

特约专栏

# 嵌段共聚物/纳米粒子自组装杂化结构的光吸收性能

刘早锦, 许占文, 林嘉平

(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:** 结合耗散粒子动力学模拟和时域有限差分方法, 研究了两嵌段共聚物(AB)/纳米粒子共混体系的自组装行为及其光吸收性能, 分析了纳米粒子与嵌段之间的相互作用参数、纳米粒子大小和共聚物结构对纳米粒子在杂化结构中的分布及其光吸收性能的影响。结果表明, AB/纳米粒子共混体系可形成层状杂化结构, 并且调节相互作用参数、纳米粒子大小可以控制纳米粒子分布在 A、B 相界面或 B 相, 另外共聚物结构也会影响纳米粒子在 B 相中的分布。当杂化结构中纳米粒子分布不同时, 其光吸收率存在显著差异。在可见光范围内, 纳米粒子聚集在 B 相的杂化结构的光吸收率显著高于纳米粒子分布在 A、B 相界面处的光吸收率, 最高可提升 75%。改变纳米粒子的分布调控杂化结构的光吸收率, 为设计具有优异光吸收性能的杂化材料提供了指导。

**关键词:** 杂化结构; 耗散粒子动力学; 时域有限差分法; 光吸收性能

中图分类号: O631.2 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2019)05-0433-07

## Optical Absorption Properties and Nanostructures of Self-Assembled Block Copolymer/Nanoparticle Hybrids

LIU Zaojin, XU Zhanwen, LIN Jiaping

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

**Abstract:** The self-assembly behavior and optical absorption property of the blending system involving AB diblock copolymers and nanoparticles were studied by combining dissipative particle dynamics and finite-difference time-domain method. The effects of the interaction parameters between nanoparticles and segments, the size of nanoparticles and the structures of copolymers on the distribution of nanoparticles and optical absorption of hybrid nanostructures were investigated. It was found that AB diblock copolymers/nanoparticles blends can self-assemble into lamellar hybrid nanostructures, varying the interaction parameters and the size of nanoparticles can regulate the distribution of nanoparticles at the interface between A and B phase or at B phase. Besides, the architecture of copolymers can also affect the distribution of nanoparticles in B phase. There is a remarkable difference in the optical absorption performance when the distribution of nanoparticles in hybrid nanostructures has been changed. In the visible range, the optical absorption of the hybrid nanostructures in which the nanoparticles were concentrated in the B phase is higher than that in which the nanoparticles distributed at the interface between A and B phase. The optical absorption of the former hybrid nanostructure is higher than that of the latter one by 75%. The optical absorption can be adjusted by controlling the nanoparticle distribution in hybrid nanostructures. This work would provide guidance for designing advanced hybrid materials with excellent optical absorption performance.

**Key words:** hybrid nanostructures; dissipative particle dynamics; finite-difference time-domain method; optical absorption properties

### 1 前言

有机/无机杂化结构因同时具备两种单一组分的性质, 被广泛用来改善材料的光伏、光学和电学等性能<sup>[1-3]</sup>。合理设计有机/无机杂化结构是提高材料的光吸收性能的有效手段。金属纳米粒子(如金、银)常被引入到聚合物光伏器件的活性层和界面层体系中, 用来提高活性物质的光吸收性能, 从而改善聚合物光伏器件的能量转换效

收稿日期: 2018-09-22 修回日期: 2018-11-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51833003, 21474029)

第一作者: 刘早锦, 男, 1995 年生, 硕士研究生

通讯作者: 林嘉平, 男, 1964 年生, 教授, 博士生导师,

Email: Jlin@ecust.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2019.05.03

率<sup>[4-6]</sup>。Cao 等<sup>[4]</sup>将金纳米粒子引入到聚合物太阳能电池的活性层中,发现优化纳米粒子浓度可显著增强光吸收率,从而大幅度提高聚合物太阳能电池的能量转换效率。Chen 等<sup>[6]</sup>将不同粒径大小的金纳米粒子引入到阳极界面层(PEDOT: PSS)中,发现适当粒径大小的金纳米粒子可以增强活性层的光吸收率,从而提高器件的光伏性能。

控制纳米粒子在有机/无机杂化结构中的分布是调控材料光吸收性能的重要方法<sup>[7]</sup>。然而,在纳米粒子与均聚物的共混体系中,控制纳米粒子分布的难度较大。嵌段共聚物自组装可以得到丰富的有序结构,是调控纳米粒子分布的一种有效手段<sup>[8]</sup>。James 等<sup>[9]</sup>利用两性亲性刷状共聚物作为模板,氢键作为驱动力使金纳米粒子选择性地负载在亲水链段区域,得到了纳米粒子呈层状分布的杂化纳米结构。本课题组利用理论模拟的方法研究多嵌段共聚物(A<sub>m</sub>-b-(B-b-A)<sub>n</sub>)/纳米粒子共混体系的自组装行为,发现其能自组装成多级层状结构,其中纳米粒子呈现多级分布<sup>[10]</sup>。因此,利用嵌段共聚物自组装调控纳米粒子分布可以作为研究纳米粒子分布与光吸收性能之间关系的有效途径。

理论模拟是研究聚合物和纳米粒子共混体系的自组装行为及自组装结构与性能之间关系的重要方法。在结构研究方面,自洽场理论(SCFT)、布朗动力学(BD)和耗散粒子动力学(DPD)等都被用来模拟聚合物的自组装行为<sup>[11-13]</sup>。Thompson 等<sup>[11]</sup>结合 SCFT 和密度泛函理论研究了两嵌段共聚物和纳米粒子共混体系的自组装行为,研究发现纳米粒子在聚合物中的分布与纳米粒子的大小和体积分数有关。在光学性能方面,Yee 于 1966 年提出了时域有限差分(FDTD)法用以研究数值计算电磁场,目前已被成功用于研究自组装结构的光学性能<sup>[14]</sup>。Du 等<sup>[15]</sup>使用 FDTD 法计算了多嵌段共聚物/纳米粒子杂化多级结构的光透射率和反射率,研究表明纳米粒子的分布会影响多级结构的禁带位置和宽度。

本文使用 DPD 法和 FDTD 法研究两嵌段共聚物与纳米粒子共混体系的自组装行为及其光吸收性能。首先,利用 DPD 法研究两嵌段共聚物/纳米粒子共混体系的自组装行为,获得多种具有不同纳米粒子分布的杂化结构。然后,利用 FDTD 法计算了杂化结构的光吸收性能,并且通过研究杂化结构中的电场分布,分析了光吸收性能具有波长依赖性的原因及杂化结构对光吸收过程的影响。

## 2 实验方法

### 2.1 耗散粒子动力学(DPD)方法

DPD 是一种基于分子动力学的粗粒化介观模拟方法。相比于传统的分子动力学,DPD 的粗粒化特点可以

处理更大时空尺度的问题<sup>[16]</sup>。DPD 方法中,每个粒子代表一个原子或分子团簇,它们之间的相互作用通过软排斥势表示。DPD 粒子的运动通过牛顿运动方程描述<sup>[17]</sup>:

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

其中, $t$ 代表时间, $m_i$ 代表第  $i$  个粒子的质量, $\mathbf{r}_i$ 和 $\mathbf{v}_i$ 分别代表第  $i$  个粒子的位置和速度, $\mathbf{f}_i$ 代表第  $i$  个粒子的作用力。在本文中,每一个粒子的质量被设定为 1,粒子  $i$  的作用力 $\mathbf{f}_i$ 包含 4 个部分:保守力 $\mathbf{F}_{ij}^C$ 、耗散力 $\mathbf{F}_{ij}^D$ 、随机力 $\mathbf{F}_{ij}^R$ 和弹簧力 $\mathbf{F}_{ij}^S$ ,其表达式为:

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

保守力 $\mathbf{F}_{ij}^C$ 是一种软排斥相互作用:

$$\mathbf{F}_{ij}^C = a_{ij} \sqrt{\omega(r_{ij})} \hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (3)$$

其中, $a_{ij}$ 是第  $i$  个粒子和第  $j$  个粒子之间的最大排斥相互作用参数; $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ , $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$ ;  $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$ ;  $\omega(r_{ij})$ 是权重函数:

$$\omega(r_{ij}) = \begin{cases} (1 - r_{ij}/r_c)^2, & (r_{ij} > r_c) \\ 0, & (r_{ij} < r_c) \end{cases} \quad (4)$$

在本文中, $r_c$ 取值 1,即单位长度。在截断半径  $r_c$  以外,保守力 $\mathbf{F}_{ij}^C$ 消失。

耗散力 $\mathbf{F}_{ij}^D$ 依赖于粒子的相对运动速度:

$$\mathbf{F}_{ij}^D = -\gamma \omega^D(r_{ij}) (\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij}) \hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (5)$$

随机力 $\mathbf{F}_{ij}^R$ 定义如下:

$$\mathbf{F}_{ij}^R = \mu \omega^R(r_{ij}) \Gamma_{ij} \Delta t^{-1/2} \hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (6)$$

其中, $\gamma$ 和 $\mu$ 分别为摩擦系数和扰动幅度; $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$ ; $\omega^D(r_{ij})$ 和 $\omega^R(r_{ij})$ 均为权重函数,在截断半径外,取值为零; $\Gamma_{ij}$ 是满足高斯统计的随机涨落:

$$\langle \Gamma_{ij}(t) \rangle = 0 \quad (7)$$

$$\langle \Gamma_{ij}(t) \Gamma_{kl}(t') \rangle = (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \delta(t - t') \quad (8)$$

此外,Groot 和 Warren 认为各权重函数之间还应满足以下关系<sup>[17]</sup>:

$$\omega^D(r_{ij}) = [\omega^R(r_{ij})]^2 \quad (9)$$

而且, $\gamma$ 和 $\mu$ 之间应满足以下关系:

$$\mu^2 = 2\gamma k_B T \Delta t \quad (10)$$

其中, $k_B$ 为玻尔兹曼常数; $T$ 为绝对温度。通过这种方式可以获得正则系综下体系的平衡态。

在嵌段共聚物中,DPD 粒子之间还存在着弹簧力<sup>[18]</sup>, $\mathbf{F}_{ij}^S$ 被定义为:

$$\mathbf{F}_{ij}^S = C(1 - r_{ij}/r_{eq}) \hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (11)$$

其中, $C$ 为弹簧系数, $r_{eq}$ 为平衡键长。

DPD 模拟中所有的物理量均采用“约化单位”。时间、长度、质量和能量的单位分别为: $\tau$ , $r_c$ , $m$ , $k_B T$ 。时间单位  $\tau = (mr_c^2/k_B T)^{1/2}$ 。

本文中, 球形纳米粒子(NP)和两嵌段共聚物(AB)的粗粒化模型如图 1 所示。NP 由 12 个珠子按照正二十面体的规则构建而成, 通过改变正二十面体的外接圆半径控制纳米粒子的大小。两嵌段共聚物分别考虑了对称( $A_{10}B_{10}$ )和非对称( $A_{13}B_7$ )两种情况, 其中 A 嵌段用蓝色珠子表示, B 嵌段用绿色珠子表示。DPD 模拟在  $25 \times 25 \times 25$  的立方体盒子中进行, 采用正则系综和周期性边界条件, 同类 DPD 粒子之间的相互作用参数  $a_{ii}$  取 25; 为了使 B 嵌段与纳米粒子相互吸引, 故相互作用参数  $a_{BN}$  取 25。同时模拟迭代足够长时间使体系达到平衡状态。



图 1 纳米粒子(NP)和两嵌段共聚物(AB)的粗粒化模型  
Fig. 1 Models of the nanoparticle and AB diblock copolymer

## 2.2 时域有限差分(FDTD)法

FDTD 方法是一种数值计算电磁场的方法, 通过对麦克斯韦旋度方程的电磁场在时间和空间上进行离散, 求解得到不同结构的电磁学性能。

为了计算两嵌段共聚物/纳米粒子杂化结构的光吸收性能, 首先计算了 DPD 模拟得到的自组装杂化结构中 A 嵌段、B 嵌段和纳米粒子的体积分数分布。然后通过对各组分的体积分数进行线性加权, 预测 FDTD 模拟中每一个网格中心的介电常数<sup>[19]</sup>:

$$\varepsilon(\mathbf{r}) = \varphi_A(\mathbf{r})\varepsilon_A + \varphi_B(\mathbf{r})\varepsilon_B + \varphi_{NP}(\mathbf{r})\varepsilon_{NP} \quad (12)$$

其中,  $\varphi_A(\mathbf{r})$ 、 $\varphi_B(\mathbf{r})$ 、 $\varphi_{NP}(\mathbf{r})$  分别为组分 A、B、NP 在位置  $\mathbf{r}$  处的体积分数,  $\varepsilon_A$ 、 $\varepsilon_B$ 、 $\varepsilon_{NP}$  分别为组分 A、B、NP 的介电常数。在本文中, 根据常见聚合物体系的介电常数范围, A 和 B 嵌段的介电常数分别设为 2.28 和 2.53, 并且对光无吸收<sup>[19]</sup>。纳米粒子设定为贵金属金纳米粒子, 其光学数据如表 1 所示<sup>[20]</sup>。采用洛伦兹模型描述纳米粒子在电磁场中的介电函数, 其公式如下:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_\infty + \sum_j \frac{\sigma_j \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j} \quad (13)$$

其中,  $\varepsilon_\infty$  代表频率为无穷大时的瞬时介电常数,  $\omega_j$  和  $\sigma_j$  分别代表第  $j$  级共振频率和强度,  $\gamma_j$  代表共振损耗率,  $\omega$  代表入射光频率。

电磁仿真均在由 MIT 开发的开源软件 MEEP 上进行<sup>[21]</sup>。空间分辨率设为 500, x 方向和 y 方向分别使用布洛赫周期性边界条件和完美匹配层边界条件(PML), TM 平面波(波长为 300~900 nm)从 y 轴正方向垂直射入。在仿真区域的上方和下方合适的位置分别放置能流探测器, 用来统计电磁场随时间和空间变化的情况。

表 1 在洛伦兹模型中金纳米粒子的参数

Table 1 Values of parameters for gold nanoparticles in Lorentz model

$j$	$\sigma_j$	$\omega_j$	$\gamma_j$
1	4e+41	1e-20	0.043
2	11.36	0.335	0.194
3	1.184	0.669	0.278
4	0.657	2.395	0.702
5	2.646	3.471	2.012
6	2.015	10.74	1.786

## 3 结果与讨论

### 3.1 纳米粒子与嵌段相互作用对杂化结构光吸收性能的影响

在 DPD 模拟中, A、B 嵌段之间的相互作用参数  $a_{AB} = 50$ , 固定纳米粒子的体积分数( $\varphi_{NP}$ )为 0.1, 纳米粒子半径( $r_{NP}$ )为 0.5。通过改变纳米粒子与 A 嵌段的相互作用参数( $a_{AN}$ )可以调控纳米粒子在自组装结构中的分布。图 2 为  $a_{AN}$  从 25 增加到 55 时, 共混体系的自组装杂化结构及其一维密度分布图。从图 2a 中可以看出, 嵌段共聚物发生相分离形成周期性的层状结构, 但  $a_{AN}$  变化时, 纳米粒子的分布存在显著差异。当  $a_{AN} = 25$  时, 纳米粒子主要富集在 A 相和 B 相的界面处(图 2b(I))。当  $a_{AN} = 35$  时, 界面处的纳米粒子相对减少, B 相的纳米粒子含量开始增多, 并且较为均匀地分布在 B 相(图 2b(II))。当  $a_{AN} = 45$  和  $a_{AN} = 55$  时, 界面处的纳米粒子显著减少, B 相处的纳米粒子进一步增加, 并且聚集在 B 相的中间区域(图 2b(III、IV))。与前 3 种杂化结构相比,  $a_{AN} = 55$  时, B 相中纳米粒子分布的峰值最大, 界面处纳米粒子的含量最小。

杂化结构中纳米粒子的分布发生了变化, 其对应的光吸收性能也发生了改变。图 3a 为  $a_{AN}$  逐渐增大时, 4 种杂化结构的光吸收谱。可以看出, 随着入射光波长增大, 4 种杂化结构的光吸收率都逐渐减小。然而, 纳米粒子分布不同的 4 种杂化结构的光吸收率之间还存在一些差异。纳米粒子主要分布在 A、B 相界面和均匀分布在 B 相的两种杂化结构的光吸收率在整个波长范围内都非常接近。当纳米粒子主要分布在 B 相中间区域时, 杂化结构的光吸收率在可见光区域较前两种结构有明显提高。特别是, 在 600 nm 处,  $a_{AN} = 55$  时形成的杂化结构的光吸收率较  $a_{AN} = 25$  时的提高了 75%。然而, 当入射光波长大于 750 nm 时,  $a_{AN} = 55$  的光吸收率明显低于前 3 种杂化结构的。

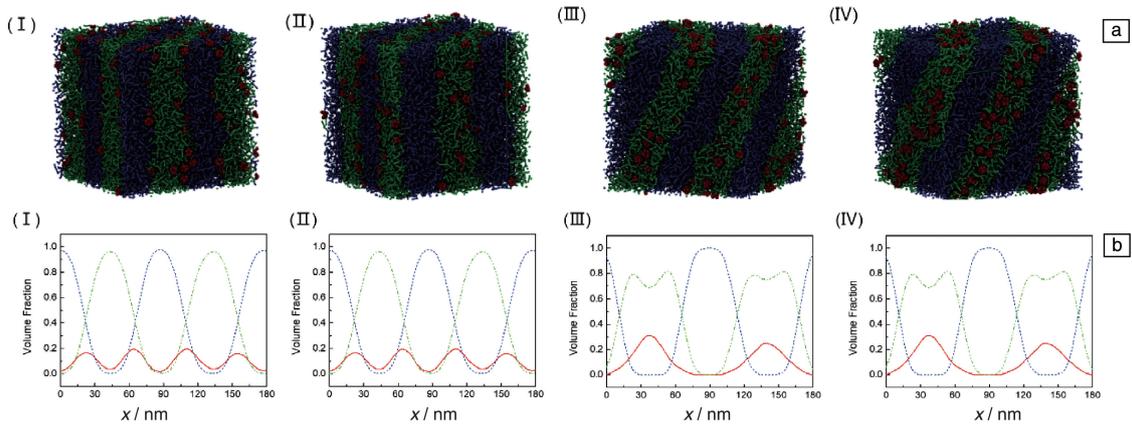


图2 纳米粒子和 A 嵌段间相互作用参数  $a_{AN}$  改变时形成的三维结构 (a) 及其不同结构的一维密度分布图 (b): ( I )  $a_{AN} = 25$ , ( II )  $a_{AN} = 35$ , ( III )  $a_{AN} = 45$ , ( IV )  $a_{AN} = 55$ 。蓝色: A 嵌段, 绿色: B 嵌段, 红色: 纳米粒子

Fig. 2 Three-dimensional hybrid nanostructures (a) and volume fraction profiles (b) of A blocks, B blocks and nanoparticles with varied  $a_{AN}$ : ( I )  $a_{AN} = 25$ , ( II )  $a_{AN} = 35$ , ( III )  $a_{AN} = 45$ , ( IV )  $a_{AN} = 55$ . Block A, block B and nanoparticles are coloured in blue, green and red, respectively

为了研究两嵌段共聚物/纳米粒子杂化结构对光的吸收过程, 对杂化结构中的电场分布进行了分析。当  $a_{AN} = 55$  时, 3 种不同波长的入射光 ( $\lambda = 350, 550, 750 \text{ nm}$ ) 在杂化结构中的传播过程如图 3b 所示。当波长为 350 nm 时, 大量入射光进入杂化结构的聚合物区域, 经过多次折射后被纳米粒子部分吸收。与 Guillaume 提出的纳米孔对光的“垂直引导模”理论相似, 低介电常数的介质将入射光“引导”进入吸收结构, 光在传播过程中被部分吸收<sup>[22]</sup>。当波长为 550 nm 时, 杂化结构中的入射光相对较少, 此时杂化结构的光吸收率相比于波长为 350 nm 时有所降低。当波长为 750 nm 时, 大量入射光从杂化结构中散射出来而没有纳米粒子吸收, 因此表现出较低的光吸收率。可见两嵌段共聚物/纳米粒子杂化结构的光吸收率与光波长之间存在依赖性。

入射光波长大于 750 nm 时,  $a_{AN} = 55$  对应结构中的较高的光吸收率不再保持, 而是变得比  $a_{AN}$  较低时的光吸收率更低。为了研究造成这种差异的原因, 选取  $a_{AN} = 25$  和  $a_{AN} = 55$  对应的两种杂化结构, 分析其在入射光波长为 750 nm 时的电场分布。如图 3c 所示, 当波长为 750 nm 时,  $a_{AN} = 25$  杂化结构相比于  $a_{AN} = 55$  杂化结构散射出来的光更少,  $a_{AN} = 55$  形成的杂化结构的光吸收率更低。

### 3.2 纳米粒子大小对杂化结构光吸收性能的影响

纳米粒子的大小也会影响其在自组装结构中的分布<sup>[23-25]</sup>。图 4 为当  $a_{AN} = 35$ 、 $\varphi_{NP} = 0.1$  时, 具有不同纳米粒子半径 ( $r_{NP}$ ) 的  $A_{10}B_{10}$ /纳米粒子共混体系自组装得到的周期层状结构的一维密度分布图。当  $r_{NP} = 0.2$  和  $r_{NP} = 0.4$  时, 纳米粒子分布相似, 主要聚集在 B 相两侧。当  $r_{NP}$  增大

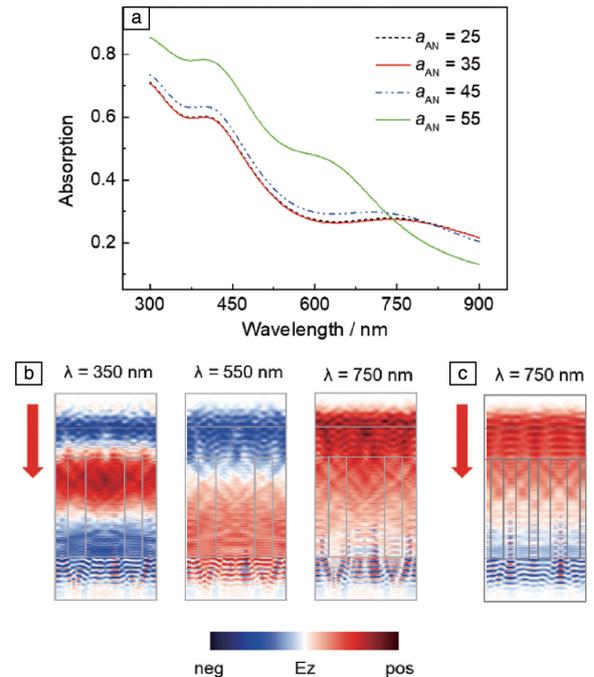


图3 纳米粒子和 A 嵌段间相互作用参数  $a_{AN}$  改变时形成的不同杂化结构的光吸收谱 (a), 不同波长 (350, 550, 750 nm) 入射光垂直照射时杂化结构 ( $a_{AN} = 55$ ) 中的电场 ( $E_z$ ) 分布图 (b), 波长为 750 nm 的入射光垂直照射时杂化结构 ( $a_{AN} = 25$ ) 中的  $E_z$  分布图 (c), 红色箭头表示入射光方向

Fig. 3 Absorptivity spectra of hybrid nanostructures with varied  $a_{AN}$  (a), the electric field mapping ( $E_z$ ) of the hybrid nanostructure ( $a_{AN} = 55$ ) for normal incidence of light with the wavelengths of 350, 550 and 750 nm (b), the electric field mapping ( $E_z$ ) of the hybrid nanostructure ( $a_{AN} = 25$ ) for normal incidence of light with the wavelength of 750 nm (c). Red arrow indicates the incident light direction

到 0.6 时，B 相两侧的纳米粒子含量减少，B 相中间区域的纳米粒子含量开始增多。随着  $r_{NP}$  进一步增大，纳米粒子主要富集在 B 相中间区域，且含量有所增加。

纳米粒子大小影响杂化结构中纳米粒子的分布，从而改变杂化结构的光吸收性能。图 5 为  $r_{NP}$  变化时杂化结构的光吸收谱。 $r_{NP} = 0.2$  和  $r_{NP} = 0.4$  时形成的杂化结构

的光吸收率基本一致，这与两种杂化结构中纳米粒子的分布相似有关。当纳米粒子开始富集在 B 相中间区域时，在可见光范围内，杂化结构的光吸收率均高于前两者。但是，当  $r_{NP} = 0.8$  时形成的杂化结构的光吸收率低于  $r_{NP} = 0.6$  时的光吸收率，这是由于纳米粒子太大，光的背散射增强，从而导致光吸收率降低<sup>[26]</sup>。

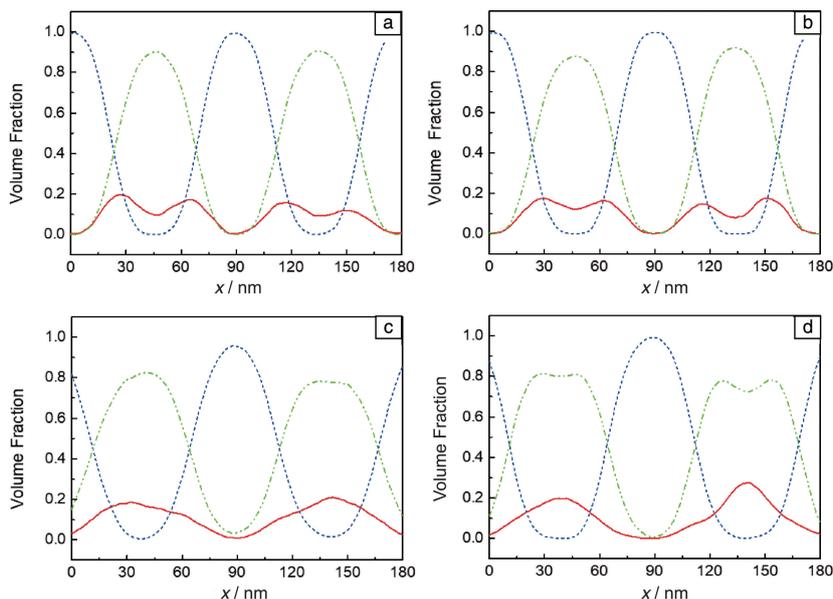


图 4 具有不同粒径纳米粒子的杂化结构的一维密度分布图：(a)  $r_{NP} = 0.2$ ，(b)  $r_{NP} = 0.4$ ，(c)  $r_{NP} = 0.6$ ，(d)  $r_{NP} = 0.8$ 。蓝色：A 嵌段；绿色：B 嵌段；红色：纳米粒子

Fig. 4 Volume fraction profiles of A blocks, B blocks and nanoparticles in hybrid nanostructures with nanoparticles of varied size: (a)  $r_{NP} = 0.2$ , (b)  $r_{NP} = 0.4$ , (c)  $r_{NP} = 0.6$ , (d)  $r_{NP} = 0.8$ . Block A, block B and nanoparticles are coloured in blue, green and red, respectively

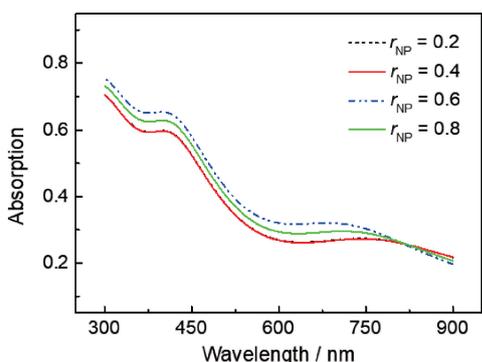


图 5 含有不同粒径纳米粒子的杂化结构的光吸收谱

Fig. 5 Absorptivity spectra of the hybrid nanostructures with nanoparticles of varied size

### 3.3 共聚物结构对杂化结构光吸收性能的影响

嵌段的组成比例是影响聚合物自组装行为的重要因素，通过改变嵌段的组成比例可以获得球形、棒状、双连续相和层状等自组装结构<sup>[27-29]</sup>。本节分别以对称两嵌段共聚物(嵌段 A 体积分数  $f_A = 0.5$ )和非对称两嵌段共聚

物( $f_A = 0.65$ )为模板调控纳米粒子的分布，得到了 4 种周期层状杂化结构。而与对称两嵌段共聚物相比，非对称两嵌段共聚物中 A、B 相的相分离尺寸不同，而且纳米粒子在该杂化结构中的分布也有所不同。在 DPD 模拟中，非对称两嵌段共聚物中 A、B 嵌段之间的相互作用参数  $a_{AB} = 75$ ，当  $a_{AN} = 35$ 、 $r_{NP} = 0.5$  时，不同体积分数的纳米粒子( $\varphi_{NP} = 0.1, 0.2$ )在对称( $A_{10}B_{10}$ )和非对称( $A_{13}B_7$ )两嵌段共聚物自组装体系中的分布如图 6 所示。当  $\varphi_{NP} = 0.1$  时， $A_{10}B_{10}/NP$  共混体系中纳米粒子主要聚集在 B 相的中间区域，而  $A_{13}B_7/NP$  共混体系中纳米粒子均匀地分布在 B 相中；当  $\varphi_{NP} = 0.2$  时， $A_{10}B_{10}/NP$  和  $A_{13}B_7/NP$  共混体系中的纳米粒子分布较为接近，B 相中纳米粒子分布的峰值均在 0.4 附近。

图 7 为  $\varphi_{NP} = 0.1, 0.2$  时， $A_{10}B_{10}/NP$  和  $A_{13}B_7/NP$  杂化结构光吸收率的对比图。当  $\varphi_{NP} = 0.1$  时，在可见光区域， $A_{13}B_7/NP$  杂化结构的光吸收率比  $A_{10}B_{10}/NP$  杂化结构的光吸收率高。当  $\varphi_{NP} = 0.2$  时，在整个波长范围

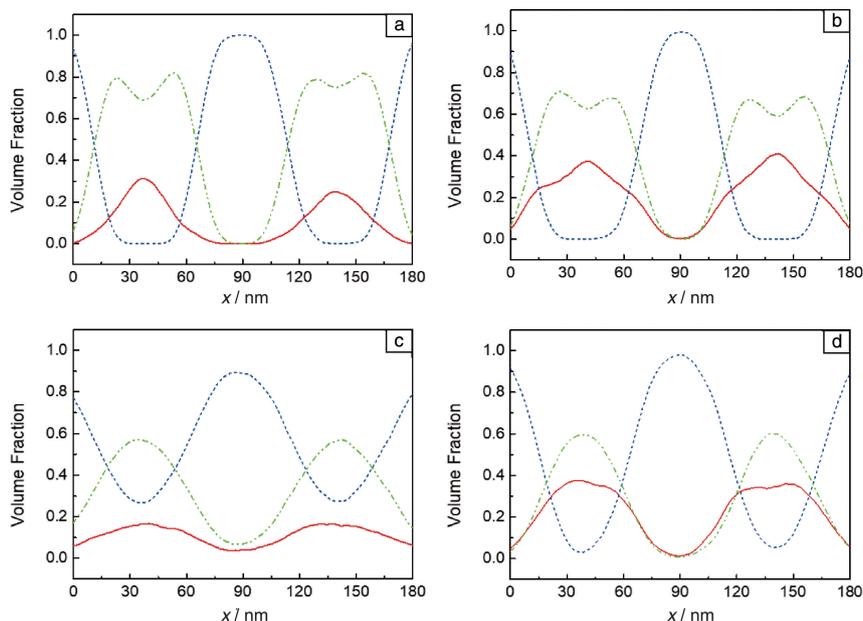


图 6 纳米粒子体积分数改变时 4 种杂化结构的一维密度分布图: (a)  $A_{10}B_{10}/NP$ ,  $\varphi_{NP} = 0.1$ ; (b)  $A_{10}B_{10}/NP$ ,  $\varphi_{NP} = 0.2$ ; (c)  $A_{13}B_7/NP$ ,  $\varphi_{NP} = 0.1$ ; (d)  $A_{13}B_7/NP$ ,  $\varphi_{NP} = 0.2$ 。蓝色: A 嵌段, 绿色: B 嵌段, 红色: 纳米粒子

Fig. 6 Volume fraction profiles of A blocks, B blocks and nanoparticles in four different hybrid nanostructures with varied volume fraction of nanoparticles: (a)  $A_{10}B_{10}/NP$ ,  $\varphi_{NP} = 0.1$ ; (b)  $A_{10}B_{10}/NP$ ,  $\varphi_{NP} = 0.2$ ; (c)  $A_{13}B_7/NP$ ,  $\varphi_{NP} = 0.1$ ; (d)  $A_{13}B_7/NP$ ,  $\varphi_{NP} = 0.2$ . Block A, block B and nanoparticles are coloured in blue, green and red, respectively

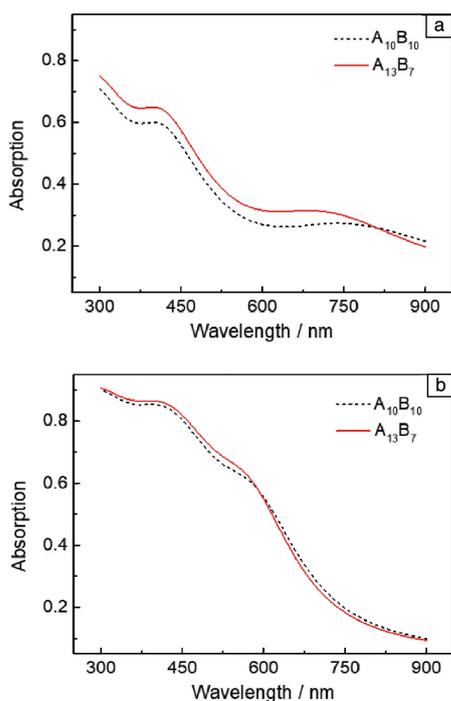


图 7 纳米粒子体积分数改变时,  $A_{10}B_{10}/NP$  和  $A_{13}B_7/NP$  杂化结构的光吸收谱: (a)  $\varphi_{NP} = 0.1$ , (b)  $\varphi_{NP} = 0.2$

Fig. 7 Absorptivity spectra of  $A_{10}B_{10}/NP$  and  $A_{13}B_7/NP$  hybrid nanostructures with varied volume fraction of nanoparticles: (a)  $\varphi_{NP} = 0.1$ , (b)  $\varphi_{NP} = 0.2$

(300~900 nm) 内,  $A_{10}B_{10}/NP$  和  $A_{13}B_7/NP$  杂化结构的光吸收率比较接近, 这是因为两种杂化结构中的纳米粒子的分布相似。因此, 通过调节嵌段共聚物结构可以调控纳米粒子分布, 进而改变杂化结构的光吸收率。

## 4 结论

通过 DPD 法模拟了两嵌段共聚物 (AB)/纳米粒子共混体系自组装形成周期层状杂化结构, 采用 FDTD 法计算了杂化结构的光吸收性能, 结果表明控制纳米粒子在杂化结构中的分布可以显著提高杂化结构的光吸收性能。因此, 结合理论模拟能够为利用有机/无机杂化材料制备具有优异光吸收效率的光电器件提供思路。

通过增大纳米粒子与 A 嵌段的相互作用参数  $a_{AN}$  从 25 至 55 和纳米粒子半径  $r_{NP}$  从 0.2 至 0.8, 可以控制纳米粒子分布在杂化结构中的 A 相和 B 相界面、B 相、B 相两侧, 此外改变共聚物中嵌段的组成比例也可以调控纳米粒子在 B 相中分布的均匀程度, 进而影响杂化结构的光吸收性能。相比于纳米粒子富集在 A、B 相界面或 B 相两侧, 纳米粒子集中分布在 B 相时, 杂化结构在可见光区域的光吸收率更高。此外, 两嵌段共聚物/纳米粒子杂化结构的光吸收率与光波长之间存在依赖性。当入射光垂直进入杂化结构且光波长较小时, 大部分入射光由聚合物“引导”进入杂化结构, 然后在纳米粒子之间经多

次折射后被部分吸收。随着入射光波长的增大, 光的散射增强, 杂化结构的光吸收率降低。该研究结果可以为提高有机/无机杂化结构的光吸收性能提供参考。

#### 参考文献 References

- [1] Wang D H, Kim D Y, Choi K W, et al. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2011, 50(24): 5519–5523.
- [2] Small C E, Chen S, Subbiah J, et al. *Nature Photonics*[J], 2011, 6(2): 115–120.
- [3] Yen W C, Lee Y H, Lin J F, et al. *Langmuir*[J], 2011, 27(1): 109–115.
- [4] Wang C C D, Choy W C H, Duan C, et al. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2012, 22(3): 1206–1211.
- [5] Naidu B V K, Park J S, Kim S C, et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2008, 92(4): 397–401.
- [6] Chen X Q, Zuo L J, Fu W F, et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2013, 111: 1–8.
- [7] Shen H H, Bienstman P, Maes B. *Journal of Applied Physics*[J], 2009, 106(7): 073109.
- [8] Mai Y Y, Eisenberg A. *Accounts of Chemical Research*[J], 2012, 45(10): 1657–1666.
- [9] Song D P, Li C, Colella N S, et al. *Advanced Optical Materials*[J], 2015, 3(9): 1169–1175.
- [10] Zhang L S, Lin J P. *Macromolecules*[J], 2009, 42(4): 1410–1414.
- [11] Thompson R B, Ginzburg V V, Matsen M W, et al. *Science*[J], 2001, 292(5526): 2469–2472.
- [12] Lin S L, Numasawa N, Nose T, et al. *Macromolecules*[J], 2007, 40(5): 1684–1692.
- [13] Xu Z W, Lin J P, Zhang L S, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2018, 10(26): 22552–22561.
- [14] Yee K S. *IEEE Transactions on Antennas & Propagation*[J], 1966, 14(3): 302–307.
- [15] Du Zhenfei(杜振飞), Xu Zhanwen(许占文), Lin Jiaping(林嘉平). *Journal of Functional Polymers(功能高分子学报)*[J], 2017, 30(3): 249–258.
- [16] Hoogerbrugge P J, Koelman J M V A. *Europhysics Letters*[J], 1992, 19(3): 155–160.
- [17] Groot R D, Warren P B. *Journal of Chemical Physics*[J], 1997, 107(11): 4423–4435.
- [18] Jiang T, Wang L Q, Lin S L, et al. *Langmuir*[J], 2011, 27(10): 6440–6448.
- [19] Gavin A B, Jae Y L, Anna C B. *Macromolecules*[J], 2003, 36: 9631–9637.
- [20] Rakic A D, Djuricic A B, Elazar J M, et al. *Applied Optics*[J], 1998, 37(22): 5271–5283.
- [21] Oskooi A F, Roundy D, Ibanescu M, et al. *Computer Physics Communications*[J], 2010, 181(3): 687–702.
- [22] Gomard G, Peretti R, Callard S, et al. *Applied Physics Letters*[J], 2014, 104(5): 051119.
- [23] Hickey R J, Koski J, Meng X, et al. *ACS Nano*[J], 2014, 8(1): 495–502.
- [24] Yang C Y, Li Q, Cai C H, et al. *Langmuir*[J], 2016, 32(27): 6917–6927.
- [25] Ma Shiyong(马世营), Wang Rong(汪蓉). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*[J], 2016(8): 1030–1041.
- [26] Chen X Q, Yang X, Fu W F, et al. *Materials Science and Engineering: B*[J], 2013, 178(1): 53–59.
- [27] Mai Y Y, Eisenberg A. *Chemical Society Reviews*[J], 2012, 41(18): 5969–5985.
- [28] Cai C H, Lin J P, Lu Y Q, et al. *Chemical Society Reviews*[J], 2016, 45(21): 5985–6012.
- [29] Li X K, Huang F, Jiang T, et al. *RSC Advances*[J], 2014, 5(2): 1514–1521.

(编辑 惠琼)