Nanotube Arrays

学科专业：材料科学与工程

研究方向：材料多尺度模拟与分子设计

作者姓名：李 振

指导教师：张 军 教授

二〇一五年五月

**Tuning and Designing the Self-Assembly of Surfactants
by the Confinement of Carbon Nanotube Arrays**

A Thesis Submitted for the Degree of Master

Candidate: Li Zhen

Supervisor: Prof. Zhang Jun

College of Science

China University of Petroleum (East China)

关于学位论文的独创性声明

本人郑重声明：所提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过的研究成果，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：_____ 日期： 年 月 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。

保密学位论文在解密后的使用授权同上。

学位论文作者签名：_____ 日期： 年 月 日

指导教师签名：_____ 日期： 年 月 日

摘要

表面活性剂分子在水溶液中会发生自组装现象，自发组装成排列有序、形貌丰富的结构，如胶束、液晶相、囊泡等。不同形貌的自组装结构具有不同的性质，也就具有不同的应用价值。因此，定向调控表面活性剂的自组装行为，以获得目标自组装结构，是人们长期以来不懈的追求。然而，目前的自组装研究仍处在比较初级的阶段，机理认识薄弱、调控能力有限、组装形貌简单。基于此现状，本论文采用粗粒化分子动力学模拟的方法，借助碳纳米管的空间限制作用，对表面活性剂自组装形貌的调控与设计进行了探索性的研究。

通过对受限空间与非受限空间中自组装形貌的对比分析，我们归纳出了受限空间中表面活性剂自组装行为的“相态不变规则”，即非受限空间中自组装相态的基本特征不会被空间限制作用所改变。在 50 wt %浓度下，通过改变受限空间的尺寸和形状，我们得到了棒状胶束、双螺旋结构、六角束、“钻头”结构，这些结构均维持着非受限空间中蠕虫状胶束的基本特征，为蠕虫状胶束的变体。在 70 wt %浓度下，受限空间的自组装结构维持着非受限空间中层状相的基本特征，为层状相的变体。

在对层状相的调控中，我们发现了“逐层自组装现象”，即在受限空间内部，表面活性剂双分子层由外到内、逐层组装成完整结构的过程。在“逐层自组装现象”的启发下，我们发展了调控自组装的方法，对层状相的变体进行了调控和设计，得到了多形性的自组装纳米管和纳米卷。

在本论文中，我们发展了自组装的理论，首次提出了“相态不变规则”和“逐层自组装现象”，深化了对自组装的认识，使自组装调控变得有章可循；并且，我们获得了大量新颖的表面活性剂自组装结构，有望在纳米材料的制备中发挥重要作用；此外，本论文发展了自组装定向调控与设计的方法，可为该领域的后续研究提供参考。

关键词：自组装，表面活性剂，受限空间，碳纳米管，分子动力学模拟

Tuning and Designing the Self-Assembly of Surfactants by the Confinement of Carbon Nanotube Arrays

Li Zhen (Materials Science and Engineering)

Directed by Prof. Zhang Jun

Abstract

Surfactants can self-assemble into well-ordered structures such as micelle, liquid crystal phase and vesicle. The property of self-assembled systems varies because of their difference in morphology, thus leading to extensive applications. Recently, tuning the self-assembly of surfactants, to obtain targeted morphology, has attracted great interests. However, the study of self-assembly is still in its infancy. This issue is still challenging because that our understanding on self-assembly is sparse, that our capability on tuning self-assembly is limited, and that the self-assembly morphology we got is simple. Obviously, insights into the self-assembly of surfactants are urgently needed. In this work, with the coarse-grained molecular dynamics approach, we carried out investigations on tuning and designing the self-assembly of surfactants by the confinement of carbon nanotube arrays.

By studying self-assembled morphology with and without confinement, we found that the characteristic of the self-assembled structures cannot be changed by the confinement. At 50 wt %, surfactants self-assembled into rod, double helix, hexagonal phase, and “drill bit” with varying size and shape of confining space. These self-assembled structures maintain the characteristic of worm-like micelle, we call them the variants of worm-like micelle. Likewise, under confinement, the self-assembled structures of surfactants at 70 wt % maintain the characteristic of what we obtain with no confinement, the lamellar phase.

The formation of lamellar phase variant under confinement was demonstrated to be an unfamiliar “successive self-assembly process”, that the bilayer fragments merge into complete structures one by one, from outside to inside. Inspired by the “successive self-assembly process”, we developed strategies to tune the self-assembly of lamellar phase variants, and we obtained polymorphic bilayer nano-tubes and nano-scrolls.

In summary, we gave insights into the self-assembly of surfactants under confinement, which could benefit the development of self-assembly theories. We obtained series of novel

self-assembled structures that is expected to facilitate the preparation of nano-materials. Furthermore, the strategies developed in this work to tune the self-assembly of surfactants could provide clues for further studies on tuning and designing self-assembly.

Key words: Self-Assembly, Surfactant, Confinement, Carbon Nanotube, Molecular Dynamics Simulation

目 录

| | |
|-------------------------------|----|
| 第一章 引言 | 1 |
| 1.1 自组装概述 | 2 |
| 1.1.1 自组装的概念 | 2 |
| 1.1.2 组装基元 | 2 |
| 1.1.3 组装体的形貌及应用 | 2 |
| 1.2 自组装形貌调控 | 3 |
| 1.2.1 浓度调控 | 4 |
| 1.2.2 组装基元拓扑结构调控 | 4 |
| 1.2.3 溶剂环境调控 | 5 |
| 1.2.4 外场作用调控 | 5 |
| 1.3 受限空间中的自组装 | 6 |
| 1.3.1 嵌段共聚物的微相分离 | 6 |
| 1.3.2 表面活性剂的胶束化 | 6 |
| 1.3.3 纳米颗粒的自组装 | 7 |
| 1.3.4 研究现状分析 | 7 |
| 1.4 自组装的分子动力学模拟研究 | 7 |
| 1.4.1 分子动力学模拟简介 | 7 |
| 1.4.2 分子动力学模拟在自组装研究中的应用 | 8 |
| 1.5 本论文选题目的及意义 | 10 |
| 第二章 研究方法与方案 | 11 |
| 2.1 粗粒化分子动力学模拟 | 11 |
| 2.1.1 基本原理 | 11 |
| 2.1.2 粗粒化力场 | 12 |
| 2.2 研究方案 | 13 |
| 2.2.1 研究对象及粗粒化模型 | 13 |
| 2.2.2 模拟参数设置 | 15 |
| 2.2.3 研究思路 | 15 |
| 第三章 非受限空间中的自组装 | 17 |

| | |
|----------------------------------|-----------|
| 3.1 初始模型..... | 17 |
| 3.2 自组装形貌..... | 18 |
| 3.3 分析与讨论..... | 20 |
| 3.4 本章小结..... | 20 |
| 第四章 六角形碳管阵列受限空间中的自组装..... | 22 |
| 4.1 初始模型..... | 22 |
| 4.2 自组装形貌..... | 23 |
| 4.3 分析与讨论..... | 25 |
| 4.3.1 自组装形貌成因分析..... | 25 |
| 4.3.2 相态不变规则..... | 30 |
| 4.3.3 相态不变规则的应用及验证..... | 31 |
| 4.4 本章小结..... | 33 |
| 第五章 自组装纳米结构设计——层状相变体..... | 35 |
| 5.1 自组装层状相变体..... | 35 |
| 5.2 层状相的管状变体..... | 36 |
| 5.2.1 管状变体的层数控制..... | 36 |
| 5.2.2 逐层自组装现象..... | 37 |
| 5.2.3 管状变体的多形性..... | 39 |
| 5.3 层状相的卷状变体..... | 41 |
| 5.3.1 卷状变体的设计构想..... | 41 |
| 5.3.2 卷状变体的形成..... | 42 |
| 5.3.3 卷状变体的多形性..... | 44 |
| 5.3.4 卷状变体的延伸..... | 45 |
| 5.4 本章小结..... | 46 |
| 结 论..... | 47 |
| 参考文献..... | 49 |
| 附 录..... | 56 |
| 攻读硕士学位期间取得的学术成果..... | 60 |
| 致 谢..... | 61 |

第一章 引言

在过去的一百多年里，化学工作者们通过化学反应的方式，合成了无数这个世界上本不存在的物质，如农作物生长所需的化肥、生活中的各种塑料制品、工业生产中的各种添加剂等等，极大地推进了人类社会的发展。这些基于化学反应制备出来的新物质，是通过打破分子内部的强共价键结构并生成新的共价键实现的。操控强共价键的断裂与生成，进而合成新型化合物，是过去很长一段时间化学家所研究的主要内容。

但是，世间万物并非只由共价键连接而成，分子之间的弱相互作用（如氢键、范德华力）同样极为重要，甚至比共价键更加普遍。水分子通过氢键作用形成雪花，磷脂分子规则排列形成双分子层细胞膜，表面活性剂分子聚集形成胶束，两条脱氧核糖核苷酸聚合链相互缠绕形成 DNA 双螺旋结构……共价键连接起分子基元，分子基元通过分子间弱相互作用搭建起丰富多彩的大千世界。生命体中更是如此，我们完整的身体结构并不是一个单独的完全由共价键连接的分子，而是通过弱相互作用形成的许多分子的集合，分子形成细胞，进而细胞形成组织，组织形成器官。

随着生物、材料研究的深入，分子间弱相互作用逐渐得到科学家的广泛关注。人们开始向大自然学习，通过操控分子间弱相互作用，使分子或其他微小基元组装成有序的、复杂的、具有特定功能的结构或材料，进而广泛应用于人类生产和生活。基于此，一门涉及物理、化学、生物、材料等多学科交叉的前沿学科诞生并迅速成为国际科学研究的热点，被称作“自组装”。所谓自组装，是指微小基元（如分子、聚合物、胶体、纳米颗粒等）通过分子间弱相互作用，在没有人的干预下，自发组装形成有序、有特定功能的结构的过程。通过自组装的研究，一方面，人们试图揭示大自然形成的奥秘，探索物质形成和存在的机制；另一方面，利用自组装研究成果，调控基元的组装，得到我们想要的特定的结构或材料。

正如 Bartosz A. Grzybowski 所说，自组装是一个“懒惰的科学家的终极梦想”，只需要把一些微小基元混合起来，它们就可以通过特有的分子间弱相互作用，自发地组装成人们需要的结构^[1]。2005 年，Science 期刊创刊 125 周年，在一期特刊上刊登了“人们未来 25 年亟待解决的 125 个科学问题”。其中有 25 个“最重大的科学问题”，自组装（题为《How Far Can We Push Chemical Self-Assembly》）^[2]赫然在列。由此可见，自组装已经得到科学界普遍关注，具有重大的研究价值。研究分子或物质的自组装机理，对自组装行为进行调控和设计，已经成为材料研发、生物工程等领域绕不开的话题。

1.1 自组装概述

1.1.1 自组装的概念

自组装是指表面活性剂、纳米颗粒、聚合物等基元，通过分子间的弱相互作用（如范德华力、氢键、疏水作用）、熵效应等的驱动，自发组装成结构有序、具有特殊功能与应用价值的组合体的过程^[3]。由此可见，自组装有三个显著的特点：其一，组装体结构有序；其二，分子间的弱相互作用在自组装过程中起主导作用；其三，自组装过程是自发进行的过程，凭借的是基元之间特有的相互作用力，而不需要人工干预。

1.1.2 组装基元

具有自组装功能的体系有很多，如上文提及的表面活性剂、纳米颗粒、嵌段共聚物^[4-7]。众多自组装体系中的一个典型代表是“两亲性物质”，也就是说，自组装分子或基元的不同部分具有不同的性质，对溶剂或环境具有选择性，从而引导分子或基元的有序排列。表面活性剂是两亲物质的代表，由亲水、疏水两部分构成。当表面活性剂处在水溶液中，其疏水部分与水直接接触会导致体系能量较高。因此，表面活性剂疏水部分体现出一种“逃离”水环境的趋势。当表面活性剂浓度比较低时，表面活性剂分子倾向于吸附于水气界面，疏水基团朝向空气，亲水基团朝向水环境；当表面活性剂浓度较高（高于临界胶束浓度）时，表面活性剂分子会在水溶液内部自发聚集，疏水基团朝向内侧聚在一起，亲水基团朝向外侧与水接触。这种现象被称为表面活性剂的胶束化，是一种典型的自组装行为，驱动力是疏水作用^[8]。除此之外，常见的两亲性物质还有“双面神”纳米颗粒^[9, 10]、嵌段共聚物^[11]。这些两亲性的结构都会受到溶剂的选择性，从而形成有序的组装体。除了两亲性物质，还有其他的体系具有自组装功能，如通过氢键作用自组装的 DNA 分子^[12]、通过 π - π 共轭自组装的芳香族化合物^[13]等等。

1.1.3 组装体的形貌及应用

通过分子间弱相互作用，组装基元发生自组装，形成高度有序的组装体。这些组装体的形貌非常丰富，以表面活性剂的胶束化为例（图 1-1），当表面活性剂溶液的浓度较低时，形成的自组装结构多为球状胶团；随着浓度的升高，会出现棒状胶束、蠕虫状胶束、六角束、层状液晶相、反胶束等结构。除此之外，改变分子结构等其他因素，还会出现囊泡、海绵相等其他自组装结构。

众所周知，材料的结构决定其性能，自组装体系亦是如此。不同形貌的组装体具有

不同的性质，也就具有不同的应用价值。如球状的胶团和囊泡具有较好的包覆性能和流动性，可被用作药物载体，对药物进行保护和缓释^[14-16]；蠕虫状的胶束结构具有很高的粘弹性，可以在油田开发中作为地层的压裂液^[17, 18]；六角束由于其形状的高度有序性，可以作为模板用来制备纳米棒阵列和多孔分子筛^[19-21]等等。由此可见，自组装形貌的多样性是自组装现象得到广泛关注和应用的根本原因。

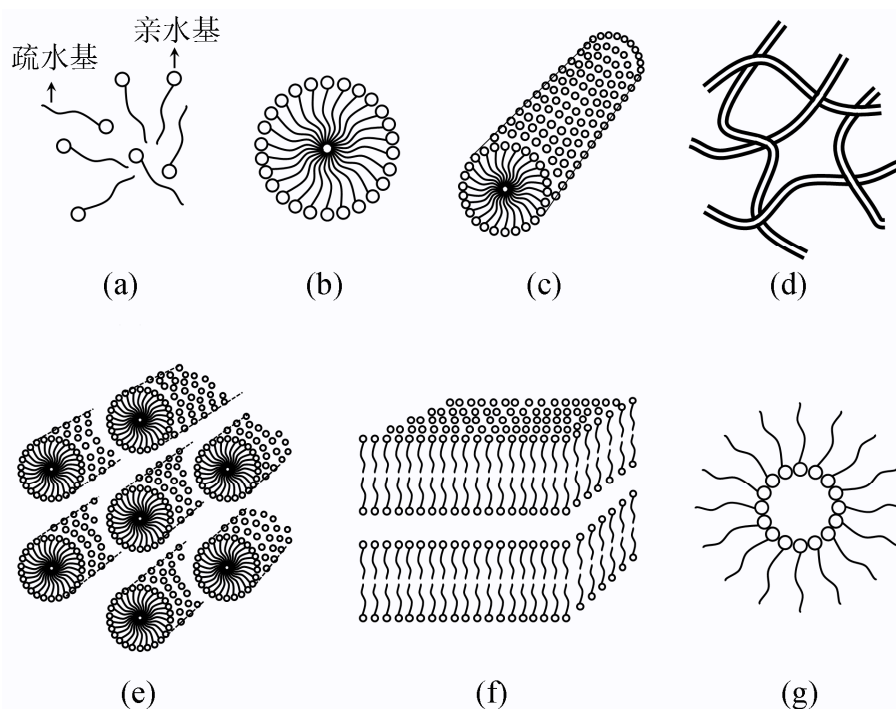


图 1-1 常见的表面活性剂自组装结构

(a) 游离分子；(b) 球状胶束；(c) 棒状胶束；(d) 蠕虫状胶束；(e) 六角束；(f) 层状相；(g) 反胶束

Fig1-1 Self-assembly structures of surfactants

(a) dispersed molecules; (b) spherical micelle; (c) rod-like micelle; (d) worm-like micelle; (e) hexagonal phase; (f) lamellar phase; (g) reversed micelle

1.2 自组装形貌调控

从上文可知，组装体的形貌直接决定其最终的应用价值。因此，将自组装体系应用于某一领域的前提是得到特定形貌的组装体。正因如此，如何调控自组装行为以得到特定的目标结构，如何采用有效的手段调控出新颖的自组装结构，是自组装研究中的关键问题。在已有研究中，人们发现许多因素对自组装形貌可以产生影响，而这些因素也就成为了人们调控自组装形貌的手段。总结起来，常见的调控自组装形貌的手段有浓度调控、组装基元拓扑结构调控、溶剂环境调控、外场作用等^[1, 22, 23]。

1.2.1 浓度调控

浓度是影响自组装形貌的最基本的因素，溶液中组装基元浓度发生变化直接导致自组装形貌的转变。对于浓度调控，最典型的例子还是上文所述的表面活性剂的胶束化。随着表面活性剂溶液浓度的增加，会出现球状胶束、棒状胶束、六角束、层状相、反胶束等典型结构。值得说明的是，这些结构不一定全都会出现，比如说六角束的分布范围很窄，只有特定结构的表面活性剂才会在特定的浓度范围内组装成六角束。

1.2.2 组装基元拓扑结构调控

组装基元拓扑结构是一个范畴非常广的因素，对于表面活性剂来说，可以是亲/疏水链的长度，可以是同分异构体；对于嵌段共聚物来说，可以是各嵌段比例，可以是聚合物分子形态（有直链性、支链型、星型等）；对于纳米颗粒来说，拓扑结构就更显而易见了，各种形状的纳米颗粒都存在，如球形、椭球形、多面体、棒状、圆饼状等等。所有这些因素都已经证明对自组装形貌具有直接的影响。Xibing He 等人^[22]研究了十二烷基苯磺酸钠同分异构体的自组装形貌，发现并非所有的异构体能自组装形成六角束，这种结果是由分子形态的不同导致的。Wei-Dong He 等人^[24]通过引发剂控制嵌段共聚物亲水链的生长，并观察不同生长阶段分子的自组装行为，研究发现随着亲水链的生长，可以得到球状胶束、蠕虫状胶束、囊泡、复合囊泡等一系列的结构。Sharon Glotzer 等人^[10, 25]对纳米颗粒的自组装进行了深入的研究，发现纳米颗粒的形状对自组装形貌具有显著的影响。Zhan-Wei Li 等人^[26]对双面神纳米颗粒的自组装行为进行了研究，通过改变亲/疏水部分的比例，得到了团簇、棒、双层膜、螺旋等不同形貌的自组装结构。

除此之外，组装基元拓扑结构对自组装形貌的影响在环境响应型自组装体系中也得到了充分体现。一些具有环境响应特性的化学基团，随着外界环境的改变，会表现出分子构象上的转变。将这些环境响应基团引入到自组装基元中，那么自组装基元就具有了环境响应特性，在不同的环境中呈现出不同的拓扑结构，进而形成不同形貌的组装体^[27-30]。这种自组装体系具有环境响应的特性，在不同的环境中表现出不同的自组装形貌，进而表现出不同的宏观性质。接下来，以偶氮苯基团为例进行说明。偶氮苯基团具有光致顺反异构特性，在紫外光照射下呈现顺式结构，在可见光照射下呈现反式结构，如图 1-2 所示。将偶氮苯基团引入到两亲性分子中，就得到了具有光响应特性的两亲分子。Shuhua Peng 等人^[31]制备了含偶氮苯基团的两亲分子，同一个体系在紫外光下自组装形成球状胶束，在可见光下自组装形成六角束或层状结构，这种自组装结构的差异在宏观

上表现为流体粘度的差异（三个数量级）。类似的研究还有很多，如利用含偶氮苯表面活性剂实现球状胶束和蠕虫状胶束之间的光响应转变，同样在流体粘度上表现出极大的差异^[32, 33]。

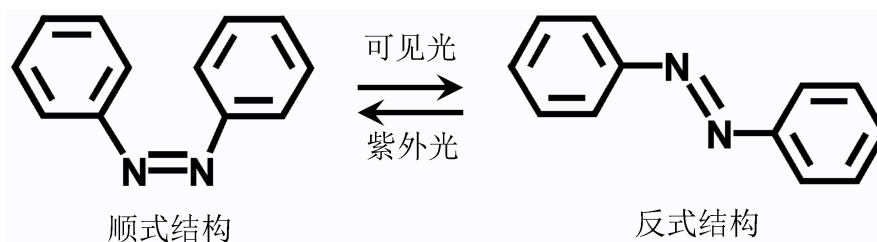


图 1-2 偶氮苯基团的光致异构转变

Fig1-2 The photo-induce isomerization of azobenzene moiety

1.2.3 溶剂环境调控

溶剂环境包括溶剂中的盐离子、溶剂温度、pH 值等，对这些因素进行调控，会对一些特定分子的自组装形貌产生影响^[34-36]。这主要是利用分子的环境敏感性，比如温度会影响氢键的强度，进而影响含氧亲水基团的亲水性，从而导致自组装结构发生转变；再比如 pH 值会影响某些亲水基团的质子化作用，进而改变其亲水性，从而导致自组装结构发生转变。

1.2.4 外场作用调控

在外加电场、磁场、剪切流场等作用下，自组装体系往往会受到外场的诱导，导致一些特殊自组装形貌的出现。Morkved 等人^[37]发现在二嵌段共聚物的两端施加电场，会诱导形成沿电场方向的层状结构。Thurn-Albrectht 等人^[38]施加电场诱导二嵌段共聚物形成沿电场方向的有序的六角束结构，然后把六角微相去除，剩下六角状排列的圆柱形模子，最后通过电沉积在模子中形成规则的纳米线。Athanasios 等人^[39]综述了剪切作用下嵌段共聚物的形貌转变，通过对不同体系沿不同方向施加剪切力，可以得到规则的层状、棒状、球状自组装结构。

总之，调控自组装形貌的方法有很多，除以上介绍外，还有其他一些方法，比如人们发现聚合物、表面活性剂等可以在碳纳米管表面组装缠绕^[40-43]，形成螺旋状的碳管基复合纳米结构。尽管有如此多的形貌调控方法，人们对自组装形貌调控的研究仍处在摸索阶段，系统地调控自组装形貌的方法或原则尚未形成，形貌更加复杂、有序的组装体仍有待发现。

1.3 受限空间中的自组装

上文所述的各种自组装形貌的调控，基本上都是针对于纯液相中的自组装，也就是说组装基元所处空间不受限制。在自组装研究中，人们发现，当组装基元处于孔道、狭缝等受限空间中，它们的自组装行为会受到几何约束、器壁选择性、受限导致的熵损失等作用，从而形成体相中难以获得的新奇的自组装结构^[44, 45]。受限空间中的自组装结构极大地丰富了自组装形貌，是一种非常有发展前景的调控自组装形貌的手段，在过去十多年里得到了众多关注。

1.3.1 嵌段共聚物的微相分离

在受限空间中的自组装这一领域，研究最多的是嵌段共聚物的微相分离。所谓微相分离，是指由于嵌段共聚物中各种嵌段的不相容性，在熔融状态下，不同嵌段相互分离的现象^[46]。通过微相分离，同种嵌段聚在一起，不同嵌段形成性质不同的分离相。随着嵌段长度比、相容性等的改变，在不受空间限制下，可以形成球状、棒状、层状、海绵状等分离相形貌^[46]。如果将熔融的嵌段共聚物置于受限空间中，可以得到大量的异于寻常的相形貌，例如 Kyusoon Shin 等人^[47]将聚苯乙烯-聚丁二烯二嵌段共聚物置于多孔氧化铝孔道中，得到了年轮状的同心圆柱结构。Baohui Li 和 An-Chang Shi 等人采用模拟退火的方法，对受限空间中嵌段共聚物的微相分离做了大量的研究^[45, 48-52]，通过调控受限空间的维度（一维、二维、三维）、器壁对各嵌段的选择性、受限空间的形状，得到了大量新颖的相形貌，如各种形式的双螺旋、单螺旋、螺线管，这些复杂结构逐渐被实验所证实。Hiroshi Yabu 等人^[44]对三维空间中嵌段共聚物的自组装研究工作进行了综述，包含多种复杂的纳米颗粒形貌。除此之外，将纳米颗粒和嵌段共聚物混合，纳米颗粒会有选择性地某一相中富集，从而形成规则的纳米颗粒组装体。Jian-Hua Huang 和 Xue-Zhong Li^[53]采用耗散粒子动力学模拟的方法研究了嵌段共聚物和纳米颗粒的共混体在圆柱形管状空间内的自组装，发现纳米颗粒能够形成双螺旋和单螺旋结构。

1.3.2 表面活性剂的胶束化

表面活性剂在水溶液中的胶束化行为，同样会受到空间限制作用的影响，从而表现出不同于纯液相中的自组装形貌。Dirk Mütter 等人分别采用实验和模拟的方法^[54, 55]，研究了表面活性剂在二氧化硅孔道中的自组装行为，发现调节孔道的亲疏水性对表面活性剂的胶束化行为有显著的影响。Noriyoshi Arai 等人^[56]采用碳纳米管作为受限空间，将

表面活性剂溶液置于碳纳米管内部，得到了表面活性剂的双螺旋胶束结构。

1.3.3 纳米颗粒的自组装

类似地，纳米颗粒的自组装形貌也会受到空间限制作用的影响。Noriyoshi Arai 等人^[57]模拟了碳纳米管内部两亲性纳米颗粒的自组装行为，通过调整碳纳米管的亲疏水性和半径，得到了多种多样的自组装结构并绘制了相图。Ruijing Liang 等人^[58]采用阳极氧化铝的圆柱形纳米孔道作为受限空间，将聚苯乙烯修饰的金纳米颗粒置于其中，通过调节孔道的尺寸、聚苯乙烯的分子量，得到了一系列的自组装形貌，如纳米线、之字形堆积、六角形堆积、纳米颗粒膜等。

1.3.4 研究现状分析

过去十多年来，受限空间中的自组装行为得到了众多关注，同时积累起了一定数量的研究成果。总结起来，该领域研究现状如下：

(1) 空间限制作用已经被证实是一种非常有价值的调控自组装形貌的手段。当组装基元处在受限空间中，可以自组装形成大量新奇的、体相中难以获得的自组装结构。这些自组装结构尤其促进了纳米科学的发展。

(2) 该领域绝大多数研究集中在熔融嵌段共聚物的微相分离上，相关研究已比较成熟。对于溶液中的自组装（如表面活性剂的胶束化），研究相对较少。

(3) 对于受限空间中的自组装机理研究仍比较缺乏，尤其对于溶液中的自组装现象（如异常的胶束化现象），需要进一步深入研究。

1.4 自组装的分子动力学模拟研究

1.4.1 分子动力学模拟简介

自组装是分子级别的行为，通过自组装形成的有序结构非常微观，处于纳米量级。并且，自组装依靠的是分子间的弱相互作用，研究自组装机理就必须从分子层次出发，分析分子之间力的作用，观察微观分子排布结构。而这些对于实验手段是一个巨大的挑战，实验上难以捕捉组装体分子层次的信息。此外，自组装的过程、自组装的形貌演变和转化也是自组装研究中极为重要的信息，但是目前的实验手段难以时刻捕捉自组装行为的动态过程，这都成为了自组装研究中的障碍。

分子动力学模拟是一种基于热力学和统计力学理论，计算分子体系动力学行为的一种模拟技术。该技术采用势函数（称为“力场”）描述粒子间的相互作用，模拟体系中

每个粒子的运动过程，根据统计物理规律计算出系统的微观量（速度、坐标）和宏观量（温度、压力等）。由此可见，分子动力学模拟可以描述某一体系中分子的动力学行为及体系状态，非常适合于研究分子的自组装行为。此外，结合可视化工具，可以直观地观察体系中所有分子的结构状态，并追踪体系演变的轨迹，从而弥补实验手段的缺陷。正因如此，分子动力学模拟已经成为自组装研究中一种必不可少的，在自组装机理研究中占据重要地位的研究手段^[59, 60]，得到了广泛的应用。

需要说明的是，在自组装行为的分子动力学模拟研究中，通常对分子模型采用“粗粒化”的方法。所谓粗粒化，是将全原子模型中相邻几个原子的团簇看做一个整体，称为“珠子”；模拟中将珠子作为质点进行计算，珠子是模拟的最小单元。为了描述自组装体系中珠子之间的相互作用，人们发展了一些针对于粗粒化模型的力场，例如 Martini 力场^[61]和 Shinoda 力场^[62]。

1.4.2 分子动力学模拟在自组装研究中的应用

关于纯液相中的自组装行为，以表面活性剂的胶束化为典型代表，采用分子动力学模拟的方法开展了大量的工作，对于深入理解自组装机理提供了有力的支持。Maria Velinova 等人^[63]研究了十二烷基-5-聚氧乙烯醚在水溶液中的胶束化行为，模拟发现，随着浓度的增大，胶束由球状向棒状转变，并对胶束的分子层次的结构信息进行了详细描述。Ashish V. Sangwai 等人^[64]研究了氯化钠和水杨酸钠对十六烷基三甲基氯化铵的胶束化行为的影响，研究发现水杨酸钠可以导致球状胶束向棒状胶束转变。Xindong Guo 等人^[14]对球状胶束的载药能力进行了模拟研究，发现表面活性剂疏水链段的长度、药物分子结构、表面活性剂浓度等对胶束的载药能力及稳定性都有显著的影响。Ruohai Guo 等人^[65]通过改变纳米颗粒的结构，得到了不同形貌的自组装结构。Cong Guo 等人^[66]对缩氨酸的自组装行为进行了模拟研究，通过调节分子的浓度，得到了纳米管、囊泡、双分子层等一系列自组装结构。Shiyang Ma 等人^[36]研究了嵌段共聚物自组装形成囊泡的行为，通过改变嵌段的长度可以对囊泡的膜厚度及内腔大小进行调控，从而对药物载体的研究提供指导。Xiaoyan Zheng 等人^[67]基于偶氮苯-环糊精主客体相互作用，模拟了含偶氮苯两亲分子在可见光和紫外光照射下的光响应自组装与解组装行为，对环境响应自组装的模拟研究进行了探索。Zhen Li 等人^[68]对一种含偶氮苯两亲分子的自组装行为进行了模拟研究，通过对紫外光下形成的组装体微观结构进行细致分析，发现胶束内部并不是传统理解的疏水内核，作者通过模拟的方法对该结构的形成机理进行了深入研究，扩展了

人们对两亲分子胶束化的认识。

除了溶液中两亲分子自身的组装行为，两亲分子在碳材料（主要为石墨烯和碳纳米管）表面的吸附组装现象也得到了大量的关注，这类研究对于石墨烯/碳管基复合纳米材料的制备具有重要的指导意义。Dan Wu 和 Xiaoning Yang^[69]对脂肪醇聚氧乙烯醚类非离子表面活性剂在石墨烯表面的吸附组装现象进行了模拟研究，发现表面活性剂分子的浓度、分子链长、石墨烯片的尺寸对自组装形貌都有影响。类似地，Alberto Striolo 等人^[70]对十二烷基硫酸钠在石墨烯表面的吸附组装行为进行了模拟研究。表面活性剂在碳纳米管表面的吸附可以增加碳管在水中的溶解性，防止碳管团聚。Zhijun Xu 等人^[71]模拟研究了十二烷基硫酸钠在碳纳米管表面的吸附组装，并计算了两根碳管随间距变化的自由能曲线，以此评价表面活性剂的屏蔽效果。Hwankyu Lee 和 Hyungsu Kim^[41]模拟研究了磷脂分子在碳纳米管表面的自组装行为，研究发现不同结构的磷脂分子在碳纳米管表面组装形成不同的结构，如螺旋状、柱状、孤岛状等。Manaswee Suttipong 等人^[72]研究了十二烷基苯磺酸钠的同分异构体在碳管表面的吸附组装，证明分子结构对自组装行为有显著的影响；他们还研究了十二烷基硫酸盐阴离子表面活性剂在碳管表面的吸附组装^[73]，对比考察了铯离子与钠离子对组装形貌的影响。

对于受限空间中的自组装行为，目前大多数的研究都是采用计算机模拟的方法。上文已提到，目前对受限空间中自组装的研究主要集中在嵌段共聚物的微相分离上，而对于微相分离，主要采用的是模拟退火方法。Noriyoshi Arai 等人采用耗散粒子动力学模拟的方法，分别对表面活性剂^[56]和纳米颗粒^[57]在碳纳米管受限空间中的自组装行为进行了研究，通过调控碳管的亲疏水性，得到了一系列新颖的自组装形貌。

上述文献是部分代表性的研究报道，而非全部。分子动力学模拟已经成为了自组装研究中必不可少的一种手段，总结起来，其研究现状如下：

(1) 分子动力学模拟十分适合自组装体系的研究，并且与实验相比，拥有独特的优势。在自组装研究中，利用分子动力学模拟技术，一方面，可以揭示自组装行为的微观机理；另一方面，可以对自组装形貌进行预测。

(2) 对于纯液相环境中自组装行为的研究，分子动力学模拟技术应用十分普遍。而对于受限空间中的自组装行为，分子动力学模拟技术应用较少。

(3) 受限作用已经被证明是一种非常有前景的调控自组装形貌的手段，但是目前，受限作用在表面活性剂溶液的自组装中应用较少。采用分子动力学模拟的方法，研究表面活性剂分子在受限空间中的自组装行为，应当得到人们更多的关注。

1.5 本论文选题目的及意义

通过本章的论述，对于表面活性剂分子的自组装行为，可以总结为：（1）表面活性剂组装体的形貌决定其应用价值，研究表面活性剂自组装机理、探索自组装形貌调控的途径意义重大；（2）与传统的自组装形貌调控手段相比，空间受限作用展现出特有的潜力，有望调控出大量有序的、复杂的、新奇的自组装形貌；（3）空间受限作用在嵌段共聚物微相分离研究中得到了广泛的应用，但是在表面活性剂的自组装中研究较少；（4）分子动力学模拟已经成为一种研究自组装现象的有效手段，具有诸多优势，得到了广泛应用。因此，采用分子动力学模拟技术，研究表面活性剂在受限空间中的自组装行为，寻找定向调控自组装形貌的有效途径意义重大。

在本论文的研究中，我们用碳纳米管阵列搭建受限空间，采用粗粒化分子动力学模拟的方法，研究了正庚烷-3-聚氧乙烯醚（一种非离子表面活性剂）在受限空间中的自组装行为。通过调控碳管阵列的形状和尺寸、表面活性剂的浓度，研究表面活性剂自组装形貌的变化。

通过研究，我们预期实现两个目标：首先，对比受限空间与非受限空间中表面活性剂分子自组装形貌的区别，分析受限空间中表面活性剂自组装的规律或机理；然后，利用受限空间中的自组装规律，总结调控自组装的方法，对表面活性剂的自组装形貌进行定向调控和设计。

本工作的开展具有非常重要的意义。其一，该工作对于自组装形貌定向调控和设计的后续研究具有重要的指导和借鉴意义；其二，通过调控得到的形貌新颖的自组装结构在纳米材料的制备等领域具有重要的应用价值；其三，本工作中对自组装机理的深入研究，可以加深人们对自组装现象的理解，促进自组装研究的深入和发展。

第二章 研究方法 with 方案

从第一章介绍可知，分子动力学模拟在自组装研究中具有独特的优势。因此，本论文的研究采用分子动力学模拟技术展开。自组装体系的时间和空间尺度相对较大，为了提高模拟运算的效率，在分子动力学模拟中，采用了粗粒化的方法，即所谓的“粗粒化分子动力学模拟”。

2.1 粗粒化分子动力学模拟

在经典的分子动力学模拟中，将原子视为相互作用势的质点，原子是模型的最小单元。通过对原子质点之间施加多种形式的相互作用势，使模拟体系中每一原子获得势能，从而发生动力学行为。在模拟运算中，计算机的运算量随着体系中原子数目的增加而增大，采用分子动力学模拟技术研究的体系在时间和空间尺度上必须控制在可接受的范围内。两亲分子的自组装行为涉及到的分子数目较多，体系时间和空间尺度甚至处于介观范畴。描述两亲分子的自组装行为，需要构建较大尺度的模型，进行较长时间的模拟，这种尺度是经典的分子动力学模拟所难以接受的。为处理这一问题，在模拟研究中，人们通常采用“粗粒化”的办法。

2.1.1 基本原理

所谓“粗粒化”，是指在全原子模型的基础上，将一些相邻的原子或分子基团视为整体，作为质点处理，我们称这些基团为“珠子”。通过粗粒化，分子被描述成了由珠子相连的“珠子串”，每一珠子代表特定的原子基团。如此一来，模型中的质点数目大大地缩小，模型被极大地简化，从而提高了运算效率。

在运算原理上，粗粒化分子动力学模拟与经典的全原子分子动力学模拟相一致，珠子的运动遵循经典的牛顿力学定律。假设体系中某一珠子为 i ，依照经典力学，其所受到的力为其所处势能的梯度，如式 2-1。

$$\vec{F}_i = -\nabla_i U = -(\vec{i} \frac{\partial}{\partial x_i} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y_i} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z_i})U \quad (2-1)$$

由牛顿第二定律，可以得到珠子 i 的加速度，如式 2-2。

$$\vec{a}_i = \frac{\vec{F}_i}{m_i} \quad (2-2)$$

将牛顿运动方程式（式 2-3）对时间积分，便可得到时间间隔 t 后珠子 i 的速度（式 2-4）和坐标（式 2-5）信息。这里的时间间隔 t 就是我们在模拟中设置的时间步长（time step）。

$$\frac{d^2}{dt^2} \vec{r}_i = \frac{d}{dt} \vec{v}_i = \vec{a}_i \quad (2-3)$$

$$\vec{v}_i = \vec{v}_i^0 + \vec{a}_i t \quad (2-4)$$

$$\vec{r}_i = \vec{r}_i^0 + \vec{v}_i^0 t + \frac{1}{2} \vec{a}_i t^2 \quad (2-5)$$

对模拟体系中所有的珠子进行上述运算，我们便可以得到整个体系中所有珠子在一个步长 t 之后的速度和坐标信息。对这一过程进行循环运算，便可得到一段时间后系统中珠子的微观运动状态（速度、坐标）。通过统计物理学规律，对速度和坐标信息进行计算，可得到温度、压强等宏观量。这一过程就是粗粒化分子动力学模拟最核心的运算原理。

2.1.2 粗粒化力场

由粗粒化分子动力学模拟的原理可知，要实现整个模拟过程，需要初始参数，包括初始速度、初始坐标以及势能函数。其中，初始坐标信息包含在初始模型中；初始速度由计算机按照麦克斯韦-玻尔兹曼分布随机赋予，体系遵循统计热力学规律。除此之外，为了进行粗粒化分子动力学模拟，我们还需要描述珠子间相互作用的势能函数。将势能函数以数学形式表示出来，就是所谓的“力场”。

珠子之间的相互作用需要多种势能项共同描述，如键伸缩势、键角弯曲势、分子间相互作用势、库仑势等等。各种势能项可以用不同的数学函数进行表示，被称为势函数，如描述分子间相互作用的 Lennard-Jones 势。力场便是各种势函数项的叠加，势函数中的参量便是所谓的“力场参数”。获得完备的描述体系中所有珠子类型之间相互作用的力场参数，是进行粗粒化分子动力学模拟的前提。

上文已介绍，珠子是指某一原子基团的整体，包含多个原子。那么珠子之间的相互作用，也就是基团之间相互作用的整体呈现。对全原子结构进行粗粒化，划分珠子的方式可以有很多种，比如我们可以将三个碳原子相连的烷烃基团划为一个珠子，我们同样可以将四个碳原子相连的烷烃基团划为一个珠子。也就是说，珠子所代表的物理含义是研究人员根据具体情况所人为定义的。显而易见，对于不同的粗粒化方式，描述珠子之间相互作用的力场参数是不同的。因此，为确定某一模拟体系的力场参数，首先要确

定粗粒化模型，也就是确定模型中所涉及到的珠子类型的物理含义。

综上所述，描述珠子之间相互作用的粗粒化力场在粗粒化分子动力学模拟中起着关键的作用，其直接决定模拟结果的可靠性。力场是进行分子动力学模拟的前提。粗粒化力场包含三个要素：珠子类型及含义、势能函数表达式、势能参数。为了使用粗粒化分子动力学模拟这一技术，在过去的十多年里，世界各地的科学家开发了许多粗粒化力场，Shinoda 力场^[62]和 Martini 力场^[61]是其中的典型代表。

Shinoda 力场^[62]是由 Wataru Shinoda 等人开发的针对脂肪醇聚氧乙烯醚非离子表面活性剂水溶液的力场。该力场定义了 7 种珠子，分别表示脂肪醇聚氧乙烯醚各部分的分子片段以及水分子。采用这七种珠子可以构建任意直链型脂肪醇聚氧乙烯醚水溶液的粗粒化模型，并进行模拟研究。Shinoda 力场中各种珠子所代表的原子基团是唯一确定的，珠子之间相互作用的力场参数是通过拟合一些宏观性质得到的。因此，Shinoda 力场具有较高的精确度。但同时，该力场针对的是特定的几种原子片段，必然具有普适性较差的缺点。

Martini 力场^[61]是由 Siewert J. Marrink 等人开发的。与 Shinoda 力场不同，Martini 力场中的珠子并不唯一代表某一种特定的原子基团。Martini 力场定义了四大类珠子，分别为极性 (polar-P)、非极性 (apolar-C)、无极性 (nonpolar-N)、带电 (charged-Q)。根据珠子间相互作用的强弱，这四大类珠子又被细分为 18 种。18 种珠子两两之间的非键相互作用按吸引力和排斥力的强弱划分为 10 个层次，每一层次拥有特定的力场参数。Martini 力场的特点是珠子类型不代表特定的原子基团，力场参数代表的是相互作用强弱的层次。即便是不同的原子基团，只要其性质类似，即可用同一种珠子来表示。因此，Martini 力场具有较好的普适性。但同时，这种普适性是以牺牲一定的模拟精度为代价的，针对特定的研究对象，有时需要对力场参数进行修正。

总体来说，粗粒化力场的开发仍处在发展阶段。针对具体的研究对象，世界各地的科学家开发了许多的粗粒化力场，Shinoda 力场和 Martini 力场是其中的典型代表。由于粗粒化分子动力学模拟这种手段的需求，力场开发工作仍在持续进行。在众多的研究中，尤其是在自组装研究中，Shinoda 力场和 Martini 力场被广泛应用，得到了人们的普遍认可^[60, 74]，这也为本工作的开展创造了成熟的条件。

2.2 研究方案

2.2.1 研究对象及粗粒化模型

第一章中已介绍，本工作立足于研究表面活性剂水溶液在受限空间中的自组装行为。考虑到力场开发的复杂性，我们并没有进行力场开发的工作，而直接采用了 Shinoda 力场，以脂肪醇聚氧乙烯醚作为表面活性剂的代表。Shinoda 力场中定义了 7 种珠子类型，如表 2-1 所示，我们即采用这 7 种珠子构建粗粒化模型。其中，受限空间由碳纳米管阵列搭建。具体的表面活性剂分子是正庚烷-3-聚氧乙烯醚，简称 C_7E_3 ；搭建碳纳米管阵列使用的是 CNT (30, 0)。

表 2-1 Shinoda 力场中的珠子类型及含义

Table2-1 The bead type list of Shinoda force field

| 珠子名称 | 全原子基团 |
|------|------------------|
| W | $(H_2O)_3$ |
| CT | $CH_3CH_2CH_2-$ |
| CM | $-CH_2CH_2CH_2-$ |
| CT2 | CH_3CH_2- |
| EOT | CH_3-O-CH_2- |
| EO | $-CH_2-O-CH_2-$ |
| OA | $HOCH_2-$ |

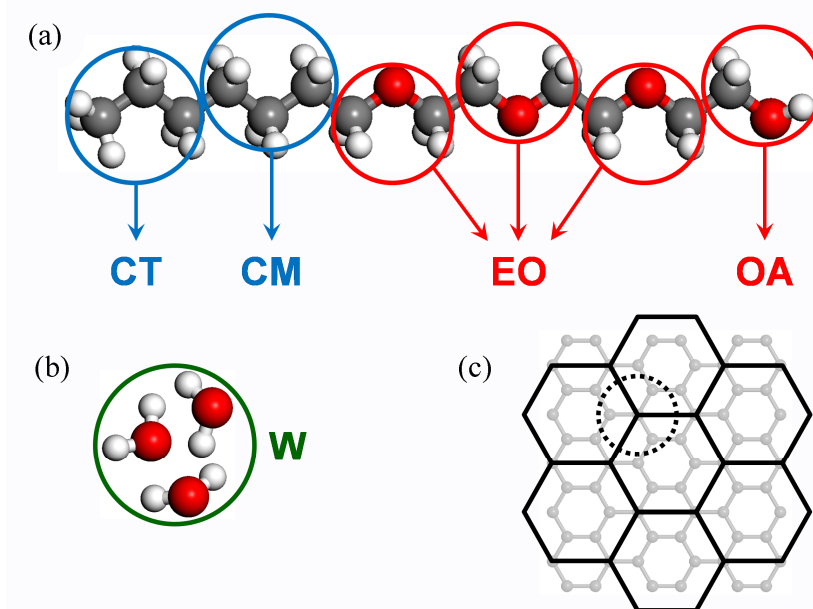


图 2-1 研究对象的粗粒化

(a) 表面活性剂 C_7E_3 ; (b) 水分子; (c) 碳纳米管

Fig2-1 The coarse-grain mapping of the components

(a) C_7E_3 ; (b) water molecules; (c) carbon nanotube

表面活性剂 $C_{7}E_{3}$ 、水分子以及碳纳米管(30,0)的粗粒化模型如图 2-1 所示，表面活性剂 $C_{7}E_{3}$ 为 CT-CM-EO-EO-EO-OA 粗粒化珠子结构；三个水分子粗粒化为一个 W 珠子；四个碳原子粗粒化为一个珠子，由于碳纳米管的疏水性，我们将 CT 的力场参数赋予给碳纳米管珠子。

2.2.2 模拟参数设置

本研究是使用 Materials Studio 软件实现，粗粒化模型的构建采用 Mesostructure 模块，分子动力学模拟采用 Mesocite 模块。所有的模拟采用 NVT 系综，使用 NHL 控温方法^[75]将温度控制在 298 K。范德华相互作用的截断半径为 12.5 Å。模拟中时间步长设置为 10 fs，每个模型模拟总时间为 30 ns（即运算 3000000 步），保证模型达到平衡态。初始模型中，表面活性剂与水随机混合。在模型盒子的三个方向上，均施加周期性边界条件。为了维持受限空间的几何结构，碳纳米管中所有珠子的坐标均被固定。

图 2-2 给出了一个初始模型的示意图，碳纳米管在表面活性剂水溶液中平行排列，绿色部分表示水珠子，蓝色部分表示表面活性剂的疏水基团，红色部分表示表面活性剂的亲水基团，碳纳米管用灰色显示。本文所用到的所有模型的具体参数（包括盒子尺寸、碳管阵列的拓扑结构参数等）已在附录中详细给出。

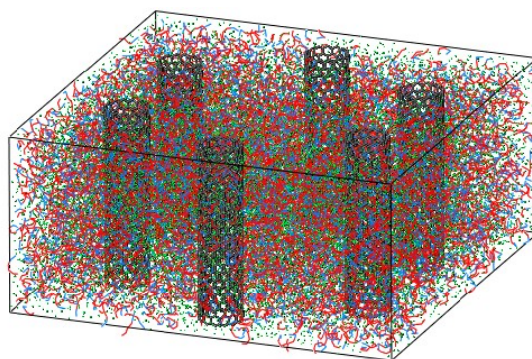


图 2-2 表面活性剂在碳管阵列受限空间中自组装初始模型示意图

Fig2-2 The initial model for studying the self-assembly of surfactants under confinement

2.2.3 研究思路

我们的目的是研究表面活性剂分子在受限空间中的自组装行为，为了体现出其特殊性，与非受限空间中（没有碳纳米管）的自组装结构进行对比是必要的。此外，在碳纳米管阵列受限空间中，表面活性剂分子会自组装成何种结构是无法预知的，因此，必然有一个试验模拟阶段。对试验模拟的结果进行分析，理应得出一些受限空间中自组装的规律或机理。更进一步，依据这些规律或机理，我们可以更加有章可循地对自组装结构

进行定向调控和设计。

根据以上分析，我们的研究思路可分为三部分：

首先，研究非受限空间中表面活性剂的自组装行为，改变表面活性剂的浓度，观察自组装结构特点，以备后续对比分析；

然后，构建碳纳米管阵列受限空间，模拟表面活性剂分子在受限空间内的自组装结构，对比其与非受限空间中自组装结构的异同，深入分析，揭示受限空间中自组装的规律及机理；

最后，利用上一步的研究成果，通过调控受限空间的几何结构，对表面活性剂自组装形貌进行定向调控与设计。

以上“三步走”研究思路流程如图 2-3 所示，本研究即依照此思路展开，分别对应本论文第三、四、五三章内容。

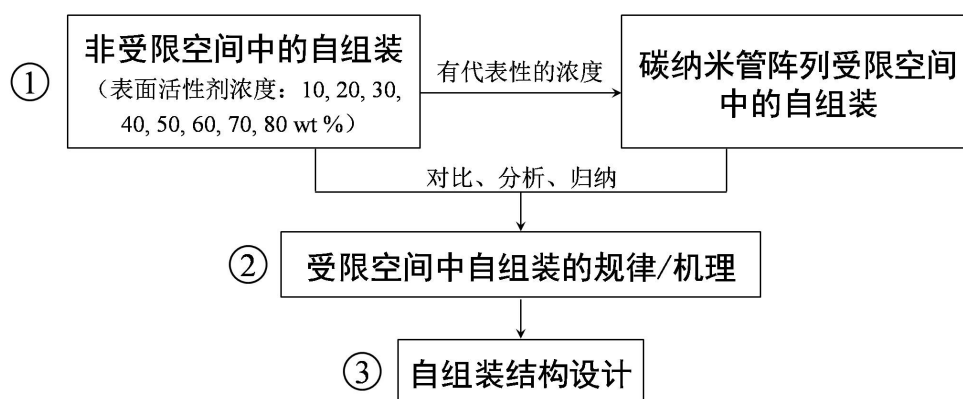


图 2-3 本论文研究思路流程图

Fig2-3 The research program of this thesis

第三章 非受限空间中的自组装

为了体现空间限制作用对自组装行为的影响，必须与非受限空间中的自组装行为进行对比。因此，我们首先开展了本章的内容。所谓的非受限空间，意思是表面活性剂分子的运动不受固体的约束，整个体系为纯液相。目前已有的关于表面活性剂自组装行为的研究，大部分属于此类。在实验研究中，表面活性剂溶液被置于容器中。容器的尺度处于宏观尺度，对于溶液内部的表面活性剂分子来说，其所处环境可视为纯液相，容器器壁、界面对溶液内部表面活性剂分子自组装行为的影响可忽略不计。在分子动力学模拟中，模型直接构建为纯液相的表面活性剂水溶液，由于周期性边界条件，可将模型视为无限大的液相体系。

对于这种非受限空间中的自组装行为，在实验和模拟上均已得到了大量的研究。众多研究表明，表面活性剂溶液的浓度、pH 值、温度、盐离子等因素对表面活性剂分子的自组装行为均有明显的影响。随着各种因素的改变，人们从实验和模拟上均观察到了许多形貌各异的自组装结构，如球状胶束、棒状胶束、层状相、蠕虫状胶束、囊泡等。对于非离子表面活性剂，pH 值、盐离子等对其自组装行为的影响较小。在这里，我们只选择了浓度这一影响因素，模拟研究了不同浓度的 $C_{7}E_{3}$ 溶液在非受限空间中的自组装行为。

3.1 初始模型

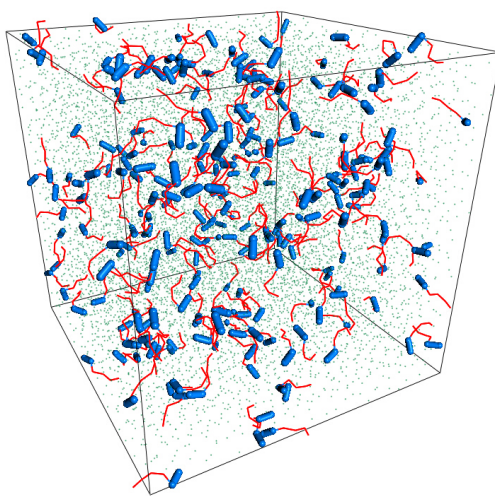


图 3-1 非受限空间中表面活性剂自组装初始模型

Fig3-1 The initial model for the self-assembly of surfactants with no confinement

在本章中，我们模拟研究了浓度对表面活性剂自组装形貌的影响，所构建模型的立方体盒子尺寸为 $100 \times 100 \times 100 \text{ \AA}^3$ ，表面活性剂水溶液中表面活性剂分子的质量百分比分别为 10 wt %、20 wt %、30 wt %、40 wt %、50 wt %、60 wt %、70 wt %、80 wt %，初始模型中表面活性剂在水中随机分散。整个模型为纯液相环境，不包含碳纳米管，所有的珠子坐标均未被固定，分子可自由运动，表示此模型中表面活性剂分子的自组装行为未受到空间限制。图 3-1 以 10 wt % 的体系为例展示了初始模型，绿色珠子代表水，蓝色珠子和红色珠子分别代表表面活性剂的疏水基团和亲水基团。

3.2 自组装形貌

各浓度的模型分别模拟 30 ns，得到稳定的自组装结构，其形貌如图 3-2 所示。其中，为了提高显示的清晰度，水珠子被隐藏，蓝色部分代表表面活性剂疏水尾链，红色部分代表表面活性剂亲水头基。

浓度为 10 wt % 时，表面活性剂分子自组装形成球状胶束。这一浓度下形成的球状胶束尺寸较小，并且水中有少量游离的表面活性剂分子存在。

浓度为 20 wt % 时，表面活性剂自组装体仍维持球状胶束的结构，但与 10 wt % 体系相比，球状胶束尺寸明显增大。

浓度升为 30 wt % 和 40 wt %，自组装结构开始发生形貌转变。明显可以看出，部分球状胶束发生了融合，形成了细长的蠕虫状胶束结构。与此同时，伴随着蠕虫状胶束的形成，仍有少量球状胶束的存在。

当表面活性剂溶液的浓度为 50 wt % 时，体系中所有的表面活性剂分子均聚集成蠕虫状胶束结构，此时不再有球状胶束的存在，并且蠕虫状胶束较长，相互错综交织在一起，形成复杂的网状。

浓度继续升高，当浓度为 60 wt %，蠕虫状胶束相互之间融合在一起，此时已经难以分辨出蠕虫状胶束，整体表现为多孔的双连续相结构。

浓度为 70 wt % 时，表面活性剂分子自组装形成了高度有序的层状相结构。从图 3-2(g) 中可以看出，表面活性剂分子聚集成多层相互平行的平板状。每一片层均保持表面活性剂双分子层结构，蓝色的疏水尾链相对聚集在一起，红色的亲水基团朝向平板外侧，覆盖在平板的两面。平板之间的间隙中填满了水珠子，在图中没有显示。

随着表面活性剂分子浓度的进一步升高，自组装结构无法维持在层状相。当浓度达到 80 wt % 时，各层之间相互粘连，形成海绵状。

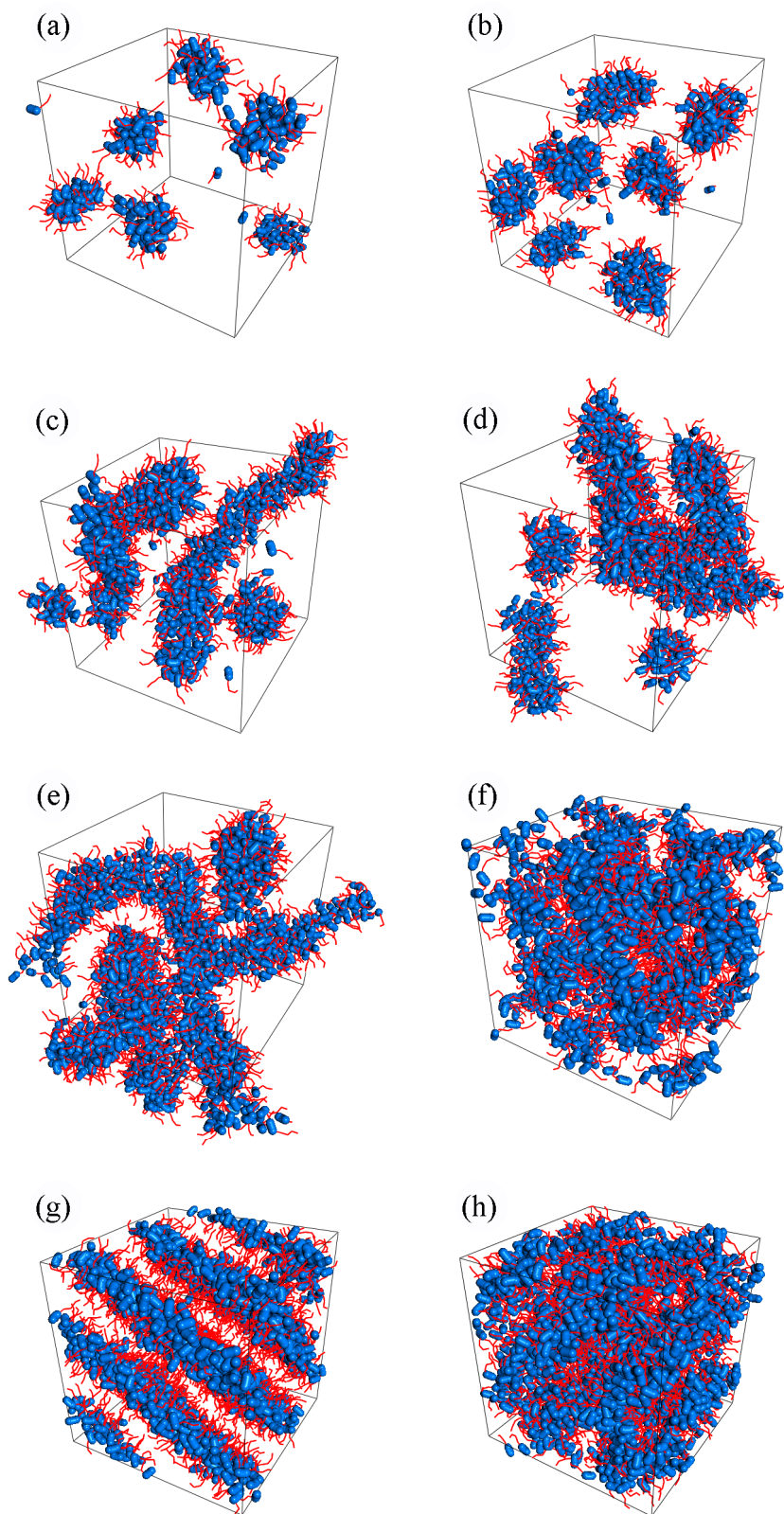


图 3-2 不同浓度表面活性剂分子的自组装形貌

Fig3-2 The self-assembly morphology of surfactants with varying the concentration

(a) 10 %; (b) 20 %; (c) 30 %; (d) 40 %; (e) 50 %; (f) 60 %; (g) 70 %; (h) 80 %

3.3 分析与讨论

从图 3-2 所示的平衡构型可知，浓度较小时，形成的是球状胶束结构。随浓度增大，球状胶束结构向蠕虫状转变。浓度继续增大到一定值，出现层状相。表面活性剂 $C_{7}E_3$ 分子在非受限空间中的自组装形貌主要有这三种：球状胶束、蠕虫状胶束、层状相。在我们选取的八个浓度考察点中，球状胶束对应的体系浓度为 10 wt % 和 20 wt %，蠕虫状胶束对应的浓度为 50 wt %，层状相对应的浓度为 70 wt %。除这些浓度外，其他浓度点可视为中间相或过渡相，30 wt % 和 40 wt % 的体系中形成的自组装结构是球状胶束和蠕虫状胶束的混合，是球状胶束和蠕虫状胶束的中间相；60 wt % 的体系为蠕虫状胶束与层状相的中间相；80 wt % 的体系为层状相向反胶束相的过渡。图 3-3 展示了随浓度增大， $C_{7}E_3$ 分子自组形貌的演变。

这三种自组装结构均为典型的表面活性剂自组装结构（如图 1-1），图 3-3 所示的表面活性剂自组装形貌随浓度的演变规律与通常理解相吻合，这也验证了本工作所采用的模拟方法和力场的可靠性。这三种典型自组装形貌可为后续受限空间中的自组装研究提供对比参照。

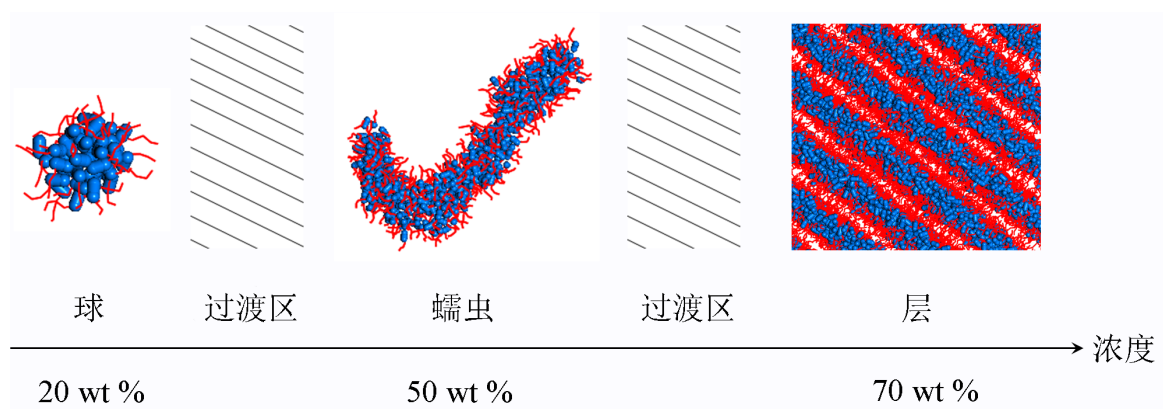


图 3-3 自组装形貌随浓度的演变

Fig3-3 The morphology transition of surfactants with increasing the concentration

3.4 本章小结

本章研究开展的目的是了解非受限空间中表面活性剂 $C_{7}E_3$ 的自组装形貌，进而为受限空间中的自组装行为提供对比分析的对象。该内容为第二章第 2.2.3 节中所介绍的本论文研究思路的第一步。

对于 $C_{7}E_3$ 这种表面活性剂分子，通过模拟，我们筛选出了三种典型的自组装结构，

分别为球状胶束、蠕虫状胶束和层状相，其对应的表面活性剂溶液的浓度分别为 20 wt %、50 wt %和 70 wt %。在接下来的研究中，我们将以这三个浓度点构建模型，研究受限空间中的自组装行为，进而与这三种典型结构进行对比，分析它们之间的区别与联系，探索空间限制作用对表面活性剂自组装行为的影响。

第四章 六角形碳管阵列受限空间中的自组装

在上一章中，我们了解到，非受限空间中的表面活性剂 C_{70} 分子可自组装形成三种典型的结构：球状胶束、蠕虫状胶束、层状相，对应的体系中表面活性剂分子的浓度分别为 20 wt %、50 wt %和 70 wt %。众多的研究表明受限空间中的自组装行为与体相相比往往表现出极大的不同。那么，在受限空间中，相同的浓度下，我们是否会得到不同的自组装结构呢？如果可以，原因是什么呢？这背后的原因能不能为人们所了解并加以利用呢？带着这些疑问，我们开展了本章的探索。

前面几章已经介绍，在本工作中，受限空间是由碳纳米管阵列产生的。随着碳材料研究的发展，目前人们可以很好地调控碳纳米管的生长，比如碳纳米管生长的方向以及在基底上生长的图案，这些技术可以为我们的模型提供依据。如果采用碳管阵列的空间限制作用去调控表面活性剂的自组装行为，可能的影响因素主要有三个：碳管阵列排列形状、碳管间距、表面活性剂浓度。其中，表面活性剂浓度是必然要考察的，考察的浓度点即为 20 wt %、50 wt %和 70 wt %。除此之外，如果同时考察碳管阵列排列形状和碳管间距两个因素，工作量非常庞大，难以操作，因此必须选择其一，而保持另一因素恒定。考虑到碳管阵列排列形状这一因素的可比性较差，我们选择了调控碳管间距这一因素，而维持碳管阵列的形状。

在本章中，我们选用了六角形碳管阵列，通过调控碳管间距，观察 20 wt %、50 wt %和 70 wt %三个浓度点表面活性剂自组装形貌的变化。与非受限空间中的自组装形貌进行对比，分析碳管阵列对表面活性剂自组装行为的影响规律，进而探索定向调控表面活性剂自组装行为的方法。

4.1 初始模型

关于模型的构建方法，我们已经第二章进行了介绍。图 4-1 从不同的角度展示了本章所构建的初始模型。碳纳米管平行排列插入在表面活性剂溶液中，组成正六边形，每个碳管占据一个顶角。相邻两个碳管的间距定义为参数 d ，用来标度受限空间尺寸的大小，也可以说是空间限制性的强弱。为维持受限空间的几何形状，碳纳米管被完全固定，模拟过程中其坐标不会发生任何变化。碳纳米管长度为 100 Å，即盒子 z 方向的边长为 100 Å。盒子 x 方向和 y 方向边长一样，并随 d 值的变化而变化。盒子的三个方向上均施加周期性边界条件，所以碳管被视为无限长，沿 z 方向无限延伸。表面活性剂溶液的

浓度分别为 20 wt %、50 wt %和 70 wt %，图 4-1 中绿色代表水，蓝色和红色分别代表表面活性剂的疏水基团和亲水基团，碳纳米管用灰色显示。更加具体的模型参数详见附件。

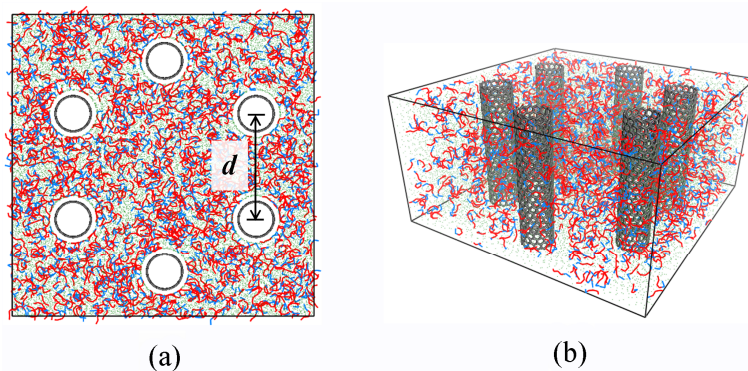


图 4-1 碳管阵列受限空间中自组装初始模型

(a) 平面俯视图；(b) 立体侧视图

Fig4-1 The initial model for the self-assembly of surfactants under confinement

(a) the top view; (b) the lateral view

4.2 自组装形貌

我们对参数 d 设置了 4 个值，分别为 55、70、80、95 Å。浓度有 3 个值，分别为 20 wt %、50 wt %、70 wt %。对参数 d 和浓度进行正交模拟，总共 $4 \times 3 = 12$ 个模型。进行 30 ns 模拟之后得到稳定的表面活性剂自组装结构，如图 4-2 所示。图 4-2 中给出了 12 个模型的最终形貌，每个模型均用上下两个小图展示，上图为模型沿碳管轴向的平面俯视图，下图为六角形碳管阵列内部自组装结构的侧视图。表面活性剂分子的疏水和亲水基团分别显示为蓝色和红色，碳纳米管显示为灰色，水分子被隐藏以方便观察自组装形貌。

首先，从图 4-2 中很容易观察到，所有的模型中，碳纳米管表面均吸附了表面活性剂分子，蓝色的疏水基团吸附在碳纳米管表面，这是由碳纳米管的疏水性导致的。

从上一章中我们得知，当浓度为 20 wt %时，在非受限空间中，表面活性剂分子自组装形成球状胶束结构。从图 4-2 中我们观察到同样在 20 wt %浓度下，六角形碳管阵列受限空间中的表面活性剂分子仍然自组装成球状胶束结构。随着尺寸的增大，参与自组装的表面活性剂分子的数目增多，球状胶束的数目也随之逐渐增多。胶束的尺寸有大有小，空间限制作用对表面活性剂的自组装形貌并没有表现出特别的影响。

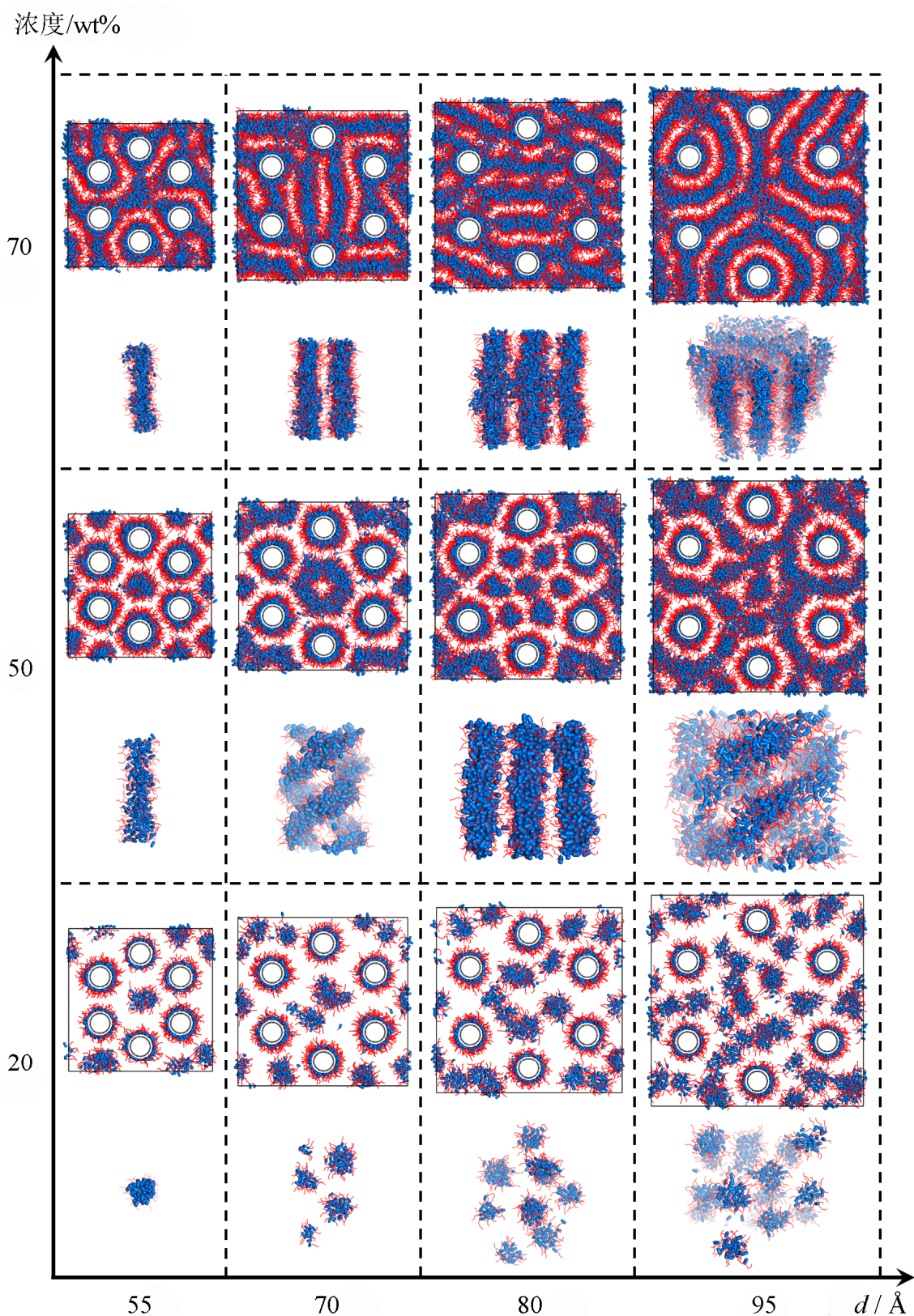


图 4-2 六角形碳管阵列受限空间中的自组装形貌

Fig4-2 The self-assembly morphology of surfactants under the confinement of hexagonal carbon nanotube arrays

浓度为 50 wt % 时，受限空间中的自组装形貌与非受限空间相比展现出了显著的差异，出现了非常有意思的自组装结构。结合俯视图与侧视图，可以发现，当 d 值为 55 Å 时，碳管阵列内部的表面活性剂分子自组装成了单个棒状胶束；当 d 值为 70 Å 时，形成了双螺旋结构；当 d 值为 80 Å 时，出现了七个并排的棒状胶束，中心一个被其余六个环绕，呈六角束排列；当 d 值为 95 Å 时，表面活性剂自组装形貌与非受限空间中的基本一致，均为错综交织的蠕虫状胶束结构。需要说明的是，在这里我们所关注的是六角形碳管阵列内部的自组装结构。其外部形成的均为一些分散的蠕虫状胶束结构，由于周期性边界条件，受限空间拓扑结构不统一，我们不给予过多关注。

当表面活性剂分子的浓度为 70 wt % 时，在非受限空间中，表面活性剂自组装形成规则的层状相，如图 3-2(g) 所示。在受限空间中，碳纳米管的存在起到了干扰的作用，双分子层无法呈平板状平行排列。但是自组装结构依然保持着双分子层的特性，只是双分子层的分布比较混乱。如图 4-2 所示，六角形碳管阵列的内部和外部都充满着双分子层结构，但是由于碳纳米管的干扰，双分子层碎片横七竖八非常无序，不再是平行排列的规则层状相。

4.3 分析与讨论

4.3.1 自组装形貌成因分析

4.3.1.1 表面活性剂在碳管表面的吸附

在自组装平衡构型中，明显地，表面活性剂在碳纳米管表面吸附。我们将这一现象在图 4-3 中进行了特别展示，可以看到，由于碳纳米管的疏水性，蓝色的表面活性剂疏水基团紧紧地吸附在碳纳米管表面，红色的亲水基团暴露在水环境中，整个碳管被包裹了一层表面活性剂分子。这是一种常见的吸附现象，在碳纳米管的实验制备中经常采用表面活性剂吸附的办法来提高碳纳米管在水环境中的分散性，防止碳管的团聚。一些研究表明两亲分子在碳管表面的吸附有时会呈现出规则的形貌^[41]，如螺旋状缠绕吸附、指环状吸附等等。在我们的模型中，疏水基团较短，表面活性剂在碳管表面吸附非常均匀，并没有出现特殊的形貌。

在受限空间自组装中，器壁的选择性是非常重要的一个影响因素。但是在本文研究中，由于这种吸附，碳纳米管被表面活性剂分子掩盖起来，使其不与水环境直接接触，暴露出来的是表面活性剂的亲水基团。因此，本文的模型中，受限空间的“器壁”并非疏水性的碳纳米管，而是亲水性的表面活性剂头基层，这是非常重要的一个信息。实际

上，表面活性剂的吸附过程非常迅速，在自组装的初期完成。在自组装发生的阶段，整个受限空间的器壁为亲水性，碳纳米管的选择性对表面活性剂分子的自组装行为并未起到很大作用。

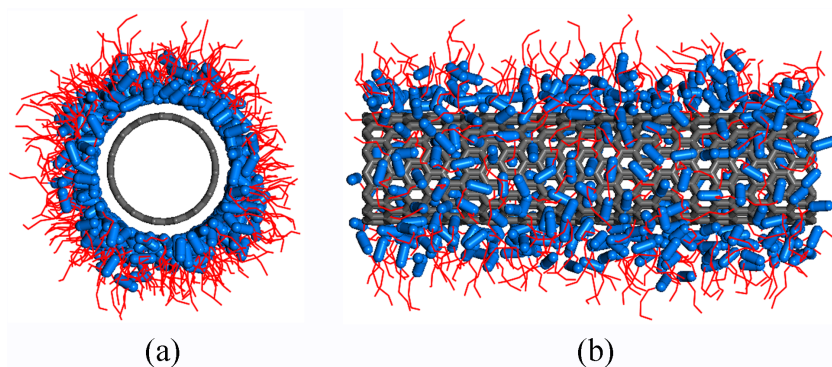


图 4-3 表面活性剂在碳管表面的吸附

(a) 俯视图; (b) 侧视图

Fig4-3 The adsorption of surfactants on the surface of carbon nanotube

(a) the top view; (b) the lateral view

4.3.1.2 碳管的干扰作用

晶体具有非常完美规则的点阵结构，假如晶体中有缺陷，晶体的对称性将会遭到破坏，点阵结构变得混乱无序。平静的湖面上扔进一个石子，会泛开美丽规则的涟漪，假如波纹遇上障碍，便四处散开、不再规则。碳纳米管之于表面活性剂自组装结构也类似，表面活性剂分子在 70 wt %浓度下自组装形成高度有序的层状相，如果向表面活性剂溶液中插入碳纳米管，自组装结构便不再有序。无论是晶体点阵、波纹，还是表面活性剂层状相，其有序结构的紊乱均源自外界的干扰。我们把碳纳米管对表面活性剂自组装行为的这种影响称为“碳管的干扰作用”，主要用来解释碳管阵列中 70 wt %浓度下层状相被破坏的现象（图 4-2）。

我们用“ d 为 95 Å，浓度为 70 wt %”的模型来说明碳管对层状相的干扰作用，如图 4-4 所示。碳纳米管对层状相的干扰可总结为两种方式：吞并和诱导。

层状相的每一层均具有双分子层结构，疏水尾链相对聚在一起形成片层结构的内核，亲水基团暴露于片层的两面。由于碳纳米管的疏水性，碳纳米管可以进入双分子层的内部，与双分子层的疏水部分融合，如图 4-4 中黄色框内的碳纳米管。我们把这种行为称作双分子层对碳纳米管的“吞并”。吞并之后，碳纳米管嵌入双分子层内部，将双分子层截断。如此一来，碳纳米管两侧的双分子层失去联系，难以维持在一个平面上，导致

双分子层的“分叉”，如黄色框内的碳管便为三段双分子层的交叉点。这种“吞并”和“分叉”的现象十分普遍，如图 4-2 中浓度为 70 wt % 的其他几个模型，碳纳米管均发生了此种现象。这便导致了层状相的紊乱。

除了“吞并”，碳纳米管表面还可吸附一层表面活性剂分子，使其变成亲水性的棒，碳纳米管为棒的核心，如图 4-4 中剩余的三个碳纳米管。这种棒状结构具有亲水性的表面，碳纳米管被屏蔽起来，无法被双分子层所吞并。但是这种碳纳米管表现出“诱导”作用，诱导双分子层绕其卷曲，如图 4-4 所示。关于碳纳米管的诱导作用，我们将在下文单独进行讨论。

总之，由于碳纳米管的干扰，70 wt % 浓度下，碳管阵列受限空间中的层状相结构无法维持平板状，而变得紊乱和复杂。

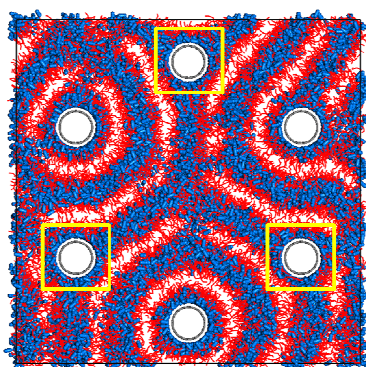


图 4-4 碳纳米管对层状相的干扰

Fig4-4 The interference of carbon nanotubes on the lamellar phase

4.3.1.3 碳管的约束作用

当表面活性剂溶液的浓度为 50 wt % 时，表面活性剂分子无法自组装成层状相，也就不存在双分子层的吞并现象，所有的碳纳米管表面均吸附了一层表面活性剂分子。由于碳纳米管表面包裹了厚厚的一层表面活性剂分子，相邻两个碳管之间的有效空隙被大大缩小，使六角形碳管阵列的内部形成一个相对比较封闭的亲水性空腔。这一亲水性空腔内部的表面活性剂分子便受到了空间约束，无法自由运动，其自组装行为必然会受到影响。我们把碳管阵列的这种作用称为“碳管的约束作用”。

从第三章的模拟结果中，我们得知，在非受限空间中，浓度为 50 wt % 的表面活性剂溶液自组装成蠕虫状胶束结构。如果碳管阵列形成的亲水性空腔尺寸很大，那么其产生的空间约束就会很小，空腔中的自组装行为就近似于非受限自组装，呈现出与非受限空间中类似的结果，即蠕虫状胶束随意弯曲、相互交织。在受限空间中，如图 4-2 所示，由于碳管阵列的这种约束作用，自组装形貌展现出了极大的不同。

当 d 为 55 Å 时，表面活性剂自组装成一个笔直的棒状胶束结构，这是因为碳管阵列内部空间非常狭小，容不得蠕虫状胶束弯曲，因此呈棒状存在。

当 d 为 70 Å 时，碳管阵列的圈闭空间较大，其内部的表面活性剂分子可以形成两条蠕虫状胶束结构。而且，非常有意思的是，两条蠕虫状胶束结构相互缠绕，呈现出一种双螺旋构象，这是一种熵驱动下产生的低自由能构象。对于双螺旋这种奇特、有趣的自组装结构，我们将在下文单独进行讨论。

当 d 为 80 Å 时，碳管阵列内部空间进一步增大，容纳了七条蠕虫状胶束结构。有意思的是这七条蠕虫状胶束以棒状形式排列成六角状，十分类似于常见的六角束结构。其中外侧的六个棒状胶束均处于相邻两个碳纳米管的中垂线上，体现出了碳纳米管的诱导作用。关于碳纳米管的诱导作用，在下文进行详细讨论。

碳管阵列的尺寸继续增大，当 d 为 95 Å 时，由于碳管间距过大，碳管阵列内部圈闭空间的封闭性被打破。同时，碳管阵列内部空间过大，约束作用近乎消失，表面活性剂分子的自组装结构接近于非受限状态下的无序蠕虫状胶束结构。

总之，当受限空间比较狭小，其内部分子的自组装行为会受到诱导、熵效应等因素的驱动，导致产生奇特的、不同于体相中的自组装形貌。在这里，50 wt % 浓度下，随着六角形碳管阵列尺寸的增大，表面活性剂自组装形貌经历了“棒状—双螺旋—六角状—蠕虫状”的转变。

4.3.1.4 碳管的诱导作用

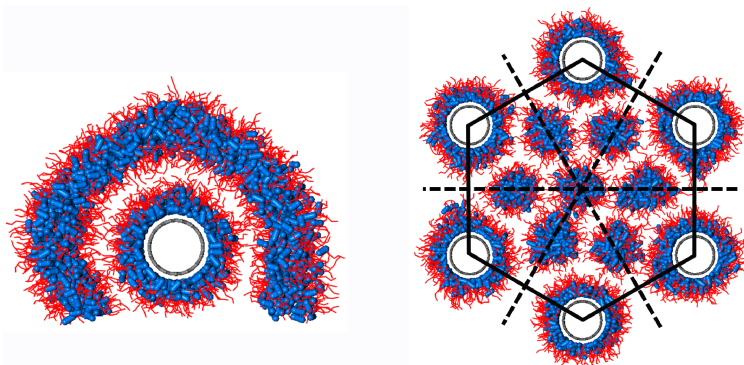


图 4-5 碳纳米管对自组装结构的诱导

Fig4-5 The inducement of carbon nanotube on self-assembled structures

无论表面活性剂溶液的浓度是 70 wt % 还是 50 wt %，自组装形貌中多处体现了碳管的诱导作用。这里所谓的诱导作用，指的是碳纳米管通过非键相互作用，对其周边自组装体的形貌产生影响。如模型“ d 为 95 Å，浓度为 70 wt %”中，一些碳纳米管周围的双分子层结构会受到碳纳米管的诱导，从而将碳纳米管包裹起来（如图 4-5 左），这体

现了单个碳纳米管对双分子层的诱导作用；此外，模型“ d 为 80 Å，浓度为 50 wt %”中，六个棒状胶束分布在相邻两个碳纳米管的中垂线上，这种对称性体现了两个碳纳米管对单个棒状胶束共同的诱导作用。总之，碳管的这种作用可以诱导自组装结构在其周围有序分布。

4.3.1.5 双螺旋结构

在图 4-2 中所展示的众多的自组装结构中，有一种引起了我们最大的兴趣，那就是双螺旋结构。当控制表面活性剂溶液的浓度为 50 wt %，六角形碳管阵列的碳管间距设为 70 Å，我们在受限空间中得到了这种奇特的自组装结构。并且，非常有意思的是，我们对同一模型进行了多次模拟，结果发现了不同手性的双螺旋结构，如图 4-6 所示。由于周期性边界条件的存在，我们将双螺旋结构沿碳管轴向扩展了一倍，以使双螺旋形貌更加完整地展示出来。为了便于观察，双螺旋结构中两条蠕虫状胶束的疏水尾链分别显示为黄色和蓝色，红色代表表面活性剂分子的亲水基团。使用同一模型，分别得到了左、右手双螺旋结构，这说明受限空间中形成的自组装双螺旋结构的手性是随机的。

通过文献调研发现，在我们之前，自组装螺旋结构已经得到了人们的关注。与我们最相似的是 Noriyoshi Arai 等人^[56]的工作，他们采用耗散粒子动力学模拟的方法，研究了碳纳米管内部孔道中表面活性剂分子的自组装行为，当表面活性剂浓度为 50 %，碳管设为亲水性，他们同样得到了双螺旋结构。并且 Noriyoshi Arai 等人提到，表面活性剂双螺旋自组装结构是“仅存于碳纳米管内部的一种全新的自组装形貌”。我们的工作采用不同的受限空间，同样得到了双螺旋结构，并且通过多次模拟得到了不同的手性。在上文中我们已讨论过，表面活性剂分子在碳管表面吸附，使受限空间的器壁变为亲水性。而 Noriyoshi Arai 等人直接将碳纳米管设为亲水。因此，我们认为，碳纳米管并非是双螺旋结构的必要条件，双螺旋结构是一种更加普遍的自组装形貌，自组装双螺旋结构的必要条件有三点：亲水性的受限空间、适合的表面活性剂浓度、适合的受限空间尺寸。

并非只有表面活性剂溶液中可以形成双螺旋结构，双螺旋形貌还普遍存在于其他体系中。An-Chang Shi 和 Baohui Li 等人^[48]在嵌段共聚物的微相分离研究中，通过空间限制的方法，得到了大量的螺旋构象。Jian-Hua Huang 等人^[53]模拟研究了嵌段共聚物和纳米颗粒混合物在圆柱形孔道中的自组装，发现纳米颗粒可以形成单螺旋和双螺旋结构。除此之外，石墨烯带在碳纳米管内部^[76]、聚合物长链在碳纳米管内部^[77]、多糖链在碳管表面^[42]，均可自组装形成螺旋构象。

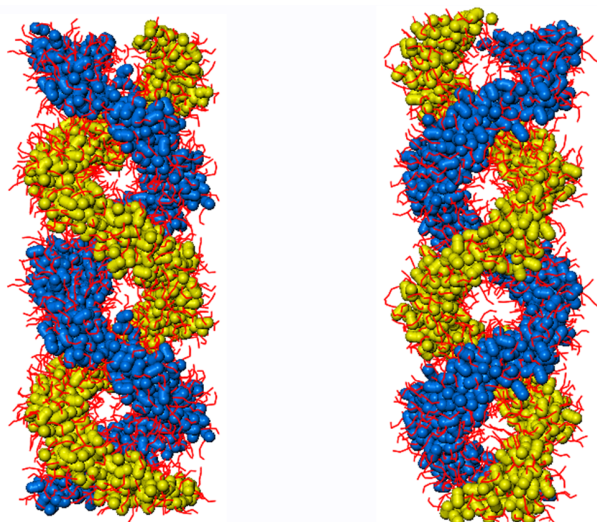


图 4-6 表面活性剂自组装双螺旋结构

Fig4-6 The self-assembled double helices of surfactants

在众多对螺旋构象的研究中，人们普遍认为螺旋是熵驱动下产生的一种低自由能相态^[78]。对于我们得到的自组装双螺旋结构，其驱动力也应如此，蠕虫状胶束结构以双螺旋形式存在是因为这种方式可有效降低体系的自由能。目前，我们还无法从模拟上获得这种自组装体系的自由能变化，在相似的文献中也没有发现可借鉴的先例，因此尚未对其展开深入的机理研究。关于自组装双螺旋结构的机理、手性控制等问题，还有待进一步探索。

4.3.2 相态不变规则

上文中，我们将碳管阵列对表面活性剂自组装形貌的影响进行了定性的分析与讨论，总结为碳纳米管的几种作用。在这里，我们重新对非受限空间和受限空间中的自组装形貌进行梳理。如图 3-3 所示，20 wt %浓度下，在非受限空间中，表面活性剂自组装形成球状胶束结构；与之对比，如图 4-2 所示，同样在 20 wt %浓度下，在碳管阵列受限空间中，表面活性剂自组装形貌依然是球状胶束结构。在 50 wt %浓度下，非受限空间中的表面活性剂分子自组装形成随意弯曲的蠕虫状胶束结构；与之对比，在受限空间中，浓度为 50 wt %的表面活性剂分子自组装成棒状胶束、双螺旋、六角束、蠕虫状胶束。70 wt %浓度下，表面活性剂分子在非受限空间中自组装成层状相，在受限空间中形成紊乱的双分子层结构。

通过对比，我们发现一个现象：在相同浓度下，空间约束不能改变非受限空间中自组装相态的基本特征。20 wt %浓度下，非受限空间中的自组装基本相态是球状胶束相，在受限空间中这一基本相态并未发生改变，形成的依然是球状胶束相。50 wt %浓度对

应的基本相态是蠕虫状胶束，虽然在受限空间中得到的自组装形貌与非受限空间并不一致，但是他们都可看做是蠕虫状胶束的变体，棒状胶束可视为直的蠕虫状胶束、双螺旋为两条蠕虫状的交互缠绕、六角束为直的蠕虫状胶束的六角排列，这些结构均保持着蠕虫状相态的本质属性。在受限空间中，70 wt %浓度的表面活性剂分子自组装成紊乱的双分子层，与非受限空间中的层状相对比，尽管自组装结构紊乱无序，但依然保持着层状相所特有的双分子层属性。因此，非受限空间中得到的自组装相态的基本属性不会被受限空间所改变，我们称之为“相态不变规则”。

相态不变规则并不难理解，体系自由能的改变包括焓和熵两部分贡献，破坏非受限空间中自组装相态的基本属性意味体系焓的增加，而焓的增加对自由能不利。因此，受限空间中的自组装形貌以调整熵的方式获得低自由能构象，也就是熵驱动。焓驱动的贡献很小，所以自组装相态的基本属性不会被改变。

相态不变规则是我们根据模拟结果及理论分析，对自组装行为进行的归纳。我们无法对其进行充分性的验证，但可以作为经验规律对自组装形貌进行调控，而目前这种规律在自组装研究中是非常缺乏的。根据相态不变规则，我们可通过两步去获得我们想要的自组装结构：第一步，获得自组装基本相态；第二步，调控受限空间的拓扑结构，用来约束自组装基本相态。比如我们想要获得螺旋构象，那么所需要的自组装基本相态便是蠕虫状胶束结构，通过将蠕虫状胶束约束在特定尺寸的圆柱形受限空间中，便可得到螺旋构象。在本研究中，我们只获得了三种自组装基本相态，即球、蠕虫、层，并且球状胶束的调控价值不大，实际上我们只用到了蠕虫和层两种基本相态。我们相信，采用其他两亲物质更加丰富的自组装基本相态（如囊泡），通过空间限制作用，可以得到更加丰富的自组装形貌。

4.3.3 相态不变规则的应用及验证

根据相态不变规则，我们认为，借助蠕虫状胶束和层状相这两种基本相态，结合碳管的干扰、约束、诱导等几种作用，理应可以得到更加丰富的自组装形貌。因此，通过调整碳管阵列的拓扑结构，我们对蠕虫状和层状基本相态进行了进一步调控，以期得到不同于图 4-2 中所示的更加丰富的自组装结构。

4.3.3.1 “钻头”状自组装结构

如图 4-7 左图所示，我们用八根碳纳米管构建了一个圆锥状的碳管阵列，用来限制 50 wt %浓度的表面活性剂溶液。50 wt %浓度的溶液在非受限空间中的基本相态是蠕虫

状胶束，采用这种圆锥形的受限空间，我们预期得到以蠕虫状为基本特征的复杂的自组装结构。从上文可知，锥形受限空间的内壁会吸附一层表面活性剂分子，将受限空间变为亲水性。从图 4-2 可知，50 wt % 的表面活性剂溶液在不同程度的约束下得到不同的自组装形貌。而锥形受限空间对表面活性剂溶液的约束程度从窄到宽是一个渐变的过程，理应得到渐变的自组装结构。

经过模拟，我们得到了锥形空间内部的自组装平衡结构，如图 4-7 右图所示。自组装结构最底端是一个尖端，这是由锥形碳管阵列底端尺寸非常小所致。由下往上，受限空间尺寸逐渐增大，自组装结构从尖端变为棒状，继而分叉，形成双螺旋。从下往上，这一自组装结构由尖端到棒再到双螺旋连续过渡，整体看上去形似钻头。钻头状自组装结构的形成不难理解，我们可将其视为图 4-2 中 50 wt % 浓度下形成的棒状胶束和双螺旋的结合体。锥形空间尺寸渐变，进而导致了自组装形貌的渐变。

这种钻头状自组装结构是我们利用相态不变规则，发现的一种新颖的自组装结构，类似的结构在已有的文献中尚未见报道。该表面活性剂自组装体有望作为模板，应用于无机纳米材料的制备。同时，显而易见，这一钻头状自组装结构依然保持着蠕虫状胶束的基本特征，可视为蠕虫状胶束的二级组装体，这一结果是对相态不变规则的进一步的验证。

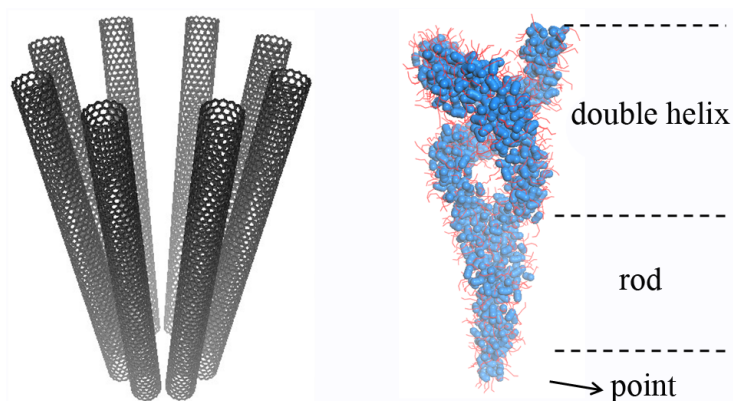


图 4-7 锥形碳管阵列及钻头状自组装体

Fig4-7 The conical carbon nanotube array and the self-assembled drill-like structure

4.3.3.2 “年轮”状自组装结构

70 wt % 浓度下，在非受限空间中，表面活性剂分子自组装成平板状的层状相，双分子层与层之间相互平行，如图 3-2(g) 所示。由图 4-2 可知，在六角形碳管阵列中，70 wt % 浓度的表面活性剂分子自组装成紊乱的双分子层结构。那么，我们可不可以控制双分子层的结构，让其不再紊乱，而是呈现出规则的构象？在上文对自组装形貌的成因分析中，

我们发现碳纳米管对自组装形貌具有诱导作用，会诱导自组装结构在碳管附近规则排列。我们构建了如图 4-8(a)所示的碳管阵列，由 36 个碳纳米管围成一个封闭的圆柱形的受限空间，其直径为 340 Å。将浓度为 70 wt % 的表面活性剂溶液置于其中，以期得到规则的双分子层。

经过模拟，我们得到了十分规则的同轴双分子层结构。图 4-8(b)展示了该自组装结构的平面俯视图，图 4-8(c)将双分子层圆环沿轴向分离，展示了各双分子层的侧视图。可以看出，自组装形貌依然保持着双分子层结构，但是不再紊乱无序，而是规则地连成管状，整体看上去形似树木的年轮。

该自组装结构再一次对相态不变规则进行了验证，层状相的双分子层特征被保留了下来。这一自组装形貌非常新颖有趣，与已有的嵌段共聚物微相分离的实验结果^[47]十分相似。我们将在下一章对这种自组装现象展开深入的研究与讨论。

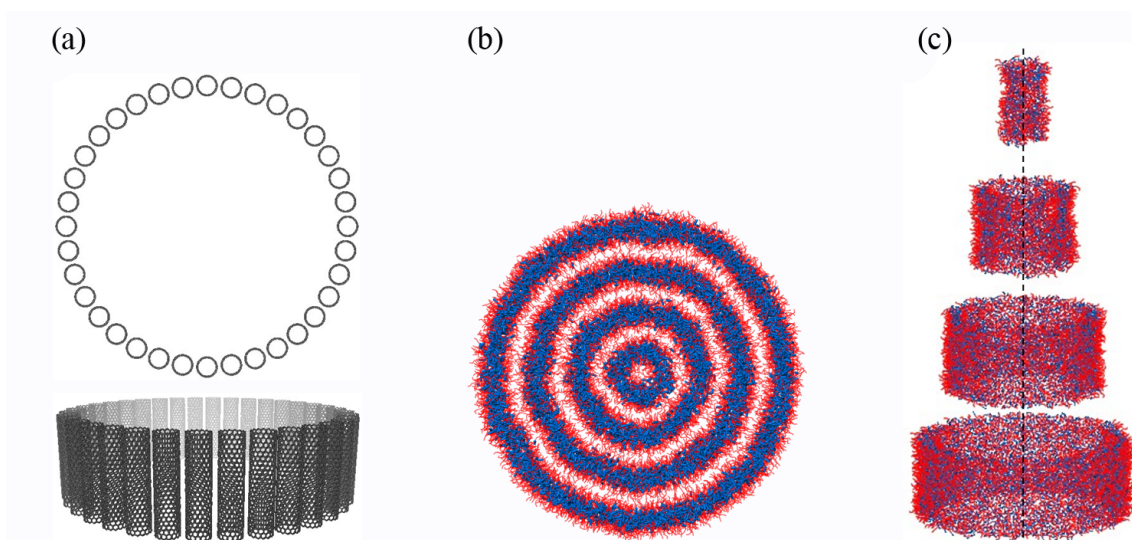


图 4-8 圆柱形碳管阵列及年轮状自组装结构

(a) 碳管阵列俯视图及侧视图；(b) 自组装结构俯视图；(c) 各双分子层侧视图

Fig4-8 The cylindrical carbon nanotube array and the self-assembled “annual ring”

(a) the top view and the lateral view of the carbon nanotube array; (b) the top view of the “annual ring”; (c) the lateral view of the bilayers of the “annual ring”

4.4 本章小结

上一章中，在非受限空间中，通过调整表面活性剂溶液的浓度，我们得到了球状、蠕虫状、层状三种基本自组装相态，对应浓度分别为 20 wt %、50 wt %和 70 wt %。为了研究受限空间对自组装行为的影响，在本章中，我们考察了三个浓度下的表面活性剂

溶液在六角形碳管阵列受限空间中的自组装行为。

通过对受限空间与非受限空间中自组装形貌的对比分析，我们将碳纳米管对自组装行为的影响总结为碳管的三种作用：干扰作用、约束作用、诱导作用。更重要地，我们发现非受限空间中得到的自组装相态的基本属性不会被受限空间所改变，我们称之为“相态不变规则”。“相态不变规则”是一条针对自组装行为的非常有价值的总结，可以在自组装定向调控中发挥重要的作用。根据“相态不变规则”，我们对蠕虫状胶束和层状相这两种自组装基本相态进行了初步的调控，得到了十分新颖的自组装结构，尤其是“年轮”状自组装结构与已有的实验成果相吻合，这也进一步验证了“相态不变规则”的合理性。

本章内容为第二章所介绍的研究思路中的第二步，即通过对受限空间和非受限空间中自组装形貌进行对比、分析、归纳，总结受限空间中自组装的规律或机理，为自组装结构的定向调控与设计做铺垫。整体来说，本章内容较好地完成了这一目标，并且“钻头”状与“年轮”状自组装结构可算作自组装结构设计的范畴，初步证明了本工作整体研究思路的可行性与合理性。

第五章 自组装纳米结构设计——层状相变体

在上一章中，我们归纳了自组装的“相态不变规则”，即非受限空间中的基本相态不会被受限空间所改变。在受限空间中，50 wt %浓度的表面活性剂分子所形成的自组装结构都维持着蠕虫状胶束的本质属性，70 wt %浓度的表面活性剂分子所形成的自组装结构都维持着层状相的本质属性。换一种说法，在受限空间中得到的自组装结构都可视为非受限状态下自组装基本相态的变体，比如说，双螺旋结构是蠕虫状胶束的变体（蠕虫状胶束的双螺旋化）。

在本论文研究中，我们只考察了 $C_{70}E_3$ 这一种表面活性剂分子的自组装行为，所得到的非受限状态下的自组装基本相态只有三种：球状胶束、蠕虫状胶束、层状相。并且，球状胶束的调控价值不大。因此，我们所能开展的对自组装形貌的调控与设计，就是利用碳管阵列受限空间，调控蠕虫状胶束和层状相以得到二者的变体。在上一章中，实际上我们已经得到了许多蠕虫状胶束的变体，包括棒状胶束、双螺旋结构、六角束、“钻头”状结构，可以设想的进一步调控的潜力不大；而对于层状相的变体，形貌规则有序的自组装结构只发现了“年轮”状结构一种，仍然存在较大的进一步调控的空间。

综合以上分析，我们将本章研究的重点放在对层状相的调控上。通过调整碳管阵列的拓扑结构，对70 wt %浓度的表面活性剂溶液的自组装行为进行调控，以期得到新颖的层状相变体，最终实现对自组装结构的调控与设计。

5.1 自组装层状相变体

表面活性剂自组装层状相指的是由表面活性剂分子自组装形成的平行排列的平板状双分子层结构，如图 5-1 左图所示。双分子层结构是层状相的典型特征。在非受限空间中，70 wt %浓度下，我们得到了 $C_{70}E_3$ 的层状相结构，如图 3-2(g)。根据“相态不变规则”，在受限空间中，70 wt %浓度下的 $C_{70}E_3$ 分子所形成的自组装结构依然保持着双分子层特征，但是无法呈平板状平行排列，可视为由层状相演变而来，我们将这种自组装结构称作层状相变体。上一章中我们得到的“年轮”状自组装结构就是一种典型的层状相变体（图 5-1 右图）。

在嵌段共聚物微相分离的研究中，人们采用受限空间同样得到了类似年轮状的结构^[47, 79, 80]，比如 Kyusoon Shin 等人^[47]采用多孔氧化铝的孔隙作为受限空间，得到了聚苯乙烯-*b*-聚丁二烯的同轴层状结构。这些研究成果一方面证明了我们调控自组装研究思路

的可行性，其次展现了该课题研究的重大意义，同时也是对我们模拟结果准确性的验证。目前，对于水溶液中表面活性剂分子的自组装层状相变体，尚未见文献报道，非常有必要对其展开研究，揭示更多形貌的自组装结构。

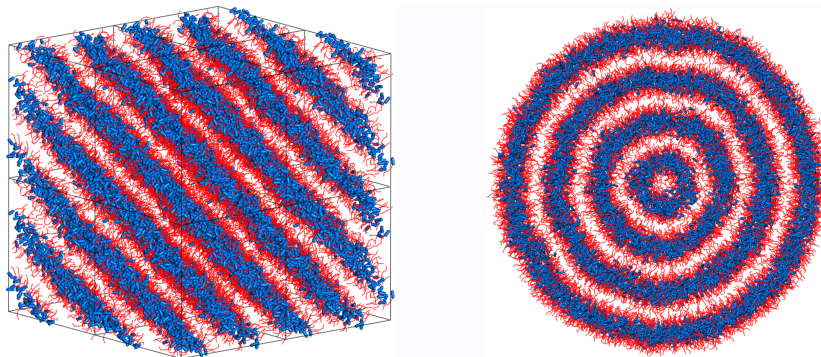


图 5-1 层状相及层状相变体

Fig5-1 The lamellar phase and the variant of lamellar phase

5.2 层状相的管状变体

5.2.1 管状变体的层数控制

在上一章中，我们得到的“年轮”状自组装结构由同轴的管状双分子层构成的。双分子层以管状形式存在，我们将这种结构称为“层状相的管状变体”。

上一章中的“年轮”结构含有 4 个管状双分子层，那么这种管状变体的双分子层数目是否可控呢？这是我们首先想到的一个问题。在这里，我们对这一问题进行了研究，设想通过改变受限空间的尺寸，来调控双分子层的层数。如图 5-2(a)所示，碳纳米管以圆形图案平行排列成圆柱形的受限空间，表面活性剂溶液被限制在其中。圆形碳管阵列的直径为 D ，用来标度受限空间的尺寸大小。通过改变 D ，我们得到了一系列的自组装结构，如图 5-2(b-f)所示。

当 D 为 420 Å 时，我们得到了含有 5 个双分子层的管状变体，如图 5-2(b)所示。这一结构与上一章中的“年轮”结构相比，除了管状双分子层的数目不一样，其余几乎完全一致。随着 D 值的降低，我们在直径为 350 Å、280 Å 和 220 Å 的碳管阵列内部分别得到了含有 4 个（图 5-2(c)）、3 个（图 5-2(e)）和 2 个（图 5-2(f)）管状双分子层的自组装结构。这一结果验证了我们的设想，即层状相的管状变体中双分子层数目是可以通过受限空间的尺寸进行控制的。

值得注意的是，上一章中的“年轮”结构同样含有 4 个管状双分子层，但是受限空间的直径为 340 Å，区别于这里的 350 Å。这说明，为得到一定层数的管状变体，受限

空间的尺寸可在一定的范围内上下浮动。比较有趣的是当 D 为 310 Å 时，自组装结构最内层并不是一个管状双分子层，而是一个棒状胶束，如图 5-2(d)所示。关于该棒状胶束的形成原因，我们将在下文进行解释。

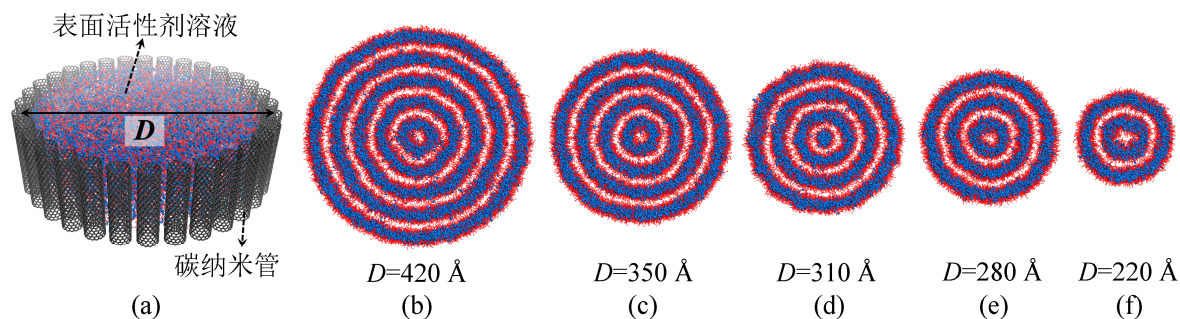


图 5-2 不同层数的自组装管状变体

Fig5-2 The tubular variants of lamellar phase with different number of bilayer

5.2.2 逐层自组装现象

在自组装研究中，了解自组装形貌的演变过程非常重要。自组装的形貌演变可以为我们提供许多重要信息，让我们认识分子自组装的过程与方式，进而揭示自组装机理。在传统的实验研究中，这往往是比较困难的，因为自组装过程非常迅速，实验仪器很难连续捕捉。分子动力学模拟技术恰恰可以弥补实验的不足，近似连续地捕捉分子自组装现象的整个过程。

图 5-2 中我们得到的层状相的管状变体非常新颖，那么它们的形成原因是什么呢？除了已知的“相态不变规则”，这种自组装现象有什么规律可循并为我们所用呢？要揭开这些问题的答案，我们首先应该分析这些结构的形貌演变过程。以图 5-2(b)中 D 为 420 Å 的管状变体为例，我们对其自组装形貌演变过程进行了分析。如图 5-3 所示，上面一排为各时间点的自组装形貌；下面一排对应的是以管状双分子层中心轴为原点，表面活性剂疏水尾链的珠子沿径向的数密度分布。

如图 5-3，在 30 ns 时表面活性剂自组装成了完整的层状相变体，包括 5 个管状双分子层，对应着数密度分布曲线上的五个特征峰。这五个特征峰在 30 ns 时数值相当，处于同一水平（我们称其为“最终值”），说明自组装结构均匀完整，达到了最终的平衡状态。一方面，我们可以通过各时间点的形貌直观地观察自组装结构的演变；另一方面，五个特征峰随时间的演变可以定量地反映五个管状双分子层的形成过程。在 0 ns 时，数密度分布曲线上没有明显的峰值，说明表面活性剂分子随机均匀分布。10 ns 时，五个特征峰已经出现，但是只有第五个峰达到了“最终值”，说明最外层的管状双分子层已

经形成并达到了最终的平衡状态，而内部的管状双分子层仍在演变过程中。这一现象也可从自组装形貌上直观观察出来，在 10 ns 时，明显看到最外侧的管状双分子层已经形成并且非常完整，其内部尽管已经形成了双分子层结构，但是尚未连接起来组成完整的管状。随后，我们观察到非常有意思的现象，五个特征峰从外到内依次抵达“最终值”，说明完整的管状双分子层是从外到内层层推进、依次形成的，我们将这种自组装行为称为“逐层自组装现象”。

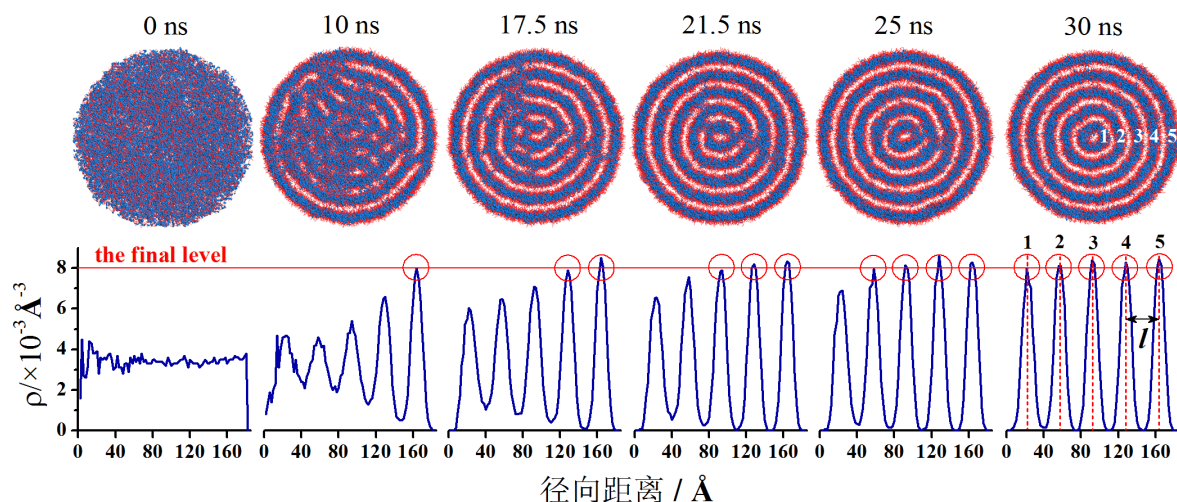


图 5-3 层状相管状变体的自组装形貌演变

Fig5-3 The morphology evolution of the tubular variant of lamellar phase

为了更加具体地描述五个特征峰随时间的演变，更加清晰地展示“逐层自组装现象”，我们考察了整个自组装过程中五个特征峰的峰值变化。如图 5-4 所示，标号从 1 到 5 的五条曲线分别对应图 5-3 中五个特征峰的高度随时间的演变。图中五条曲线起点和终点基本重合，但是在演变速度上具有明显差异。标号为 5 的曲线用最短的时间首先达到最大值，随后在最大值附近上下波动，该曲线对应的即为图 5-3 中最外侧的管状双分子层。随后，其余四条曲线依次达到平衡值，与图 5-3 所展现规律一致，体现了逐层自组装的现象。

这种自组装现象体现了碳纳米管的诱导作用，碳管阵列内的表面活性剂分子在碳管的诱导下，首先在靠近碳管阵列的地方形成一层完整的管状双分子层。然后，该管状双分子层将碳管的诱导作用向内传递，诱导其内部的表面活性剂分子自组装，形成第二层管状双分子层……碳管的诱导作用由外到内逐层传递，最终形成完整的层状相变体。

如此一来，图 5-2(d)中棒状胶束的形成便不难理解。如图 5-2(d)所示，根据“逐层自组装现象”可知，在自组装过程中会首先由外到内逐一形成三个管状双分子层。随着

时间的推移，如果第三个管状双分子层尺寸较小，其内部空间容纳不下另一个管状双分子层，那么表面活性剂分子就会被迫自组装成棒状胶束结构。这就是该棒状胶束的形成原因。

“逐层自组装现象”是在受限空间中，层状相变体的形成过程中，我们发现的一种特殊的自组装现象。类似的自组装现象尚未见文献报道，并且这种现象在非受限空间中的层状相形成过程中不会出现。该现象是一个非常重要的发现，深化了我们对自组装层状相变体的认识，为自组装纳米结构的调控与设计提供了重要线索。我们下文的工作便以此为基础展开。

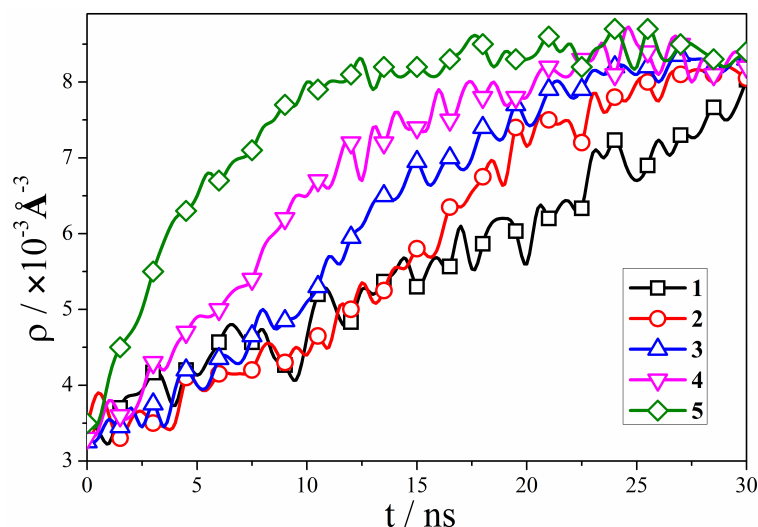


图 5-4 特征峰峰值随时间的变化

Fig5-4 The time evolution of the height of the five characteristic peaks

5.2.3 管状变体的多形性

通过以上研究，我们得到了层状相变体的一种形式——圆形管状变体，并且双分子层圆管的数目是可通过受限空间的尺寸进行调控的。那么，我们可不可以得到其他形式的层状相变体？除了圆形的管状双分子层，是否还有其他形状存在？经过上文分析，我们知道，碳管阵列的诱导作用非常重要。碳管阵列在诱导双分子层排列的过程中，其对称性（即碳管阵列的形状）也被传给了双分子层，因此管状双分子层的形状与碳管阵列保持一致，均为圆形。那么，如果我们采用其他形状的碳管阵列，理应可以获得其他形状的管状双分子层。

为了验证这一猜想，我们分别构建了多种形状的碳管阵列，包括六边形、八边形和椭圆形，如图 5-5 所示。我们将 70 wt %浓度的表面活性剂溶液置于碳管阵列内部，最终得到了六边形、八边形和椭圆形的自组装结构。从图 5-5 所展示的自组装形貌可以明

显看出，这些自组装结构依然保持着双分子层的特征，并且双分子层呈管状形式，展现了层状相管状变体的多形性。需要指出的是，图 5-5(a)中六边形自组装结构的中心为纳米棒，其形成原因与图 5-2(d)相同。

在这里，我们只选择了三种形状的碳管阵列，可以预见的是采用更多形状的碳管阵列可以产生更加丰富的层状相变体。并且，这些多形性管状变体中的双分子层数目也一定可以通过碳管阵列的尺寸来调控。如此一来，我们将层状相的管状变体由圆形的管扩展到了多形性的管，并且管的数目可调。这是表面活性剂层状相变体的一个大类，双分子层以多种形状的管状形式存在，统称为层状相的管状变体。多形性的管状变体是我们根据“相态不变规则”及“逐层自组装现象”等研究结果所进行的自组装调控与设计，其形貌非常新颖，类似的结构未见文献报道。这些自组装结构有望在纳米工程领域发挥重要作用。

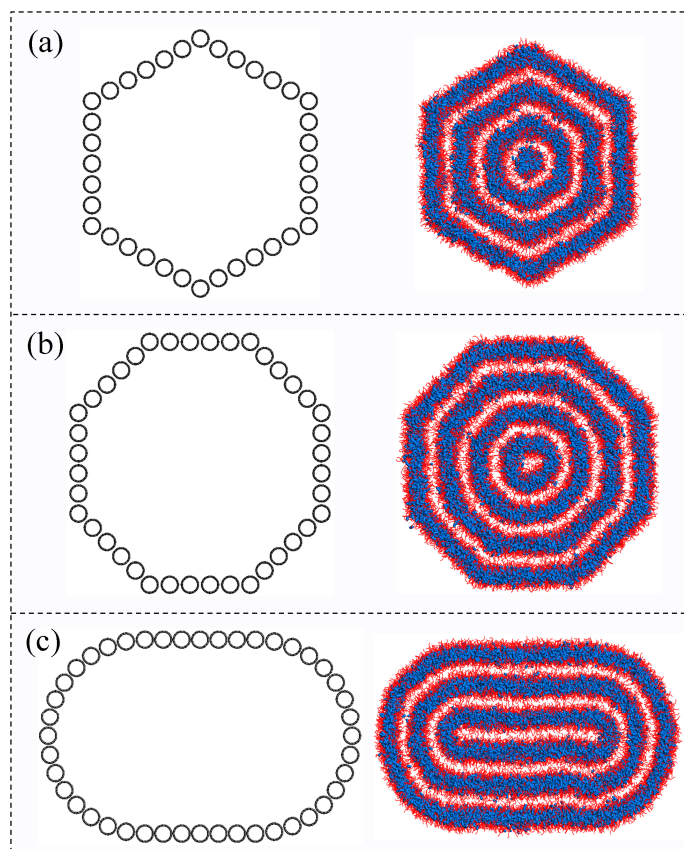


图 5-5 碳管阵列及多形性管状变体

(a) 六边形；(b) 八边形；(c) 椭圆形

Fig5-5 Carbon nanotube arrays and polymorphic tubular variants of lamellar phase

(a) hexagon; (b) octagon; (c) oval

5.3 层状相的卷状变体

通过上文可知，我们获得了多形性的层状相管状变体。那么，除了管状变体，是否还能获得其他形貌的层状相变体？提到“变体”一词，我们很容易想到碳材料。石墨烯是碳原子的单原子片层，碳纳米管可视为石墨烯的变体（管状石墨烯）；除此之外，石墨烯还可发生卷曲，形成碳纳米卷^[81-83]，可视为石墨烯的另一种变体（卷状石墨烯）。类比碳材料，对于层状相中的双分子层结构，我们已经获得了其管状变体，那么我们是否可以获得卷状的双分子层结构呢？

5.3.1 卷状变体的设计构想

根据“相态不变规则”和“逐层自组装现象”，我们设计了一种获得卷状双分子层结构的方案。如图 5-6 所示，我们在圆形碳管阵列中引入一个长度为 k 的位错，然后将浓度为 70 wt % 的表面活性剂溶液置于带位错的受限空间中。根据“逐层自组装现象”，表面活性剂分子将首先在靠近碳管的地方形成双分子层 A1—B1。若没有位错，A1 端与 B1 端会连接在一起形成如图 5-2 所示的完整的管状结构。但由于位错的存在，A1 端与 B1 端无法闭合，而存在长度为 k 的间隔。然后，在双分子层 A1—B1 的诱导下会形成双分子层 A2—B2。A1 到 A2 的距离为层状相中相邻两个双分子层的间距，定义为 l 。如果 A1 到 B1 的距离恰好等于 A1 到 A2 的距离，即 $k = l$ ，那么 B1 端将和 A2 端连接起来，两个双分子层结构首尾相接，形成卷状。随着自组装过程的继续，会有更多的双分子层形成，而且均首尾相接，最终会呈现出一个完整的卷状双分子层结构。由此，我们便可得到层状相的另一种变体形式——卷状变体。

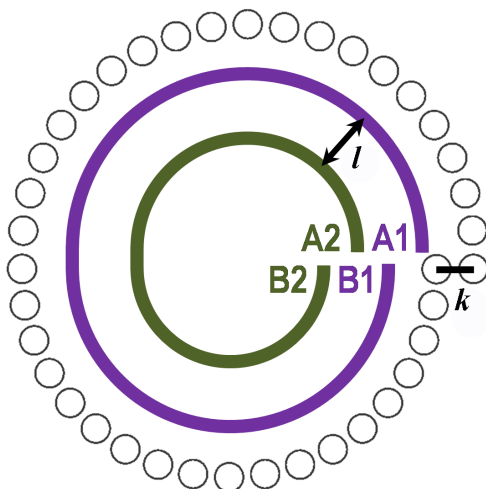


图 5-6 卷状变体的调控方案

Fig5-6 The schematic strategy to obtain the scroll of bilayer

5.3.2 卷状变体的形成

上述卷状变体的设计构想能否变成现实呢？我们对其进行了模拟验证。从该设计方案可知，我们所需要做的调整就是在碳管阵列中引入长度为 k 的位错，并且满足 $k = l$ 。因此，我们首先要做的是得到 l 的数值。双分子层的层间距 l 可从图 5-3 中五个特征峰的径向位置数据中得到。在图 5-7 中，我们将图 5-3 所示的管状变体最终结构的数据单独列出，蓝色的曲线描述的是表面活性剂疏水珠子沿中心轴径向的数密度分布。蓝色的曲线形成五个尖锐的峰，表示表面活性剂分子自组装形成五个管状的双分子层。每个峰的横坐标也就表示各管状双分子层的半径，相邻两个管状双分子层的半径差便是我们需要的 l 值。我们将五个峰的横坐标提取出来，依次为 22、56、92、128、164 Å，经过计算， l 值约为 35 Å。

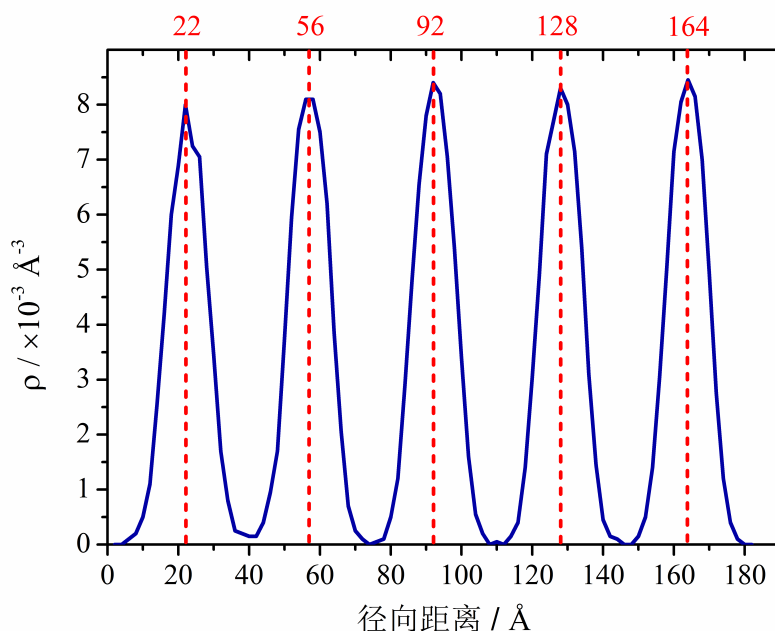


图 5-7 表面活性剂疏水珠子的径向数密度分布

Fig5-7 The radial number density profile of the hydrophobic beads of surfactants

这样，便得到了位错的长度 k ，约为 35 Å。我们将长度为 35 Å 的位错引入到圆形的碳管阵列中，将浓度为 70 wt % 的表面活性剂溶液置于其中。经过模拟，与预期结果一致，表面活性剂分子自组装形成了卷状双分子层结构，如图 5-8 所示。可以预测的是，控制碳管阵列的尺寸，可以得到不同尺寸的卷状结构。这一结果验证了我们的设计构想，得到了表面活性剂层状相变体的另一种形式——卷状变体。这种表面活性剂的自组装结构非常新颖，类似的结果未见文献报道。这种位错诱导自组装的思想有望在纳米材料的制备中发挥重要作用。

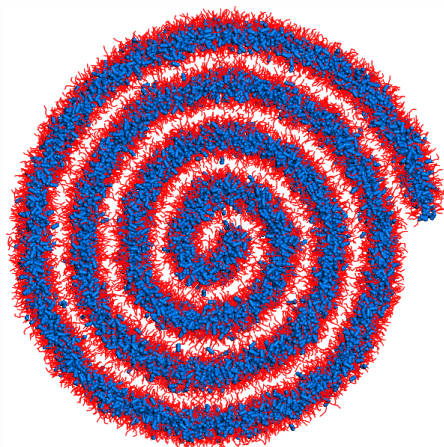


图 5-8 表面活性剂卷状双分子层

Fig5-8 Bilayer scroll of surfacants

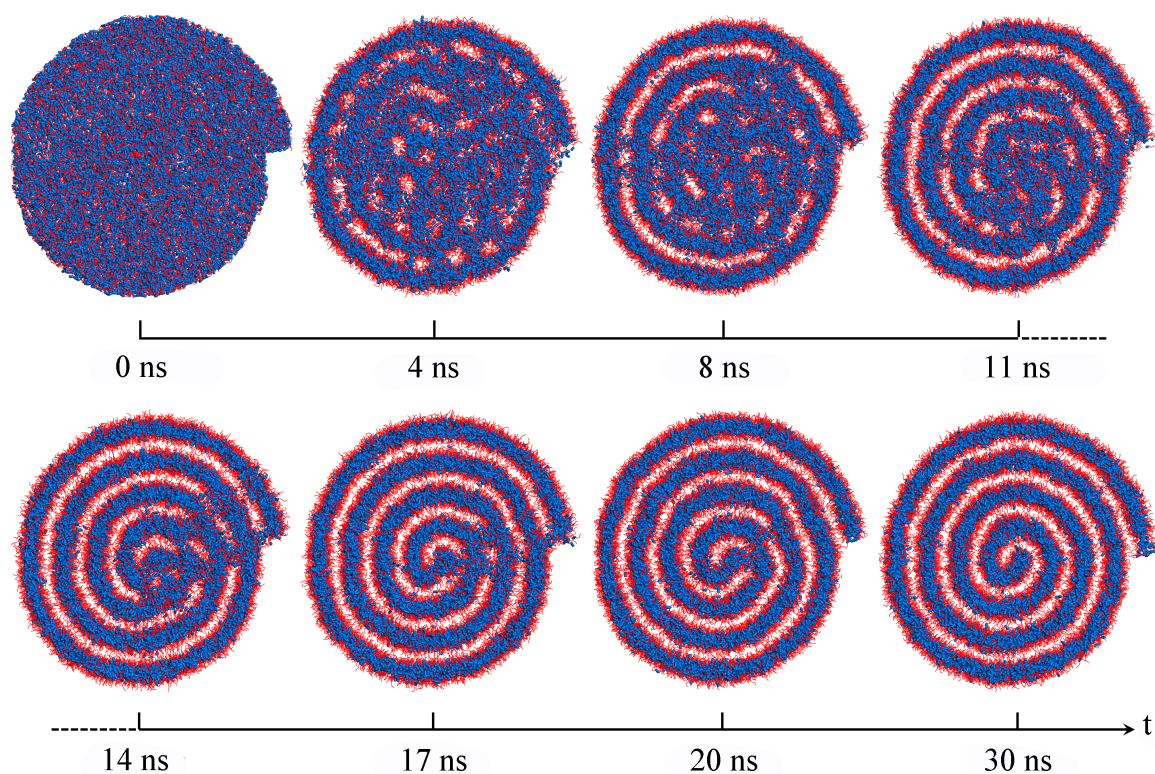


图 5-9 卷状双分子层的形貌演变

Fig5-9 The morphology evolution of bilayer scroll

正如预期，我们得到了卷状双分子层结构，那么这种结构的形成机理是否跟我们的预期一致呢？我们截取了其自组装形貌演变过程，如图 5-9 所示。在 0 ns，初始模型中，表面活性剂分子随机分布。在 4 ns 时，可以看出，最外侧的双分子层已基本成型（相当于图 5-6 中的 A1—B1），其内部的表面活性剂分子依然混乱无序。在 11 ns 时，第二层双分子层已经形成（相当于图 5-6 中的 A2—B2），且明显看出第二层的“首”与第一层的

“尾”连在一起，形成了卷状。随着模拟的进行，表面活性剂分子最终自组装成了一个完整、规则的卷状双分子层结构。显然，这一自组装形貌演变过程遵循“逐层自组装现象”，与图 5-6 的设计构想一致。

5.3.3 卷状变体的多形性

对于层状相的管状变体，我们发现其具有多形性的特点。随着碳管阵列形状的改变，可以获得多种形状的管状双分子层结构。无论是自组装层状相的管状变体，还是卷状变体，其自组装过程都遵循“逐层自组装现象”。因此，层状相的卷状变体应该同样具有多形性的特点。

如图 5-10 所示，我们将长度为 35 Å 的位错同样引入了六边形碳管阵列和椭圆形碳管阵列。经过模拟，我们分别得到了六角形和椭圆形的卷状双分子层。这些结构符合表面活性剂自组装层状相卷状变体的结构特点，只是在形状上有所区别，我们将这种现象称为卷状变体的多形性。同样可以预期的是，将位错引入到更多形状的碳管阵列中，便可得到形状更加丰富的层状相卷状变体。通过控制碳管阵列的大小，同样可以改变各种形状卷状双分子层的尺寸。

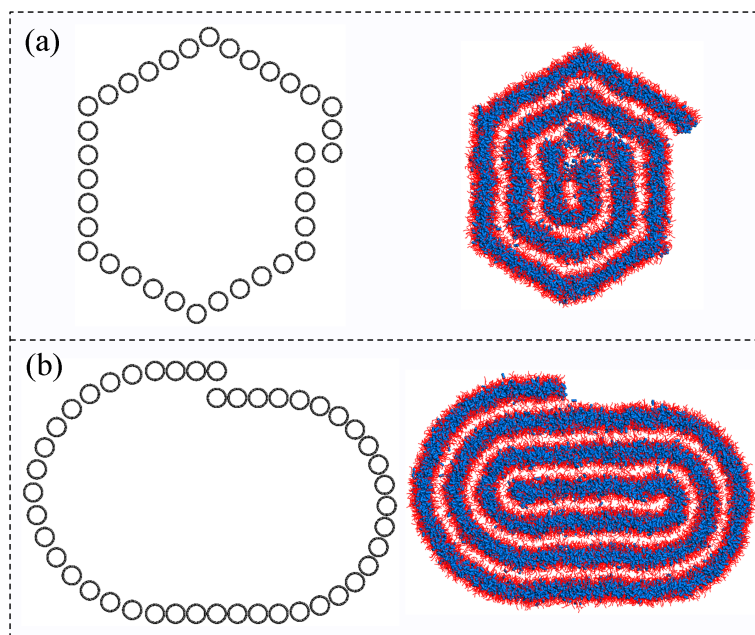


图 5-10 碳管阵列及多形性卷状变体

(a) 六边形; (b) 椭圆形

Fig5-10 Carbon nanotube arrays and polymorphic bilayer scrolls

(a) hexagon; (b) oval

5.3.4 卷状变体的延伸

上述这种获得卷状双分子层的办法可被称为“位错诱导”，通过局部错位，引导整个双分子层结构的连续。这种位错诱导的方法还可获得扩展，上述自组装结构的获得只在受限空间中引入了一个位错，同时使用多个位错可获得自组装结构新的突破。

如图 5-11 所示，我们在圆形碳管阵列中引入了 2 个和 3 个长度为 k 的位错，经过模拟，分别得到了右图的自组装形貌。这些自组装结构不再是单个完整的卷状双分子层，而是多个卷状双分子层的“交相呼应”，汇聚于中心一点，向四周发散。

我们没有将多个位错引入到其他形状的碳管阵列中展开模拟，但是可想而知，会出现更多形貌丰富的自组装结构。在这里，只能有限地引入了 2 个和 3 个位错，如果受限空间足够大，可以引入更多数量的位错，那么将会出现一些类似漩涡状的奇特的自组装结构。此外，我们选择的 k 值大小为层状相的层间距 l ，从而使相邻的两个双分子层连接起来；假如将 k 值大小设为 $2l$ 、 $3l$ 、 $4l$ ……便可在多层间隔的双分子层之间实现连接，从而得到更多形貌的自组装结构。这些思路我们并没有展开研究，但根据“逐层自组装现象”是容易理解的。这些结构均可视为层状相卷状变体的延伸。

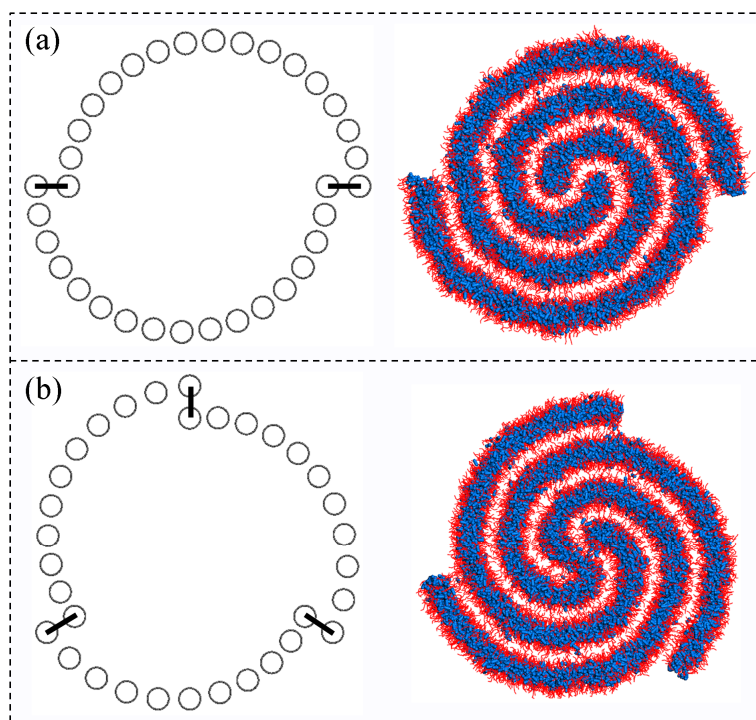


图 5-11 多重位错诱导下的自组装

(a) 双位错；(b) 三位错

Fig5-11 Multi-dislocation induced self-assembly

(a) bi-dislocation; (b) tri-dislocation

5.4 本章小结

在本章中, 根据上一章得到的“相态不变规则”, 我们对 70 wt %浓度下形成的 C_7E_3 层状相展开了进一步的调控与设计, 目的是得到形貌新颖的自组装纳米结构。

通过对管状双分子层自组装过程的分析, 我们发现了“逐层自组装现象”。这一现象十分重要, 直接引导了本章内容的展开。在“逐层自组装现象”的启示下, 我们发现了一系列新颖的自组装纳米结构, 成功地将表面活性剂层状相发展为多形性自组装纳米管和多形性自组装纳米卷结构。尤其是提出了“位错诱导”获得卷状结构的方法, 提供了一种简单、高效的调控自组装的思路, 在未来的自组装形貌调控、自组装结构设计中应当得到充分的关注。“逐层自组装现象”是自组装理论研究的重要发现, 而一系列新颖的自组装结构有望为纳米科技的发展提供借鉴。

本章内容属于第二章中所介绍的本文研究思路的最后一部分, 即利用已获得的自组装规律对自组装形貌进行定向调控与设计。在本章中获得的自组装结构十分新颖, 同时体现了定向调控与设计的思想, 发展了自组装定向调控与设计的方法, 明显达到了我们的预期目标。

结 论

在本论文中,我们采用粗粒化分子动力学模拟的方法,以正庚烷-3-聚氧乙烯醚为例,研究了表面活性剂分子在碳管阵列受限空间中的自组装行为。工作开展的目的是深入理解受限空间中表面活性剂的自组装规律或机理,进而初步实现自组装结构的定向调控与设计。通过研究,主要得到了以下结论:

(1) 在非受限空间中,随表面活性剂浓度的改变,得到了三种基本的自组装相态:球状胶束、蠕虫状胶束、层状相,其对应浓度分别为 20 wt %、50 wt %、70 wt %。

(2) 在受限空间中,表面活性剂的自组装行为遵循“相态不变规则”。所谓“相态不变规则”,是指在相同浓度下,非受限空间中得到的自组装相态的基本属性不会被受限空间所改变。在 50 wt %浓度下,非受限空间中的表面活性剂分子自组装成蠕虫状胶束,相同浓度的表面活性剂分子在受限空间中所形成的自组装结构均为蠕虫状胶束的变体,维持“蠕虫状”这一基本属性。同样,在受限空间中,浓度为 70 wt %的表面活性剂溶液中所形成的自组装结构均维持“双分子层”这一基本属性,为层状相的变体。

(3) 通过调整碳管阵列的尺寸和拓扑结构,我们得到了一系列的蠕虫状胶束的变体,包括棒状胶束、双螺旋结构、六角束、“钻头”状结构。

(4) 在对自组装层状相变体的调控中,我们发现了“逐层自组装现象”。所谓“逐层自组装现象”,是指在受限空间内部,表面活性剂双分子层由外到内、逐层组装成完整结构的现象。“逐层自组装现象”是一个非常重要的发现,使得自组装的定向调控与设计有章可循。在“逐层自组装现象”的启发下,我们设计并调控出了一系列新颖的自组装纳米结构,成功地将表面活性剂层状相扩展为多形性自组装纳米管和多形性自组装纳米卷。尤其提出了“位错诱导”获得自组装纳米卷的方法,有望成为一种普适的获得新颖自组装结构的手段。

综上所述,本论文发展了自组装的理论,首次提出了“相态不变规则”和“逐层自组装现象”,深化了对自组装的认识,使自组装调控变得有章可循;本论文获得了大量新颖的、不为人所知的表面活性剂自组装结构,有望在纳米材料的制备中发挥重要作用;本论文发展了自组装定向调控与设计的方法,可为该领域的后续研究提供参考。

此外,对于本论文,还有以下几点补充说明:

(1) 本论文的研究结论不限于碳管阵列受限空间。在我们的模型中,我们采用了碳管阵列,但碳管阵列并非产生本文研究结果的必要因素。相关的自组装规律及自组装

形貌调控方法，理应同样适用于其他物质的受限空间，如氧化铝、二氧化硅、聚合物等的纳米孔道。

(2) 本论文的研究结论不限于正庚烷-3-聚氧乙烯醚这一种表面活性剂分子。本论文自组装形貌的调控只是基于非受限空间中的蠕虫状胶束和层状相两种相态，采用其他分子的其他相态，有望获得更加丰富的自组装形貌。此外，本论文所发展的自组装理论、自组装的调控方法对纳米颗粒、嵌段共聚物等的自组装调控同样具有借鉴意义。

(3) 本论文所获得的自组装结构均为理论预测，要从实验上实现还需要克服一些困难。模型中构建的碳管阵列十分理想，实验中获得类似的受限空间本身就是很大的难题。对于此问题，在实验上应结合各种多孔材料，灵活开展工作。由于研究手段和工作性质决定，本论文的理论价值应得到更多的关注。

参考文献

- [1] Grzybowski B. A., Wilmer C. E., Kim J., et al. Self-Assembly: From Crystals to Cells[J]. *Soft Matter*, 2009, 5(6): 1110-1128
- [2] Service R. F. How Far Can We Push Chemical Self-Assembly[J]. *Science*, 2005, 309: 95
- [3] Whitesides G. M., Grzybowski B. Self-Assembly at All Scales[J]. *Science*, 2002, 295(5564): 2418-2421
- [4] Gröschel A. H., Walther A., Löbbling T. I., et al. Guided Hierarchical Co-assembly of Soft Patchy Nanoparticles[J]. *Nature*, 2013, 503: 247-251
- [5] Mann S. Self-Assembly and Transformation of Hybrid Nano-objects and Nanostructures under Equilibrium and Non-equilibrium Conditions[J]. *Nature Materials*, 2009, 8: 780-792
- [6] Busseron E., Ruff Y., Moulin E., et al. Supramolecular Self-Assemblies as Functional Nanomaterials[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(16): 7098-7140
- [7] Damasceno P. F., Engal M., Glotzer S. C. Predictive Self-Assembly of Polyhedra into Complex Structures[J]. *Science*, 2012, 337(27): 453-457
- [8] Chandler D. Interfaces and the Driving Force of Hydrophobic Assembly[J]. *Nature*, 2005, 437(7059): 640-647
- [9] Walther A., Muller A. H. Janus Particles: Synthesis, Self-Assembly, Physical Properties, and Applications[J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113(7): 5194-5261
- [10] Glotzer S. C., Solomon M. J. Anisotropy of Building Blocks and Their Assembly into Complex Structures[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(8): 557-562
- [11] Ramanathan M., Shrestha L. K., Mori T., et al. Amphiphile Nanoarchitectonics: From Basic Physical Chemistry to Advanced Applications[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(26): 10580-10611
- [12] Wang Z. G., Ding B. Engineering DNA Self-Assemblies as Templates for Functional Nanostructures[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2014, 47(6): 1654-1662
- [13] Hoeben F. J., Jonkheijm P., Meijer E., et al. About Supramolecular Assemblies of π -Conjugated Systems[J]. *Chemical Reviews*, 2005, 105(4): 1491-1546
- [14] Guo X. D., Qian Y., Zhang C. Y., et al. Can Drug Molecules Diffuse into the Core of Micelles?[J]. *Soft Matter*, 2012, 8(39): 9989-9995

- [15] Mura S., Nicolas J., Couvreur P. Stimuli-Responsive Nanocarriers for Drug Delivery[J]. *Nature Materials*, 2013, 12(11): 991-1003
- [16] Chen K.-J., Liang H.-F., Chen H.-L., et al. A Thermoresponsive Bubble-Generating Liposomal System for Triggering Localized Extracellular Drug Delivery[J]. *ACS Nano*, 2012, 7(1): 438-446
- [17] Dreiss C. A. Wormlike Micelles: Where Do We Stand? Recent Developments, Linear Rheology and Scattering Techniques[J]. *Soft Matter*, 2007, 3(8): 956-970
- [18] Yang J. Viscoelastic Wormlike Micelles and Their Applications[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2002, 7(5): 276-281
- [19] Sorrenti A., Illa O., Ortuno R. M. Amphiphiles in Aqueous Solution: Well Beyond a Soap Bubble[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(21): 8200-8219
- [20] Shi Y., Wan Y., Zhao D. Ordered Mesoporous Non-oxide Materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(7): 3854-3878
- [21] Palmqvist A. E. C. Synthesis of Ordered Mesoporous Materials Using Surfactant Liquid Crystals or Micellar Solutions[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2003, 8(2): 145-155
- [22] He X., Shinoda W., DeVane R., et al. Parameterization of a Coarse-Grained Model for Linear Alkylbenzene Sulfonate Surfactants and Molecular Dynamics Studies of Their Self-Assembly in Aqueous Solution[J]. *Chemical Physics Letters*, 2010, 487(1-3): 71-76
- [23] Bishop K. J., Wilmer C. E., Soh S., et al. Nanoscale Forces and Their Uses in Self-Assembly[J]. *Small*, 2009, 5(14): 1600-1630
- [24] He W. D., Sun X. L., Wan W. M., et al. Multiple Morphologies of PAA-b-PSt Assemblies Throughout RAFT Dispersion Polymerization of Styrene with PAA Macro-CTA[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(9): 3358-3365
- [25] Glotzer S. C., Horsch M. A., Iacovella C. R., et al. Self-Assembly of Anisotropic Tethered Nanoparticle Shape Amphiphiles[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2005, 10(5-6): 287-295
- [26] 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): 6693-6697
- [27] Wang C., Wang Z., Zhang X. Amphiphilic Building Blocks for Self-Assembly: From

- Amphiphiles to Supra-Amphiphiles[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2012, 45(4): 608-618
- [28] Zhang X., Wang C. Supramolecular Amphiphiles[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(1): 94-101
- [29] Kang Y., Liu K., Zhang X. Supra-Amphiphiles: A New Bridge between Colloidal Science and Supramolecular Chemistry[J]. *Langmuir*, 2014, 30(21): 5989-6001
- [30] Wu Z., Yan Y., Huang J. Advanced Molecular Self-Assemblies Facilitated by Simple Molecules[J]. *Langmuir*, 2014, 30(48): 14375-14384
- [31] Peng S., Guo Q., Hughes T. C., et al. Reversible Photorheological Lyotropic Liquid Crystals[J]. *Langmuir*, 2014, 30(3): 866-872
- [32] Takahashi Y., Yamamoto Y., Hata S., et al. Unusual Viscoelasticity Behaviour in Aqueous Solutions Containing a Photoresponsive Amphiphile[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 407: 370-374
- [33] Lu Y., Zhou T., Fan Q., et al. Light-Responsive Viscoelastic Fluids Based on Anionic Wormlike Micelles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 412: 107-111
- [34] Sangwai A. V., Sureshkumar R. Binary Interactions and Salt-Induced Coalescence of Spherical Micelles of Cationic Surfactants from Molecular Dynamics Simulations[J]. *Langmuir*, 2012, 28(2): 1127-1135
- [35] Morrow B. H., Koenig P. H., Shen J. K. Self-Assembly and Bilayer-Micelle Transition of Fatty Acids Studied by Replica-Exchange Constant pH Molecular Dynamics[J]. *Langmuir*, 2013, 29(48): 14823-14830
- [36] Ma S., Xiao M., Wang R. Formation and Structural Characteristics of Thermosensitive Multiblock Copolymer Vesicles[J]. *Langmuir*, 2013, 29(51): 16010-16017
- [37] Morkved T. L., Lu M., Urbas A. M., et al. Local Control of Microdomain Orientation in Diblock Copolymer Thin Films with Electric Fields[J]. *Science*, 1996, 273(16): 931-933
- [38] Thurn-Albrecht T. Ultrahigh-Density Nanowire Arrays Grown in Self-Assembled Diblock Copolymer Templates[J]. *Science*, 2000, 290(5499): 2126-2129
- [39] Nikoubashman A., Register R. A., Panagiotopoulos A. Z. Simulations of Shear-Induced Morphological Transitions in Block Copolymers[J]. *Soft Matter*, 2013, 9(42): 9960-9971
- [40] Guo R., Tan Z., Xu K., et al. Length-Dependent Assembly of a Stiff Polymer Chain at the Interface of a Carbon Nanotube[J]. *ACS Macro Letters*, 2012, 1(8): 977-981

- [41] Lee H., Kim H. Self-Assembly of Lipids and Single-Walled Carbon Nanotubes: Effects of Lipid Structure and PEGylation[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(16): 9327-9333
- [42] Liu Y., Chipot C., Shao X., et al. Free-Energy Landscape of the Helical Wrapping of a Carbon Nanotube by a Polysaccharide[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(5): 1851-1856
- [43] Tan Z., Abe H., Naito M., et al. Arrangement of Palladium Nanoparticles Templated by Supramolecular Self-Assembly of SDS Wrapped on Single-Walled Carbon Nanotubes[J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(24): 4363-4365
- [44] Yabu H., Higuchi T., Jinnai H. Frustrated Phases: Polymeric Self-Assemblies in a 3D Confinement[J]. *Soft Matter*, 2014, 10(17): 2919-2931
- [45] Yu B., Sun P., Chen T., et al. Confinement-Induced Novel Morphologies of Block Copolymers[J]. *Physical Review Letters*, 2006, 96(13): 138306
- [46] Bates F. S., Fredrickson G. H. Block Copolymers—Designer Soft Materials[J]. *Physics Today*, 1999, 52(2): 32-38
- [47] Shin K., Xiang H., Moon S. I., et al. Curving and Frustrating Flatland[J]. *Science*, 2004, 306: 76
- [48] Shi A.-C., Li B. Self-Assembly of Diblock Copolymers under Confinement[J]. *Soft Matter*, 2013, 9(5): 1398-1413
- [49] Yu B., Jin Q., Ding D., et al. Confinement-Induced Morphologies of Cylinder-Forming Asymmetric Diblock Copolymers[J]. *Macromolecules*, 2008, 41(11): 4042-4054
- [50] Ma M., Thomas E. L., Rutledge G. C., et al. Gyroid-Forming Diblock Copolymers Confined in Cylindrical Geometry: A Case of Extreme Makeover for Domain Morphology[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(6): 3061-3071
- [51] Yu B., Sun P., Chen T., et al. Self-Assembled Morphologies of Diblock Copolymers Confined in Nanochannels: Effects of Confinement Geometry[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2007, 126(20): 204903
- [52] Yin Y., Sun P., Chen T., et al. Simulated Annealing Study of Diblock Copolymer Thin Films Confined between Two Homogeneous Surfaces[J]. *ChemPhysChem*, 2004, 5(4): 540-548

- [53] Huang J.-H., Li X.-Z. Self-Assembly of Double Hydrophilic Block Copolymer–Nanoparticle Mixtures within Nanotubes[J]. *Soft Matter*, 2012, 8(21): 5881-5887
- [54] Müter D., Shin T., Demé B., et al. Surfactant Self-Assembly in Cylindrical Silica Nanopores[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(9): 1442-1446
- [55] Müter D., Widmann M. A., Bock H. Surfactant Self-Assembly in Cylindrical Pores: Insights from Mesoscale Simulations[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(13): 2153-2157
- [56] Arai N., Yasuoka K., Zeng X. C. Self-Assembly of Surfactants and Polymorphic Transition in Nanotubes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(25): 7916-7920
- [57] Arai N., Yasuoka K., Zeng X. C. Self-Assembly of Triblock Janus Nanoparticle in Nanotube[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2013, 9(1): 179-187
- [58] Liang R., Xu J., Deng R., et al. Assembly of Polymer-Tethered Gold Nanoparticles under Cylindrical Confinement[J]. *ACS Macro Letters*, 2014, 3(5): 486-490
- [59] McCullagh M., Prytkova T., Tonzani S., et al. Modeling Self-Assembly Processes Driven by Nonbonded Interactions in Soft Materials[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(34): 10388-10398
- [60] Shinoda W., DeVane R., Klein M. L. Computer Simulation Studies of Self-Assembling Macromolecules[J]. *Current Opinion in Structural Biology*, 2012, 22(2): 175-186
- [61] Marrink S. J., Risselada H. J., Yefimov S., et al. The MARTINI Force Field: Coarse Grained Model for Biomolecular Simulations[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(27): 7812-7824
- [62] Shinoda W., DeVane R., Klein M. L. Multi-Property Fitting and Parameterization of a Coarse Grained Model for Aqueous Surfactants[J]. *Molecular Simulation*, 2007, 33(1-2): 27-36
- [63] Velinova M., Sengupta D., Tadjer A. V., et al. Sphere-to-Rod Transitions of Nonionic Surfactant Micelles in Aqueous Solution Modeled by Molecular Dynamics Simulations[J]. *Langmuir*, 2011, 27(23): 14071-14077
- [64] Sangwai A. V., Sureshkumar R. Coarse-Grained Molecular Dynamics Simulations of the Sphere to Rod Transition in Surfactant Micelles[J]. *Langmuir*, 2011, 27(11): 6628-6638

- [65] Guo R., Liu Z., Xie X.-M., et al. Harnessing Dynamic Covalent Bonds in Patchy Nanoparticles: Creating Shape-Shifting Building Blocks for Rational and Responsive Self-Assembly[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(8): 1221-1226
- [66] Guo C., Luo Y., Zhou R., et al. Probing the Self-Assembly Mechanism of Diphenylalanine-Based Peptide Nanovesicles and Nanotubes[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(5): 3907-3918
- [67] Zheng X., Wang D., Shuai Z. Coarse-Grained Molecular Dynamics Simulations of Photoswitchable Assembly and Disassembly[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(9): 3681-3689
- [68] Li Z., Wang P., Liu B., et al. Unusual, Photo-Induced Self-Assembly of Azobenzene-Containing Amphiphiles[J]. *Soft Matter*, 2014, 10(43): 8758-8764
- [69] Wu D., Yang X. Coarse-Grained Molecular Simulation of Self-Assembly for Nonionic Surfactants on Graphene Nanostructures[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 116(39): 12048-12056
- [70] Tummala N. R., Grady B. P., Striolo A. Lateral Confinement Effects on the Structural Properties of Surfactant Aggregates: SDS on Graphene[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12(40): 13137-13143
- [71] Xu Z., Yang X., Yang Z. A Molecular Simulation Probing of Structure and Interaction for Supramolecular Sodium Dodecyl Sulfate/Single-Wall Carbon Nanotube Assemblies[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(3): 985-991
- [72] Suttipong M., Tummala N. R., Kitiyanan B., et al. Role of Surfactant Molecular Structure on Self-Assembly: Aqueous SDBS on Carbon Nanotubes[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(35): 17286-17296
- [73] Suttipong M., Tummala N. R., Striolo A., et al. Salt-Specific Effects in Aqueous Dispersions of Carbon Nanotubes[J]. *Soft Matter*, 2013, 9(14): 3712-3719
- [74] Marrink S. J., Tieleman D. P. Perspective on the Martini Model[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(16): 6801-6822
- [75] Leimkuhler B., Noorizadeh E., Penrose O. Comparing the Efficiencies of Stochastic Isothermal Molecular Dynamics Methods[J]. *Journal of Statistical Physics*, 2011, 143(5): 921-942
- [76] Patra N., Song Y., Král P. Self-Assembly of Graphene Nanostructures on Nanotubes[J].

ACS Nano, 2011, 5(3): 1798-1804

[77] Lv C., Xue Q., Shan M., et al. Self-Assembly of Double Helical Nanostructures inside Carbon Nanotubes[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(10): 4191-4199

[78] Snir Y., Kamine R. D. Etrophically Driven Helix Formation[J]. *Science*, 2005, 307(18): 1067

[79] Li S., Wang X., Zhang L., et al. Concentric Lamella Structures of Symmetric Diblock Copolymers Confined in Cylindrical Nanopores[J]. *Polymer*, 2009, 50(21): 5149-5157

[80] Park J. H., Yin J., Kalra V., et al. Role of Nanoparticle Selectivity in the Symmetry Breaking of Cylindrically Confined Block Copolymers[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(14): 7653-7668

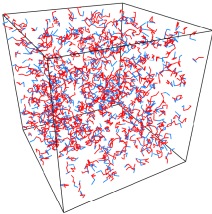
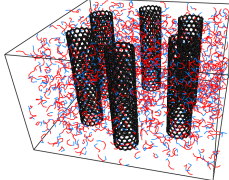
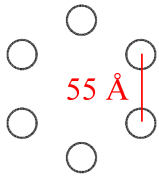
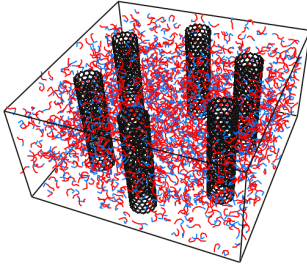
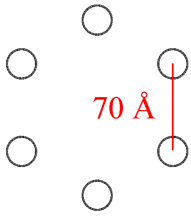
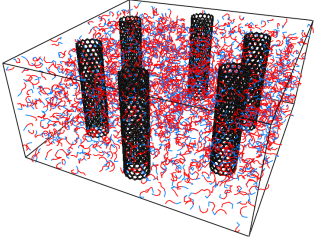
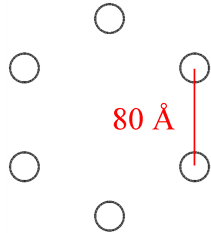
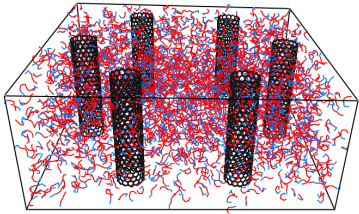
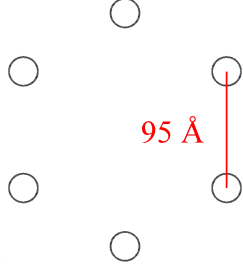
[81] Mpourmpakis G., Tylianakis E., Froudakis G. E. Carbon Nanoscrolls: A Promising Material for Hydrogen Storage[J]. *Nano Letters*, 2007, 7(7): 1893-1897

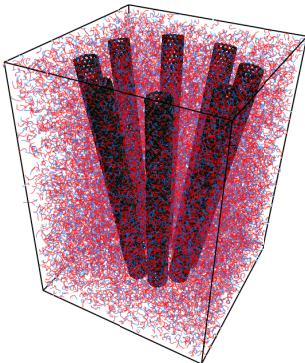
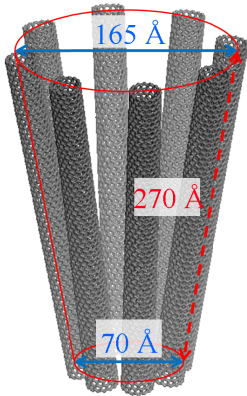
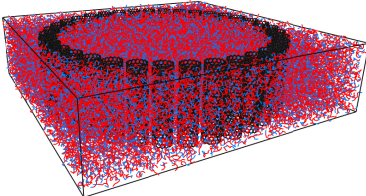
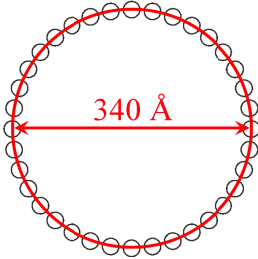
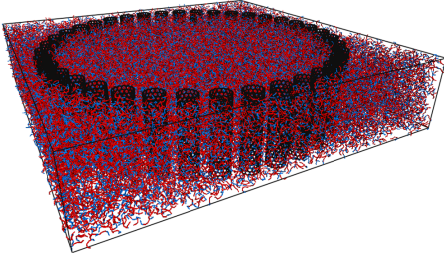
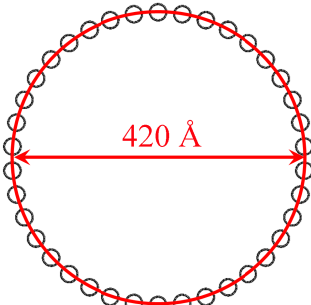
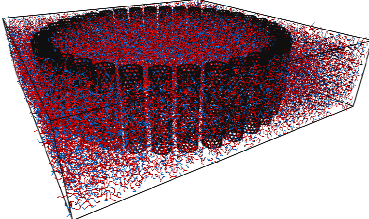
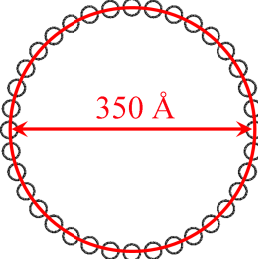
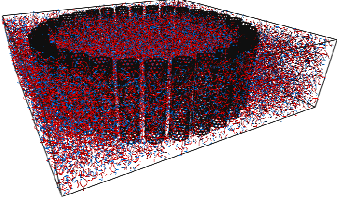
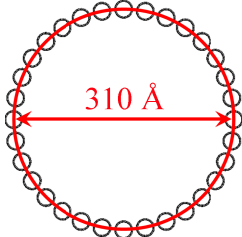
[82] Viculis L. M., Mack J. J., Kaner R. B. A Chemical Route to Carbon Nanoscrolls[J]. *Science*, 2003, 299(5611): 1361

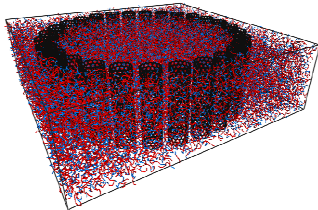
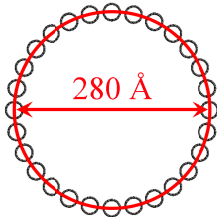
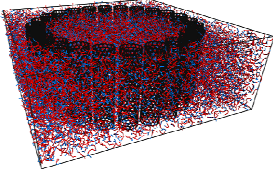
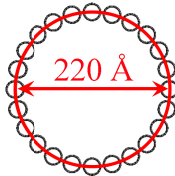
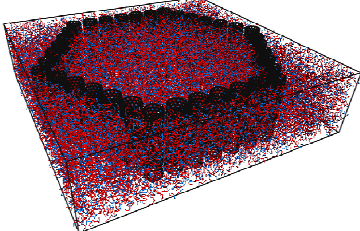
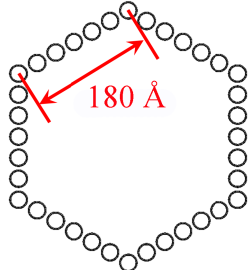
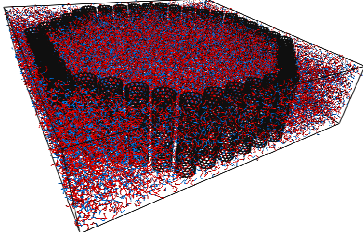
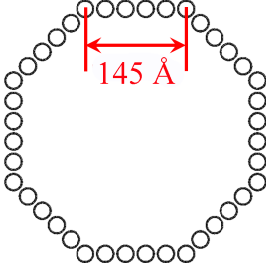
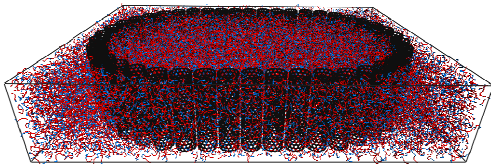
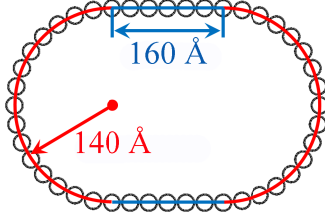
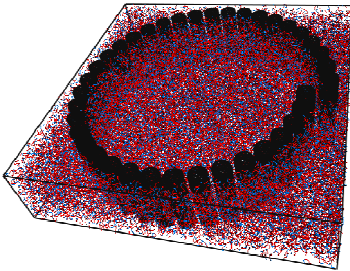
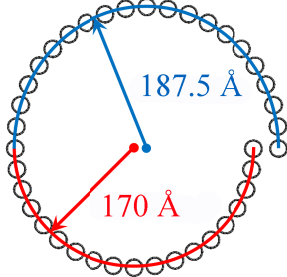
[83] Xie X., Ju L., Feng X., et al. Controlled Fabrication of High-quality Carbon Nanoscrolls from Monolayer Graphene[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(7): 2565-2570

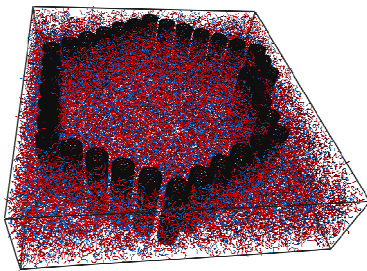
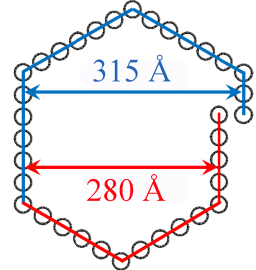
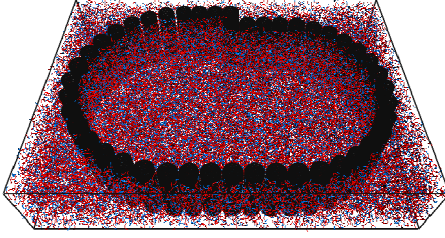
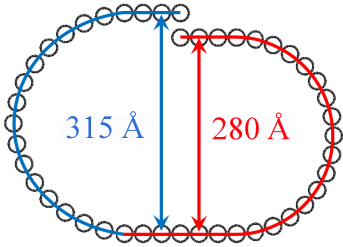
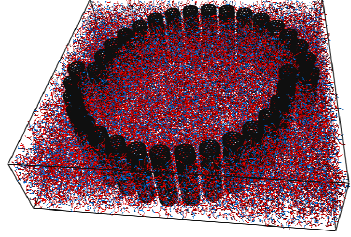
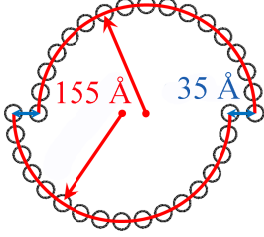
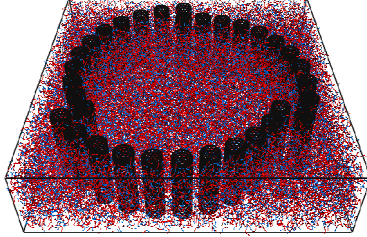
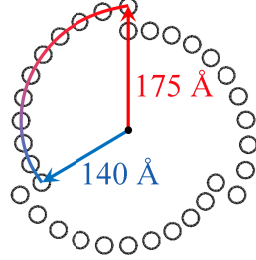
附录

本论文中所用模型的详细参数^a

| 文中编号 | 模型及其尺寸/Å | 碳管阵列参数 | 表面活性剂浓度 |
|-------|--|--|---------|
| 图 3-2 |  100×100×100 | 无 | 10 wt % |
| | | | 20 wt % |
| | | | 30 wt % |
| | | | 40 wt % |
| | | | 50 wt % |
| | | | 60 wt % |
| |  170×170×100 |  55 Å | 20 wt % |
| | | | 50 wt % |
| | | | 70 wt % |
| |  200×200×100 |  70 Å | 20 wt % |
| | | | 50 wt % |
| | | | 70 wt % |
| 图 4-2 |  220×220×100 |  80 Å | 20 wt % |
| | | | 50 wt % |
| | | | 70 wt % |
| |  250×250×100 |  95 Å | 20 wt % |
| | | | 50 wt % |
| | | | 70 wt % |

| 文中编号 | 模型及其尺寸/Å | 碳管阵列参数 | 表面活性剂浓度 |
|----------|--|--|---------|
| 图 4-7 |  220×220×300 |  | 50 wt % |
| 图 4-8 |  400×400×100 |  | 70 wt % |
| 图 5-2(b) |  480×480×100 |  | 70 wt % |
| 图 5-2(c) |  410×410×100 |  | 70 wt % |
| 图 5-2(d) |  370×370×100 |  | 70 wt % |

| 文中编号 | 模型及其尺寸/Å | 碳管阵列参数 | 表面活性剂浓度 |
|----------|--|--|---------|
| 图 5-2(e) |  340×340×100 |  | 70 wt % |
| 图 5-2(f) |  280×280×100 |  | 70 wt % |
| 图 5-5(a) |  400×400×100 |  | 70 wt % |
| 图 5-5(b) |  400×400×100 |  | 70 wt % |
| 图 5-5(c) |  500×340×100 |  | 70 wt % |
| 图 5-8 |  420×420×100 |  | 70 wt % |

| 文中编号 | 模型及其尺寸/Å | 碳管阵列参数 | 表面活性剂浓度 |
|-----------|--|--|---------|
| 图 5-10(a) |  380×420×100 |  | 70 wt % |
| 图 5-10(b) |  520×370×100 |  | 70 wt % |
| 图 5-11(a) |  400×370×100 |  | 70 wt % |
| 图 5-11(b) |  400×400×100 |  | 70 wt % |

^a 模型中表面活性剂亲水和疏水基团分别显示为红色和蓝色，碳纳米管显示为黑色，水未被显示。表面活性剂浓度为表面活性剂分子在水溶液中的质量百分数。模型的尺寸中三个数值分别表示矩形盒子的三个边长。

攻读硕士学位期间取得的学术成果

以第一作者发表的文章：

- [1] **Zhen Li**, Pan Wang, Youguo Yan, Run Wang, Jun Zhang, Caili Dai and Songqing Hu. Tuning and Designing the Self-Assembly of Surfactants: The Magic of Carbon Nanotube Arrays[J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2013, 4(22): 3962-3966.
- [2] **Zhen Li**, Pan Wang, Bing Liu, Yefei Wang, Jun Zhang, Youguo Yan and Yunyun Ma. Unusual, Photo-Induced Self-Assembly of Azobenzene-Containing Amphiphiles[J]. Soft Matter, 2014, 10(43): 8758-8764.
- [3] **Zhen Li**, Pan Wang, Yunyun Ma, Jun Zhang, Caili Dai, Youguo Yan, and Bing Liu. Tuning the Self-Assembly of Surfactants by the Confinement of Carbon Nanotube Arrays: A Cornucopia of Lamellar Phase Variants[J]. Nanoscale, 2015, 7(14): 6069-6074.

致 谢

如果说每个人的成长都离不开引路人，那么张军老师之于我便是十分重要的一位。读研至今三年时间并不算长，但是张老师对我的谆谆教导却积累得很厚。张老师将我引入到了科研的道路上，教给我方法、鼓励我创新，改变我的思维方式，让我在科研上不断进步。我所取得的每一点成绩都离不开老师耐心的指导、事无巨细的帮助。张老师对我的影响远不止于科研，很多时候无助、迷茫，是老师一次次的交流和鼓励，让我的未来更加明晰；很多时候遭遇困难、内心脆弱，是老师的关心呵护，让我感受到了家一样的温暖。对于老师的教导，或许我还体会不深、做的不够，但是老师实事求是的作风、严谨治学的精神、精益求精的态度、对社会强烈的责任感已经在我的内心播下了种子，慢慢萌芽。我相信这一切都会成为我整个人生宝贵的财富、强大的力量！在此，对张老师致以最诚挚的感谢，祝福张老师身体健康、阖家幸福！

课题组不仅是一个优良的科研集体，更是一个温暖的大家庭。感谢课题组燕友果老师、刘冰老师、孙晓丽老师对集体的付出、对我们的帮助，祝你们工作顺利、心想事成。感谢王攀师兄，是你带着我一步步学习、提高，你的付出是我的工作顺利开展的基础和保证。感谢钟杰师兄、马云云师妹、刘志斌师弟、李传勇师弟等课题组所有同学的帮助与陪伴。祝课题组取得更多更好的成绩！

感谢理学院对我的培养，感谢各位老师的教导和帮助，感谢所有同学的陪伴。

陈海香、李文、刘亮同学，我似乎不需要对你们说“感谢”二字，因为我们早已不分你我，我们不只是共同学习、科研的同学，更是共同成长的朋友、同甘共苦的家人……未来可能天各一方，但我会一直都在。

还要特别感谢科研领域的国际同行们，感谢你们在各自的领域所作出的贡献，那是我们开展工作的基础；感谢你们的建议与帮助，使得我们的工作不断完善。

最后，感谢我的家人，是你们支持着我一路走来。你们的爱让我成长和追求，明白什么是责任和担当。我会用行动代替祝福，我爱你们！