

文章编号: 1008-9357(2025)04-0318-08

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20250416001

## 二元聚合物接枝纳米粒子的界面自组装行为

邵明旭, 林嘉平, 张良顺

(华东理工大学材料科学与工程学院, 上海市先进聚合物材料重点实验室, 上海 200237)

**摘要:** 作为一种介尺度的“原子等价物”, 聚合物接枝纳米粒子可自组装形成周期性有序的超晶格, 是一类新颖的凝聚态物质。本文构建了聚合物接枝纳米粒子的粗粒化模型, 采用 Monte Carlo 模拟方法研究了二元纳米粒子的界面自组装行为。模拟结果表明: 二元纳米粒子界面自组装可形成多种类型的超晶格结构, 例如 AB、AB<sub>2</sub>、AB<sub>3</sub> 和 A<sub>4</sub>B<sub>6</sub> 型等。通过改变界面作用强度、有效半径比以及纳米粒子间相互作用强度等参数可调控超晶格结构和类型。Monte Carlo 模拟方法能重现二元纳米粒子界面自组装体系的实验结果, 并发现了多种未曾报道的超晶格结构。

**关键词:** 纳米粒子; 界面自组装; 理论模拟; 超晶格; 相图

**中图分类号:** O414; O552

**文献标志码:** A

## Interfacial Self-Assembly Behaviors of Binary Mixtures of Polymer-Grafted Nanoparticles

SHAO Mingxu, LIN Jiaping, ZHANG Liangshun

(Shanghai Key Laboratory of Advanced Polymeric Materials, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** As a mesoscale “atomic analogue”, polymer-grafted nanoparticles can self-assemble into periodic ordered superlattices, representing a novel class of condensed matter. In this study, a coarse-grained model of polymer-grafted nanoparticles coupled with Monte Carlo method is proposed to investigate the interfacial self-assembly behaviors of binary nanoparticle systems. Monte Carlo simulation results demonstrate that binary nanoparticles, through interfacial self-assembly, can form various types of superlattices such as AB, AB<sub>2</sub>, AB<sub>3</sub>, and A<sub>4</sub>B<sub>6</sub> architectures. The types and architectures of these superlattices are effectively regulated by key parameters including interfacial interaction strength, effective radius ratio, and interparticle interaction intensity. Importantly, Monte Carlo simulation not only reproduces experimental observations of interfacial self-assembly of binary nanoparticles, but also reveals multiple previously unreported superlattice architectures.

**Key words:** nanoparticle; interfacial self-assembly; theoretical simulation; superlattice; phase diagram

尺寸在 1~100 nm、形状高度规整的纳米粒子被认为介尺度的“原子等价物”<sup>[1-3]</sup>。将聚合物链接枝到纳米粒子表面, 不仅可以显著提升其稳定性, 还能赋予其多样化的功能。进一步, 将该纳米粒子作为介尺度的

收稿日期: 2025-04-16

基金项目: 国家自然科学基金 (22333002; 22073028)

作者简介: 邵明旭 (1999—), 男, 山东淄博人, 硕士生, 主要研究方向为纳米粒子自组装行为。E-mail: 1240978281@qq.com

通信联系人: 张良顺, E-mail: zhangls@ecust.edu.cn

引用格式: 邵明旭, 林嘉平, 张良顺. 二元聚合物接枝纳米粒子的界面自组装行为 [J]. 功能高分子学报, 2025, 38(4): 318-325.

**Citation:** SHAO Mingxu, LIN Jiaping, ZHANG Liangshun. Interfacial Self-Assembly Behaviors of Binary Mixtures of Polymer-Grafted Nanoparticles [J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(4): 318-325.

构建基元,在聚合物配体分子间相互作用的驱动下自组装形成周期性有序的超晶格,即类比于晶体中原子的长程有序阵列<sup>[4-6]</sup>。在液-液、液-气或固-液等多相界面处调控纳米粒子的相互作用,可以实现二维及准二维超晶格的精准构筑<sup>[7,8]</sup>。长春应化所姜伟教授课题组<sup>[9]</sup>开发了乳液受限自组装方法,该方法通过调控聚合物接枝纳米粒子组成和有效尺寸(如链长),观察到了多种类型的超晶格结构,例如 AB、AB<sub>2</sub>、AB<sub>3</sub>、Cu<sub>3</sub>Au、CaB<sub>6</sub>和 NaZn<sub>13</sub>等。作为一类新颖的凝聚态物质,超晶格材料具有优于单个纳米粒子的物理化学性质,因此成为光电子、催化、生物医学等领域的理想材料<sup>[10-15]</sup>。

超晶格结构的理性设计和构建被认为是由介观基元向宏观器件迈进的一条有效途径。然而,聚合物接枝纳米粒子体系的参数空间维度高(如纳米粒子几何参数和组成、聚合物链长度和化学性质以及多相界面的相互作用等)<sup>[16-19]</sup>,调控组合参数逐步逼近目标超晶格需要的实验次数极多,这导致超晶格优化的效率低。更重要的是,相较于短链配体修饰的纳米粒子已实现三十余种超晶格结构<sup>[20,21]</sup>,聚合物接枝纳米粒子的组装构型多样性仍显不足,目前仅报道了十余种明确结构<sup>[9]</sup>。为了提高新型超晶格的探索效率,需要新的结构设计方法。计算机模拟在阐明实验机理、指导实验设计等方面具有极大优势,使其成为研究聚合物接枝纳米粒子自组装的重要方法<sup>[22,23]</sup>。

本文采用 Monte Carlo 模拟方法,研究了二元聚合物接枝纳米粒子的界面自组装行为,获得了多种有序层状超晶格,并绘制了超晶格结构的相图;分析了纳米粒子有效半径比、纳米粒子间相互作用强度和界面作用强度对自组装行为的影响;证明了 Monte Carlo 模拟方法的有效性,为二元聚合物接枝纳米粒子的界面自组装的实验研究提供了理论支持和指导。

## 1 模拟方法

本文的研究对象是受限双层流体界面的二元聚合物接枝纳米粒子。为了简化模拟体系,A、B两种类型的聚合物纳米粒子被视为有效半径为  $R_{\text{eff},A}$  和  $R_{\text{eff},B}$  的球体(图 1(a))。固定  $R_{\text{eff},A} = 3\sigma$  ( $\sigma$  表示长度单元),改变另一种球体半径  $R_{\text{eff},B}$ 。球体间的相互作用采用 Lennard-Jones (LJ) 成对势 ( $U_{\alpha\beta}$ ) 表示:

$$U_{\alpha\beta} = 4\varepsilon_{\alpha\beta} \left[ \left( \frac{\sigma}{d - \Delta_{\alpha\beta}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{d - \Delta_{\alpha\beta}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

其中: $\alpha\beta$  为 AA、AB 或 BB,表示纳米粒子对相互作用的类型; $d$  为纳米粒子之间的距离; $\Delta_{\alpha\beta} = R_{\text{eff},\alpha} + R_{\text{eff},\beta} - \sigma$ 。需要提及的是,纳米粒子间相互作用强度( $\varepsilon_{\alpha\beta}$ )与其有效半径成正比,遵循 Lorentz-Berthelot 规则<sup>[24]</sup>:

$$\varepsilon_{BB} = \frac{R_{\text{eff},B}}{R_{\text{eff},A}} \varepsilon_{AA}, \quad \varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_{AA} \varepsilon_{BB}} = \frac{R_{\text{eff},B}}{R_{\text{eff},A}} \varepsilon_{AA} \quad (2)$$

LJ 成对势是一种经典的分子间相互作用势,广泛应用于描述范德华力和排斥力的综合作用;另外,接枝的纳米粒子通常通过表面修饰分子与周围环境发生相互作用,这些修饰分子的相互作用可以在一定程度上简化为短程的范德华力和排斥力,如单组分聚合物接枝纳米粒子自组装形成超晶格<sup>[22]</sup>。

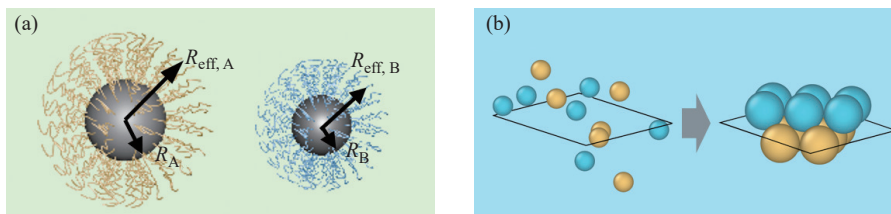


图 1 (a) 聚合物接枝纳米粒子的示意图; (b) 二元纳米粒子的界面自组装模型示意图

Fig. 1 (a) Schematic illustration of polymer-grafted nanoparticles; (b) Schematic diagram of self-assembly model of binary mixture of nanoparticles at interface

为了描述纳米粒子与双层流体的相互作用,使用依赖于聚合物接枝纳米粒子位置( $z$ )的界面能来表示其在界面处的表面张力。A 纳米粒子的界面能( $\Delta F_A$ )为:

$$\Delta F_A = \begin{cases} 0 & z \leq -R_{\text{eff}, A} \\ -\pi(R_{\text{eff}, A}^2 - z^2)\gamma + 2\pi R_{\text{eff}, A}(R_{\text{eff}, A} + z)\Delta\gamma & |z| < R_{\text{eff}, A} \\ 4\pi R_{\text{eff}, A}^2 \Delta\gamma & z \geq R_{\text{eff}, A} \end{cases} \quad (3)$$

其中,  $\gamma$  为两种流体间的表面张力,  $\Delta\gamma$  为纳米粒子与两种流体之间的表面张力差。当 A 纳米粒子完全处于低表面张力的流体时, 即  $z \leq -R_{\text{eff}, A}$ , 界面能为 0; 当 A 纳米粒子处于两种流体的界面时, 即  $|z| < R_{\text{eff}, A}$ , 两种流体的表面张力  $\gamma$  作用于纳米粒子与流体界面的横截面, 界面能为作用力与面积的乘积; 当 A 纳米粒子完全处于高表面张力的流体时, 即  $z \geq R_{\text{eff}, A}$ , 界面能为  $4\pi R_{\text{eff}, A}^2 \Delta\gamma$ 。

B 纳米粒子的界面能( $\Delta F_B$ )为:

$$\Delta F_B = \begin{cases} 4\pi R_{\text{eff}, B}^2 \Delta\gamma & z \leq -R_{\text{eff}, B} \\ -\pi(R_{\text{eff}, B}^2 - z^2)\gamma + 2\pi R_{\text{eff}, B}(R_{\text{eff}, B} - z)\Delta\gamma & |z| < R_{\text{eff}, B} \\ 0 & z \geq R_{\text{eff}, B} \end{cases} \quad (4)$$

该研究体系的总能量( $E_{\text{total}}$ )由粒子之间的相互作用能和粒子与流体间的相互作用能共同构成:

$$E_{\text{total}} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N U_{I(i)I(j)} + \sum_{i=1}^N \Delta F_{I(i)} \quad (5)$$

其中,  $N$  为纳米粒子数目,  $I$  为确定纳米粒子类型的函数。为了提高纳米粒子界面自组装的模拟效率, 模拟方法采用 Zhou 等<sup>[25]</sup> 拓展的 Monte Carlo 模拟方法, 并引入了随机、旋转、置换等纳米粒子的移动方式以提高采样效率。

纳米粒子的自组装行为由 4 个无量纲的参数来描述: 纳米粒子有效半径比( $r=R_{\text{eff}, B}/R_{\text{eff}, A}$ )、界面作用强度( $\chi, \Delta\gamma$  与  $\gamma$  之比)、A 纳米粒子数量( $N_A$ )和 B 纳米粒子数量( $N_B$ )之比( $p$ )、无量纲的纳米粒子间相互作用强度( $\varepsilon$ ), 其中  $\varepsilon$  由式(6)计算得到:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_{AA}}{\pi R_{\text{eff}, A} \gamma} \quad (6)$$

## 2 结果与讨论

采用 Monte Carlo 方法研究了多维参数空间中二元纳米粒子界面自组装行为。为了降低体系的参数空间, 首先, 讨论等有效半径的二元纳米粒子界面自组装行为, 即: 当 A 和 B 纳米粒子的有效半径相等( $r=1$ )时, 讨论  $\chi$  和  $\varepsilon$  对二元纳米粒子自组装结构和机理的影响。然后, 当  $\varepsilon$  相同时, 探讨  $\chi$  和  $r$  参数空间中二元纳米粒子界面自组装行为。最后, 比较 Monte Carlo 模拟的自组装结果与实验结果, 验证模拟结果的有效性。

### 2.1 等有效半径的二元纳米粒子界面自组装行为

由于大多数受限二元纳米粒子自组装结构为周期性图案, 通过使用周期性边界条件, 可以在较小的模拟系统中研究二元纳米粒子的自组装行为, 同时减少了计算复杂度和时间。纳米粒子总数( $N$ )为 12,  $p$  为 1.0。模拟盒子为  $100\sigma$  的正方体, 并且满足周期性边界条件。将模拟步数设置为 3000 步, 直到体系总能量不再变化。模拟的参数空间设定为  $0.04 \leq \varepsilon \leq 1.00$  和  $0 \leq \chi \leq 1.0$ 。

Monte Carlo 模拟的等有效半径二元纳米粒子的界面自组装结构如图 2(a~c)所示。单层结构的特征是两种纳米粒子均分布于界面处并形成六方堆积的图案(图 2(a))。在双层结构中, 两种纳米粒子分别分布于界面的上或下方并各自形成有序排列(图 2(b))。团簇结构的一部分纳米粒子分布于界面之上, 而另一部分纳米粒子位于流体中(图 2(c))。

在  $\varepsilon$  和  $\chi$  参数空间中, 二元纳米粒子界面自组装结构的相图如图 2(d)所示。 $\varepsilon$  较小时, 两种纳米粒子分布于界面, 形成单层结构; 增加界面作用强度  $\chi$ , 纳米粒子相互交错地形成双层结构; 进一步增加  $\chi$ , 纳米粒子形成团簇结构。需要提及的是, 当  $\varepsilon$  较大时, 二元纳米粒子都自组装形成团簇结构。

为了理解二元纳米粒子的界面自组装机理, 分析了能量贡献与真实、最佳界面位置的关系。能量贡献包

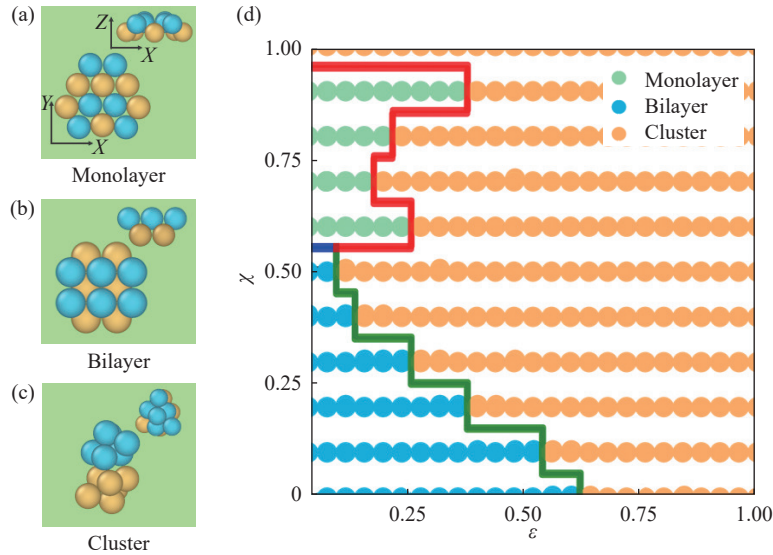


图 2 (a~c) 界面自组装结构的俯视图(X-Y)和侧视图(X-Z): (a)单层、(b)双层和(c)团簇结构; (d)在  $\varepsilon$ - $\chi$  参数空间中, 界面自组装结构的相图(实心圆代表 Monte Carlo 模拟数据点, 曲线表示相边界)

Fig. 2 (a—c) Top (X-Y) and side (X-Z) views of representative self-assembled structures at the interfaces: (a) monolayer, (b) bilayer and (c) cluster structures; (d) Phase diagram of self-assembled structures in  $\varepsilon$ - $\chi$  parameter space (The filled circles represent the data points of Monte Carlo simulation, and the curves represent the boundaries phases)

括纳米粒子间相互作用能 ( $U_{AA}$ ,  $U_{BB}$  和  $U_{AB}$ ) 和界面能 ( $\Delta F_A$  和  $\Delta F_B$ )。对两种纳米粒子的 Z 轴坐标分别取平均值, 其绝对值之和为真实界面位置  $z_{real}$ 。假设不考虑粒子间相互作用, 对方程(4、5)求极值, 可得到纳米粒子的最佳界面位置  $z_m = \chi(R_{eff, A} + R_{eff, B})$ 。

不同  $\chi$  下, 界面自组装体系的能量贡献如图 3 所示。所有能量贡献均为负值, 为了方便作图, 所有的能量贡献取绝对值表示。对于单层结构, 界面能 ( $\Delta F$ ) 对总能量贡献最高 (图 3(a))。当  $\chi$  增加时, 为了减小  $\Delta F$  的贡献 (图 3(b)), 两种纳米粒子形成双层结构, 并通过增强横向邻近效应实现同种粒子的致密堆积。计算得到真实界面位置为  $4.11\sigma$ , 大于最佳界面位置 ( $3.60\sigma$ )。这也说明为了获得全局最低能量, 需要牺牲界面能以平衡纳米粒子间相互作用的贡献。当进一步增加  $\chi$  时, 纳米粒子形成团簇结构以进一步减少  $\Delta F$  的贡献 (图 3(c)); 相应地, 纳米粒子在各自的层中形成紧密堆积的球状团簇, 纳米粒子间相互作用的贡献增大。

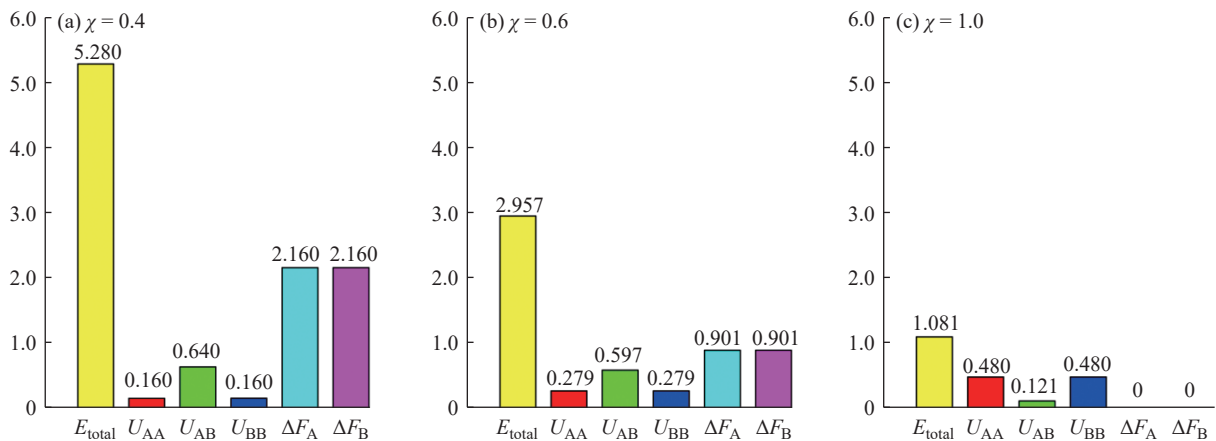


图 3 不同  $\chi$  下, 界面自组装体系的能量贡献( $\varepsilon=0.04$ )

Fig. 3 Energy contributions of interfacial self-assembly systems at different  $\chi$  values ( $\varepsilon=0.04$ )

以上结果表明, 当粒子间相互作用较弱时, 界面作用强度  $\chi$  是自组装结构转变的主要控制因素。在此种情况下, 二元纳米粒子的界面自组装结构主要表现为有序层状纳米粒子排列, 其中蕴含着丰富的有序超晶格。

## 2.2 不同有效半径的二元纳米粒子界面自组装行为

由 2.1 节可知, 当  $\varepsilon$  较小(如  $\varepsilon = 0.06$ ) 时, 在界面处二元纳米粒子自组装形成有序排列, 即超晶格。改变粒子有效半径比  $r$ , 进一步讨论在  $\chi$  和  $r$  参数空间中二元纳米粒子界面自组装行为。设置  $R_{\text{eff}, A}$  为  $3\sigma$ , 通过改变 B 纳米粒子有效半径  $R_{\text{eff}, B}$  来调控  $r$ 。模拟的参数空间设定为  $0.4 \leq \chi \leq 0.6$ ,  $0.33 \leq r \leq 0.83$ 。考虑到自组装超晶格的类型, 纳米粒子数量和配比范围为:  $17 \leq N \leq 37$ ,  $0.26 \leq p \leq 1.78$ 。将模拟步数设置为 5000 步。

不同有效半径比的二元纳米粒子界面自组装结构如图 4(a~f) 所示。为了获得全局的稳定结构, 在 Monte Carlo 模拟中需调节纳米粒子的数量和配比。在该参数空间中共获得了 6 种超晶格结构。AB<sub>2</sub> 型三角形超晶格 (TRI) 由半径大的 A 纳米粒子组成等边三角形和填充其中间的小 B 纳米粒子构成, 在原胞内 A 和 B 等价粒子数分别为 0.5 和 1.0。类似地, AB 型四方超晶格 (SQ) 由四边形单元组成, A 和 B 等价粒子数分别为 1.0 和 1.0。AB<sub>3</sub> 型六边形超晶格 (HEX) 包含了小 B 纳米粒子组成的六边形 Kagome 亚晶格和填充在其中的大 A 纳米粒子, A 和 B 等价粒子数分别为 1.0 和 3.0。AB 型蜂窝状超晶格 (HC) 由大 A 纳米粒子组成的拉伸六边形和填充其中间的小 B 纳米粒子构成, A 和 B 等价粒子数分别为 1.0 和 1.0。A<sub>4</sub>B<sub>6</sub> 型准晶超晶格 (HST) 是由六边形、正方形和三角形重复图案镶嵌而成的准晶。AB 型准晶超晶格 (FTRI) 包含了 4 种不同形状的重复三角形镶嵌图案。

在  $r$ - $\chi$  参数空间中, 二元纳米粒子界面自组装结构的相图如图 4(g) 所示。当  $\chi$  和  $r$  较小时, 形成类单层的 TRI 超晶格; 随着  $r$  的不断增大, 呈现出类单层 TRI-SQ-FTRI-HC-HEX 超晶格转变。当  $\chi$  较大时, 自组装结构更接近双层结构; 随着  $r$  的不断增大, 呈现出双层 TRI-HST-SQ 超晶格转变。

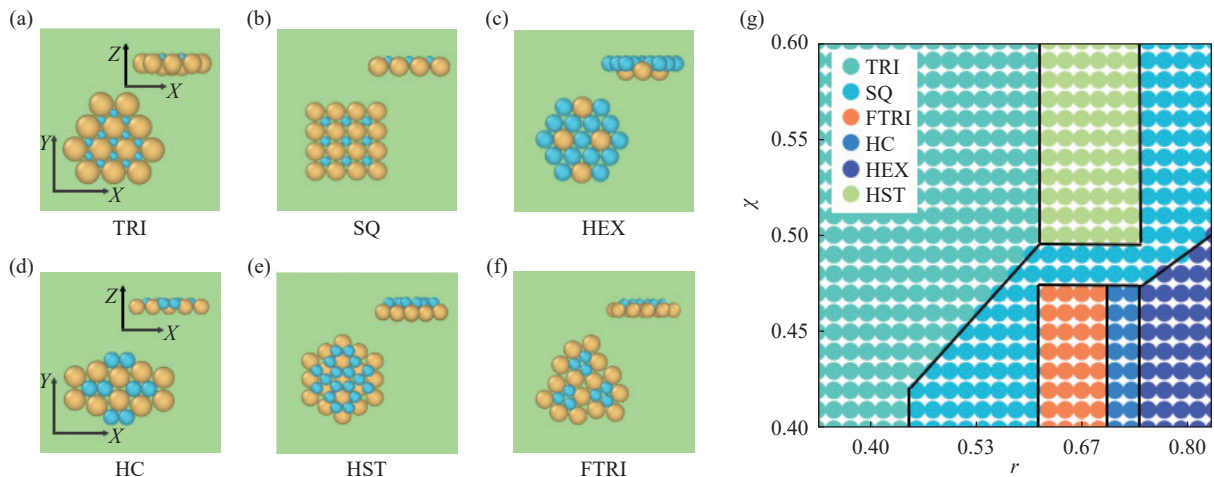
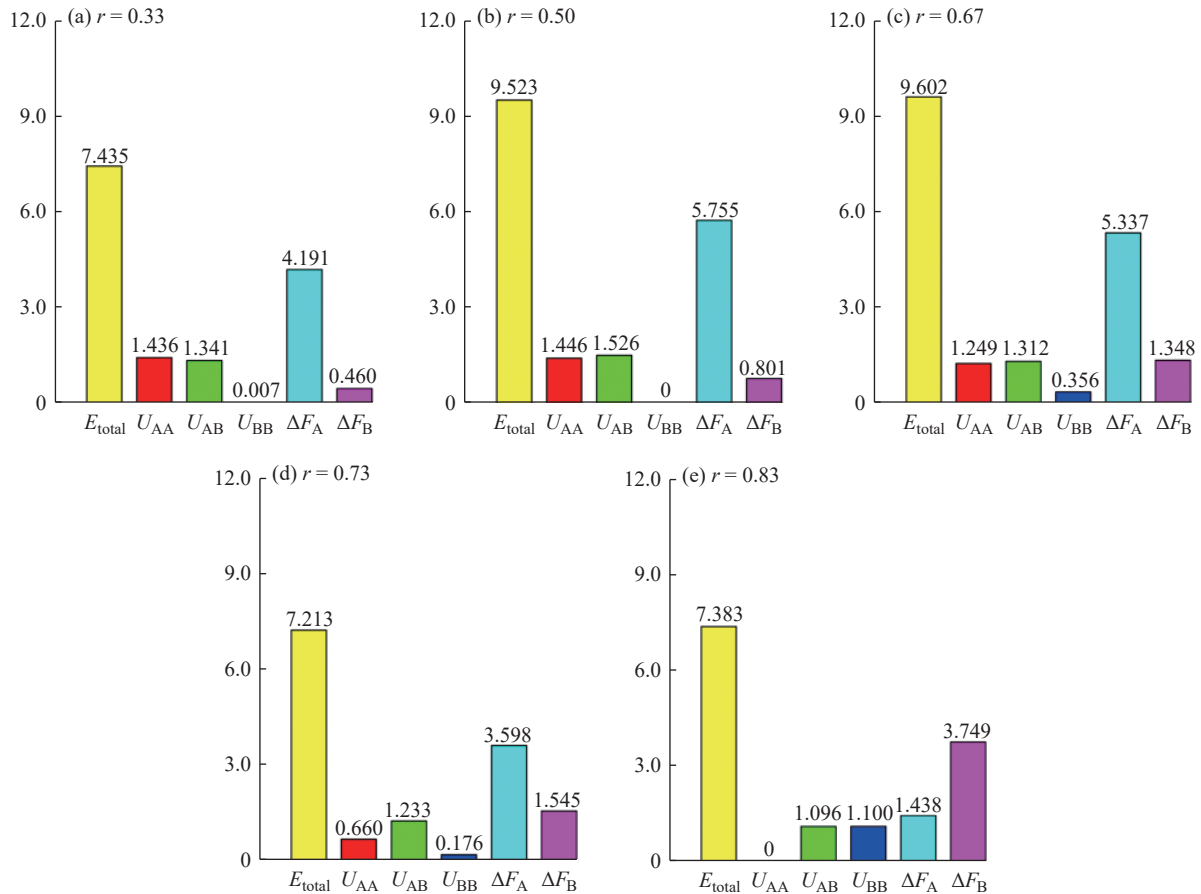


图 4 (a~f) 不同  $r$  和  $\chi$  下, 二元纳米粒子界面自组装的结构; (g) 在  $r$ - $\chi$  参数空间中, 二元纳米粒子界面自组装结构的相图(实心圆代表 Monte Carlo 模拟数据点, 曲线表示相边界)

Fig. 4 (a—f) Interfacial self-assembly structure of binary nanoparticles at different  $r$  and  $\chi$ ; (g) Phase diagram of self-assembled structures in  $r$ - $\chi$  parameter space (The filled circles represent the data points of Monte Carlo simulation, and the curves represent the boundaries phases)

不同有效半径比  $r$  下, 界面自组装体系的能量贡献如图 5 所示。6 种超晶格的界面能  $\Delta F$  对总能量贡献均最大, 表明界面作用始终是主导因素。对于 TRI 超晶格, 大 A 纳米粒子相互作用能较高, 这说明了 A 纳米粒子优先形成六方堆积的单层膜, 而小 B 纳米粒子则在单层膜的引导下, 填充在三角形空隙处(图 5(a))。随着  $r$  增加, 三角形空隙无法容纳 B 纳米粒子, 从而转变为空隙更大的四边形 SQ 超晶格(图 5(b))。对于 FTRI 超晶格, 纳米粒子 B 相互作用能开始增大, 这表明了小 B 纳米粒子已经无法插入致密的大 A 纳米粒子层, 从而通过三角形图案嵌入具有缺陷的大 A 纳米粒子层中(图 5(c))。HC 超晶格能量组成与 FTRI 超晶格相似, 这说明 B 纳米粒子半径的进一步增大使大 A 纳米粒子层缺陷也增大, 从而有利于小 B 纳米粒子的嵌入(图 5(d))。HEX 超晶格中  $\Delta F_B$  对总能量贡献最高, B 纳米粒子之间的能量接近 0(图 5(e)), 这说明 B 纳米粒子形成了层状模板, A 纳米粒子反向嵌入 B 纳米粒子中形成了有序排列。

图5 不同  $r$  值时, 界面自组装体系的能量贡献( $\chi = 0.4, \varepsilon = 0.06$ )Fig. 5 Energy contributions of interfacial self-assembly systems at different  $r$  values ( $\chi = 0.4, \varepsilon = 0.06$ )

以上结果表明, 当粒子间相互作用较弱时, 通过改变纳米粒子的有效半径比和界面作用强度, 二元纳米粒子可以在界面处自组装形成丰富的超晶格结构。

### 2.3 二元纳米粒子界面自组装模拟的有效性

文献 [26] 合成了  $\text{LaF}_3$  纳米圆盘和  $\text{CdSe/CdS}$  纳米棒, 通过界面自组装技术, 成功组装得到二元的  $\text{AB}_6$  型菱形超晶格 ( $\text{AB}_6\text{-RHO}$ )、 $\text{AB}_2\text{-RHO}$ 、SQ 和 HC 等超晶格结构。通过改变有效半径比和界面作用强度, 发现了包括 SQ、HC 在内的 6 种超晶格结构, 这些结构与实验观察的超晶格转变序列相符, 证实了 Monte Carlo 模拟具有重现二元纳米粒子界面自组装超晶格的能力。

从图 4(g) 可知, 降低界面作用强度有助于超晶格类型的多样化。为了更真实地模拟实验体系并重现实验中的观察,  $\chi$  设置为 0, 有效半径比设定为  $0.10 \leq r \leq 0.83$ , 其他参数和模拟设置同图 4(g)。图 6 展示了不同纳米粒子半径比时纳米粒子界面自组装结构, 其中插图是实验结果。Monte Carlo 模拟重现了 4 种实验观察到的二元纳米粒子超晶格, 如  $\text{AB}_2\text{-RHO}$ 、 $\text{AB}_6\text{-RHO}$ 、SQ 和 HC。模拟和实验的纳米粒子半径比也比较接近。更重要的是, Monte Carlo 模拟发现了实验中尚未观察到的超晶格, 如 TRI 和 FTRI。特别地, FTRI 超晶格是一类准晶组装体。以上结果证明了纳米粒子的界面自组装模拟的有效性, 并能发现潜在的新结构, 这为多元纳米粒子界面自组装超晶格的精细调控提供了指导。

纳米粒子超晶格通常以溶剂蒸发方法制备, 溶剂的蒸发过程将直接影响纳米粒子的自组装路径和最终结构。随着溶剂的蒸发, 纳米粒子之间更容易克服布朗运动的势垒从而增强相互作用, 促进自组装过程的完成。此外, 随着溶剂含量的减少, 系统的自由能会发生变化, 导致超晶格的转变, 例如纳米粒子从面心立方到体心立方排列的转变<sup>[27]</sup>。由于 Monte Carlo 模拟方法受限于准热力学假设, 无法充分揭示时间演化的动力学机制。后续的工作将采用动力学模拟方法对该体系展开进一步研究。

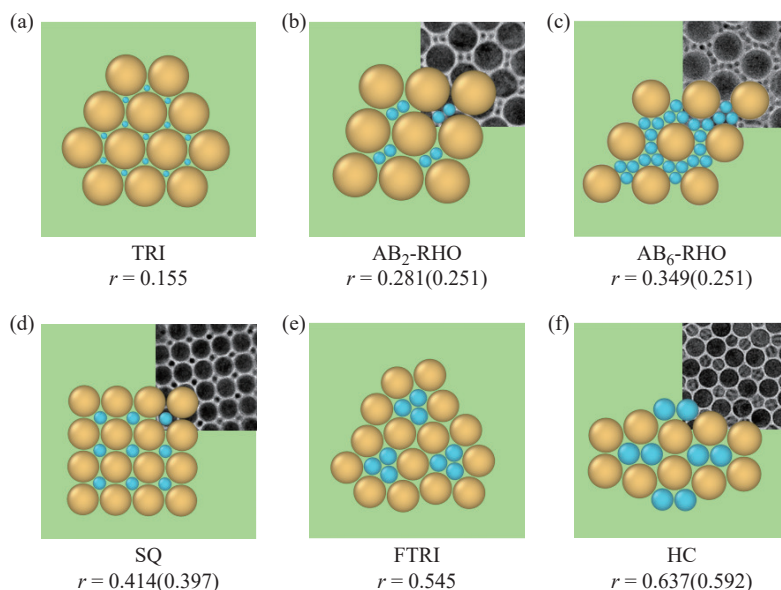


图 6 不同  $r$  值时,二元纳米粒子界面自组装模拟结果与实验值的比较(右上角插图来自组装实验结果<sup>[26]</sup>,括号内数据为实验中的  $r$  值)

Fig. 6 Comparison of simulation and experimental results of interface self-assembly of binary nanoparticles at different  $r$  values (The insets show the results of experiments<sup>[26]</sup>; The data in parentheses are  $r$  values in the experiment)

### 3 结 论

(1)采用 Monte Carlo 模拟方法,成功实现了多种类型的二元纳米粒子界面自组装超晶格,例如 AB、AB<sub>2</sub>、AB<sub>3</sub> 和 A<sub>4</sub>B<sub>6</sub> 型。

(2)通过调控界面作用强度  $\chi$ ,二元纳米粒子在界面可以自组装形成单层、双层和团簇结构;界面作用强度  $\chi$  和有效半径比  $r$  可调控超晶格类型以及原胞中等价粒子数。

(3)Monte Carlo 模拟能重现二元纳米粒子界面自组装体系的实验结果,证实了模拟结果的有效性。

#### 参考文献:

- [ 1 ] BASSANI C L, VAN ANDERS G, BANIN U, BARANOV D, CHEN Q, DIJKSTRA M, DIMITRIYEV M S, EFRATI E, FARAUDO J, GANG O, GASTON N, GOLESTANIAN RAMIN, GUERRERO-GARCIA G I, GRUENWALD M, HAJI-AKBARI A, IBANEZ M, KARG M, KRAUS T, LEE B, LEHN R C V, MACFARLANE R J, MOGNETTI B M, NIKOUBASHMAN A, OSAT S, PREZHDO O V, ROTSKOFF G M, SAIZ L, SHI A C, SKRABALAK S, SMALYUKH I I, TAGLIAZUCCHI M, TALAPIN D V, TKACHENKO A V, TRETIAK S, VAKNIN D, WIDMER-COOPER A, WONG G C L, YE X, ZHOU S, RABANI E, ENGEL M, TRAVESSET A. Nanocrystal assemblies: Current advances and open problems [J]. *ACS Nano*, 2024, 18: 14791-14840.
- [ 2 ] MACFARLANE R J, O'BRIEN M N, PETROSKO S H, MIRKIN C A. Nucleic acid-modified nanostructures as programmable atom equivalents: Forging a new "Table of Elements" [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52: 5688-5698.
- [ 3 ] LIU Y C, LEI H Y, GUO Q Y, LIU X Y, LI X H, WU Y A, LI W Y, ZHANG W, LIU G X, YAN X Y, CHENG S Z D. Spherical packing superlattices in self-assembly of homogenous soft matter: Progresses and potentials [J]. *Chinese Journal Polymer Science*, 2023, 41: 607-620.
- [ 4 ] SHEVCHENKO E V, TALAPIN D V, KOTOV N A, O'BRIEN S, MURRAY C B. Structural diversity in binary nanoparticle superlattices [J]. *Nature*, 2006, 439: 55-59.
- [ 5 ] BOLES M A, ENGEL M, TALAPIN D V. Self-assembly of colloidal nanocrystals: from intricate structures to functional materials [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116: 11220-11289.
- [ 6 ] 谷梦鑫, 张良顺, 林嘉平. DNA 非均匀功能化纳米粒子的可编程自组装行为 [J]. *功能高分子学报*, 2020, 33(3): 269-274.  
GU M X, ZHANG L S, LIN J P. Programmable self-assembly of non-uniformly DNA-functionalized nanoparticles [J]. *Journal of*

- Functional Polymers, 2020, 33(3): 269-274.
- [ 7 ] DUAN L, WANG C, ZHANG W, MA B, DENG Y, LI W, ZHAO D. Interfacial assembly and applications of functional mesoporous materials [J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121: 14349-14429.
- [ 8 ] SHI S, RUSSELL T P. Nanoparticle assembly at liquid-liquid interfaces: From the nanoscale to mesoscale [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30: 1800714.
- [ 9 ] LI J, YU X, ZHANG J, JIN J, PAN Y, JI X, JIANG W. Effect of the number ratio and size ratio on the formation of binary superlattices assembled from polymer-tethered spherical nanoparticles of two sizes [J]. *Nanoscale*, 2025, 17: 797-802.
- [10] HOU S, BAI L, LU D, DUAN H. Interfacial colloidal self-assembly for functional materials [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2023, 56: 740-751.
- [11] ZHANG H, JUNAIID M, LIU K, ROBIN H A R, IKKALA O. Light-induced reversible hydrophobization of cationic gold nanoparticles via electrostatic adsorption of a photoacid [J]. *Nanoscale*, 2019, 11: 14118-14122.
- [12] DE ARQUER F P G, TALAPIN D V, KLIMOV V I, ARAKAWA Y, BAYER M, SARGENT E H. Semiconductor quantum dots: Technological progress and future challenges [J]. *Science*, 2021, 373: eaaz8541.
- [13] PEARCE A K, WILKS T R, ARNO M C, O'REILLY R K. Synthesis and applications of anisotropic nanoparticles with precisely defined dimensions [J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2021, 5: 21-45.
- [14] DOANE T L, BURDA C. The unique role of nanoparticles in nanomedicine: Imaging, drug delivery and therapy [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41: 2885-2911.
- [15] GONG J, NEWMAN R S, ENGEL M, ZHAO M, BIAN F M, GLOTZER S C, TANG Z. Shape-dependent ordering of gold nanocrystals into large-scale superlattices [J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 14038.
- [16] PAIK T, MURRAY C B. Shape-directed binary assembly of anisotropic nanoplates: A nanocrystal puzzle with shape-complementary building blocks [J]. *Nano Letters*, 2013, 13: 2952-2956.
- [17] SINGH G, CHAN H, BASKIN A, GELMAN E, REPNI N, KRAL P, KLAJN R. Self-assembly of magnetite nanocubes into helical superstructures [J]. *Science*, 2014, 345: 1149-1153.
- [18] LIU Z, KONG D, DONG X H. Two-dimensional assembly of giant molecules [J]. *Science China Chemistry*, 2018, 61: 17-24.
- [19] YUN H, LEE Y J, XU M, LEE D C, STEIN G E, KIM B J. Softness- and size-dependent packing symmetries of polymer-grafted nanoparticles [J]. *ACS Nano*, 2020, 14: 9644-9651.
- [20] BOLES M A, LING D, HYEON T, TALAPIN D V. The surface science of nanocrystals [J]. *Nature Materials*, 2016, 15: 141-153.
- [21] CEPEDA-PEREZ E, DOBLAS D, KRAUS T, JONGE N D. Electron microscopy of nanoparticle superlattice formation at a solid-liquid interface in nonpolar liquids [J]. *Science Advances*, 2020, 6: eaba1404.
- [22] HOU G, XIA X, LIU J, WANG W, DONG M, ZHANG L. Designing superlattice structure via self-assembly of one-component polymer-grafted nanoparticles [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2019, 123: 2157-2168.
- [23] YONG X. Modeling the assembly of polymer-grafted nanoparticles at oil-water interfaces [J]. *Langmuir*, 2015, 31: 11458-11469.
- [24] WHITE A. Intermolecular potentials of mixed systems: Testing the Lorentz-Berthelot mixing rules with Ab initio calculations [J]. 2000.
- [25] ZHOU Y, ARYA G. Discovery of two-dimensional binary nanoparticle superlattices using global Monte Carlo optimization [J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 7976.
- [26] PAIK T, DIROLL B T, KAGAN C R, MURRAY C B. Binary and ternary superlattices self-assembled from colloidal nanodisks and nanorods [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137: 6662-6669.
- [27] MISSONI L L, TAGLIAZUCCHI M. The phase behavior of nanoparticle superlattices in the presence of a solvent [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(5): 5649-5658.

(责任编辑: 刘亚萍)