arXiv:2303.05363v1 [cond-mat.soft] 9 Mar 2023

聚合物接枝纳米粒子的隐式链粒子模型

Zhenghao Wu，† Subhadeep Pal，† 和 Sinan Keten*,†,‡

†西北大学土木与环境工程系，美国伊利诺伊州埃文斯顿谢里丹路*2145*号，邮编*60208-3109*

‡西北大学机械工程系，美国伊利诺伊州埃文斯顿谢里丹路*2145*号，邮编*60208-3109*

电子邮箱：s-keten@northwestern.edu

摘要

由聚合物接枝纳米粒子（PGN）制成的无基体纳米复合材料代表了材料科学中的范式转变，因为与纯聚合物相比，它们能显著改善纳米颗粒的分散性，并提供更强的流变与力学性能可调性。要充分发挥聚合物接枝纳米粒子的潜力，就需要深入了解聚合物接枝链长、密度和化学组成如何影响粒子间的界面相互作用。利用分子动力学（MD）描述这些影响方面已取得显著进展。然而，分子动力学在长度和时间尺度上的局限，使得研究包含多个聚合物接枝纳米粒子的体系成本高得难以承受，即使采用珠簧粗粒化模型也是如此。此外，如何以针对特定化学组成的方式，妥善解决这些模型在描述聚合物的率相关本构响应方面的不足，目前仍不明确。在此，我们通过提出一种针对聚合物接枝纳米粒子的新型建模范式来应对其中一些挑战。该范式采用应变能映射框架，并涉及平均力势（PMF）计算。在此方法中，

每个纳米颗粒均粗粒化为一个代表性粒子，链则以隐式方式处理，即隐式链粒子模型（ICPM）。我们以聚甲基丙烯酸甲酯的化学特定粗粒化分子动力学（CG-MD）模型为测试对象，通过匹配直至失效时的体相膨胀与压缩应变能密度，推导密堆积晶格构型中粒子间的有效相互作用。我们建立了一种迭代优化方案，对ICPM模型中的平均力势进行微调，以准确匹配膨胀与压缩测试中的应力-应变行为。我们量化了机械功的应变率依赖性，结果表明，粒子间势可表示为势阱深度随应变率变化的形式，并最终导出简单的Cowper-Symonds应变硬化幂律模型。鉴于此模型采用了极高程度的粗粒化（$\sim 1:10000$），我们谨慎讨论了ICPM模型的适用范围与局限性。总体而言，与粗粒化分子动力学模型相比，ICPM模型的计算速度提高了约 $5-6$ 个数量级。这一新颖框架为聚合物接枝纳米粒子及其共混物的基于粒子的模拟奠定了基础，并加快了对聚合物接枝纳米颗粒材料涌现性质的理解与预测。

引言

将无机纳米颗粒引入聚合物，已被广泛用于制备纳米复合材料，使其相较于纯聚合物具有更优异的力学、热学或电学性能。[1–4] 这些性能提升通常需要纳米颗粒在聚合物基体中均匀分散。然而，传统无机纳米颗粒通常与有机聚合物不相容，导致纳米颗粒聚集，甚至发生完全相分离。通常认为，这种不均匀性会导致材料性能下降，因为纳米颗粒的高比表面积（从而形成界面相）所带来的优势无法发挥。为解决这些问题，在纳米颗粒表面接枝聚合物链正逐渐成为一种有效方法，以

提高无机纳米颗粒与有机聚合物之间的相容性。[3] 一种尤其有前景的情况是无基体聚合物接枝纳米颗粒（PGN），[5] 其中 PGN 无需使用未接枝基体聚合物即可自组装形成薄膜或复合材料。近期实验研究发现，与传统聚合物纳米复合材料相比，无基体 PGN 组装体具有若干独特特征，包括能够形成刚度极高且纳米颗粒排列极为规整的薄膜；形成因胶体拥塞而呈现极慢弛豫的非晶薄膜；接枝链延展所带来的延展性使其在高应变率冲击下具有优异的抗冲击性；以及由于纳米颗粒表面和接枝界面附近的界面弛豫机制而表现出的特殊传输性质。[6–9] 近期实验进展已对无基体 PGN 复合材料的多种性质进行了广泛研究，例如链构象、[10] 动力学、[11] 玻璃化转变、[12] 和力学性能。[9] 然而，借助实验技术理解这些新兴行为背后的分子机制仍极具挑战性。特别是对于力学响应，流变学观测、提取出的弛豫时间以及失效演化背后的主要分子机制，尤其是在玻璃态下的高频或高应变率条件下，难以确定。分子动力学（MD）模拟已成为一种强有力的互补工具，因为它能够以单体尺度描述构象，并以飞秒分辨率揭示动态轨迹中的局部失效机制。这有助于深入理解分子设计参数（例如聚合物接枝链长、密度和化学组成）与宏观材料性质之间的关系，从而优化无基体 PGN 材料的设计。[13–15]

全原子分子动力学（AA-MD）模拟能够处理上述部分任务，但由于该方法的计算成本高得令人望而却步，在聚合物纳米复合材料建模中的实际应用仍然有限。例如，AA-MD 模拟难以预测自组装过程；而且在 AA-MD 模拟所能覆盖的时间范围内，甚至很难获得这些复杂系统的弛豫构型

，这是因为与聚合物链段、接枝链和纳米颗粒相关的集体运动十分缓慢。这推动了系统性粗粒化分子动力学（CG-MD）[16] 表述方法的发展：该方法将多个原子合并为粗粒化珠子，其有效相互作用由全原子分子动力学（AA-MD）推导得出，从而扩展分子动力学模拟可达的长度和时间尺度。尽管 CG-MD 已被广泛用于研究无基质聚合物接枝纳米颗粒的结构、链构象和力学性能，[13, 17–19] 但 CG-MD 可达的时空尺度仍给当前认知带来诸多限制。首先，由于动力学陷阱和采样方面的挑战，难以预测无基体 PGN 材料的大尺度自组装或结构演化。其次，缓慢的胶体弛豫很难进行量化和观测。第三，预测断裂过程（例如受冲击薄膜的断裂）需要对延伸至微米尺度的过程区进行建模。[8, 20–22] 因此，需要开发准确且高效的尺度提升方法，以便在更大的长度和时间尺度上对无基质聚合物接枝纳米颗粒进行计算建模。

事实上，已经有针对介观尺度聚合物体系开发的计算方法。近期研究采用聚合物密度泛函理论、[23] 自洽场理论[24] 和聚合物参考相互作用点模型[25,26]，研究具有较大体系尺寸的聚合物（接枝）纳米颗粒。尽管这些方法可以研究聚合物结构和纳米颗粒自组装等性质，但通常难以处理这些材料的动力学和力学性能。此外，这些方法大多基于场，并依赖平均场近似；而基于粒子的分辨率能够量化粒子关联和热涨落，这对于研究局部动力学或相变尤为重要。另外，亟需能够捕捉聚合物接枝纳米粒子的大变形与断裂行为，以及随着链长增加从脆性失效向延性失效转变的模型[21,27]。因此，仍需建立一种高效的粗粒化模型，能够预测聚合物接枝纳米粒子的热力学与力学性质，同时覆盖超过 ~ 100 nm 的长度尺度。实现这一目标的一种方法是开发一种基于粒子的模型[28,29]，并进一步

采用更激进的粗粒化，通过纳米颗粒之间的有效势隐式模拟聚合物接枝纳米粒子中的聚合物接枝链。

为解决这一问题，我们课题组近期的研究表明，接枝聚合物刷的两个平面表面之间的有效相互作用，可以用有效平均力势（PMF）很好地描述。[14] 在该研究中，我们采用应变能守恒方法，从具有特定化学组成的粗粒化分子动力学聚合物模型的压缩和拉伸模拟中推导出有效排斥势和吸引势。该方法的优势在于能够很好地捕捉相互作用链解缠所涉及的功，因此特别适用于力学性能预测，尤其是在大应变、大应变率范围内。研究发现，有效相互作用与分子设计参数之间存在普适关系，这些参数包括聚合物链的分子量、接枝密度和单体化学组成。此外，该模型采用针对总相互作用能的 Cowper-Symonds 型幂律，捕捉了有效相互作用的应变率依赖性。这些特点使我们的平均力势方法有别于大多数现有方法；例如，现有方法通常通过手动改变间距，估算两个或三个接枝纳米颗粒相互作用的成对平均力势，而计算得到的平均力势通常无法很好地捕捉内聚相互作用，呈现的完全是排斥势。[30,31] 在此，我们将两个聚合物接枝平板之间有效相互作用的研究，拓展至密堆积晶胞中排列的纳米颗粒之间的两两相互作用，以便在微米尺度上模拟完整的无基体聚合物接枝纳米颗粒体系。我们展示了，在具有特定化学组成的粗粒化分子动力学模拟中，通过改变晶胞在膨胀/压缩变形下两个球形聚合物接枝纳米颗粒之间的径向距离，可以计算平均力势，并据此推导出两者之间的有效两两相互作用。随后，我们利用推导得到的有效粒子间势，对具有隐式聚合物链的无基体聚合物接枝纳米颗粒进行基于粒子的分子动力学模拟，该模型称为 ICPM模型。ICPM模型在膨胀和压缩过程中的应力-应变曲线与相应精细模型的结果吻合良好。此外，我们提出了一种迭代优化方案

用于微调 ICPM模型中的平均力势，使其在膨胀和压缩载荷下准确匹配应力-应变行为。最后，我们表明，与经典粗粒化分子动力学模型相比，ICPM模型通过将时空尺度扩展 5–6 个数量级，显著加速了聚合物接枝纳米颗粒的大规模模拟。我们在此开发的新型框架有望加速对无基体聚合物接枝纳米颗粒及其共混物的结构、相行为和热力学与力学性质的表征、理解与预测。

方法论

我们构建了一个分层粗粒化框架，用于推导有效粒子间势，这是本方法的关键。分层模拟方法由三个部分构成：全原子分子动力学（AA-MD）、粗粒化分子动力学（CG-MD）以及隐式链粒子模型（ICPM）；后者是本研究中最高层级的粗粒化。图1展示了将聚合物接枝纳米粒子（PGNs）映射为ICPM的粗粒化分子动力学表示的映射方案。本文的主要目标是阐述如何基于粗粒化分子动力学模型推导聚合物接枝纳米粒子之间的平均力势（PMF），并将这些平均力势用作有效粒子间相互作用，以替代ICPM模型中的显式聚合物接枝链。构建ICPM模型旨在预测与底层精细模型一致的热力学与力学性质。在以下小节中，我们将首先介绍参考精细模型。随后，将介绍聚合物接枝纳米粒子之间有效相互作用（即平均力势）的理论基础和推导过程。最后，我们将介绍一种迭代优化算法，用于微调粒子间平均力势，从而准确再现参考粗粒化分子动力学模型的力学性能。

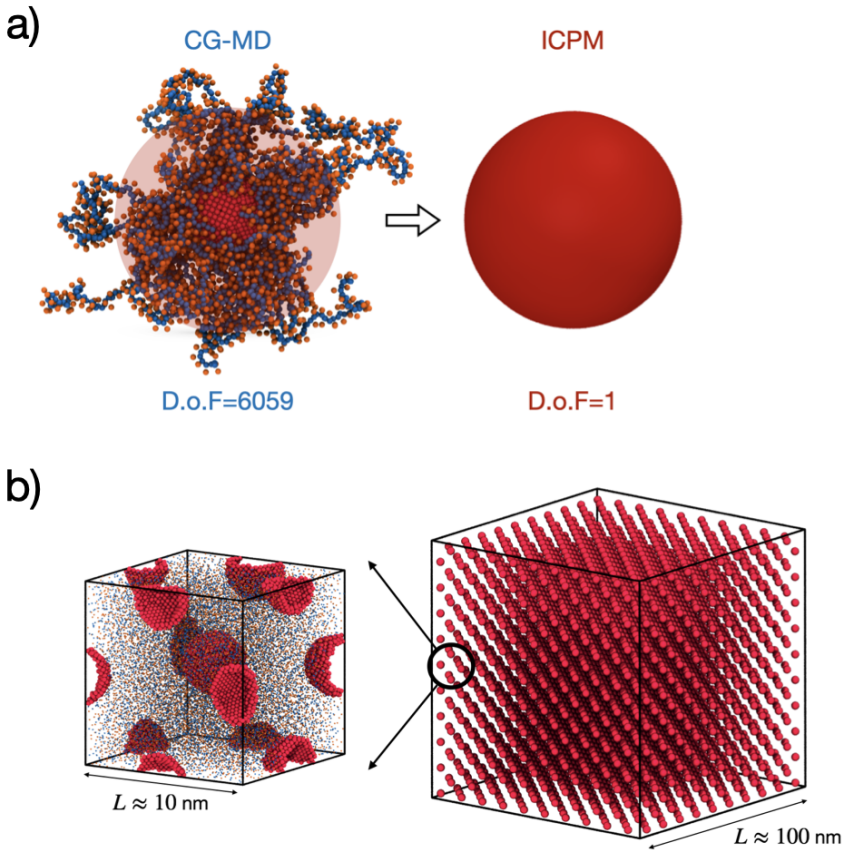


图1：（a）将单个接枝长度为 N=100 个单体的 PMMA-PGN 从粗粒化分子动力学模型映射至 ICPM 的粗粒化映射方案；蓝色、橙色和红色珠子分别表示聚合物主链、侧基和纳米颗粒表面珠子。相应地，自由度从粗粒化分子动力学中的 6059 个珠子减少至 ICPM 中的 1 个珠子。（b）粗粒化分子动力学表示中接枝长度为 N=100 个单体的无基质聚合物接枝纳米颗粒的一个晶胞，以及 ICPM 表示中由多个晶胞组成的模拟盒。

粗粒化（CG）模型

在本研究中，聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）的温度可迁移系统性粗粒化分子动力学模型[32] 用作细粒度参考模型，以推导具有化学组成特异性的平均力势。在该模型中，一个重复单元（单体）映射为两个粗粒化珠子，分别位于甲基丙烯酸酯主链基团和侧链基团的质心处。该聚合物粗粒化模型保留了底层全原子分子动力学模型的热力学、动力学和力学性质，从而为开发热力学与力学一致的高度粗粒化模型奠定了坚实基础。有关这种粗粒化技术的详情，请参阅先前的论文。[33,34] 纳米颗粒（NP）也由粗粒化模型表示。在NP模型中，由多个珠子组成的壳层按FCC晶格排列，其中最近邻和次近邻之间通过谐键相互作用。珠子的质量可根据待建模纳米颗粒的密度确定；在本例中，我们选择珠子质量为162 g / mol，与先前研究所用的数值相近。[14] 事实上，这种纳米颗粒粗粒化模型具有若干优点。首先，网络结构使纳米颗粒粗粒化模型具有较高刚度，类似于无机颗粒，因此在力学测试中不会发生明显变形。其次，纳米颗粒表面的显式珠子引入了表面粗糙度和摩擦，使我们的纳米颗粒模型能够更真实地描述纳米颗粒与聚合物之间的界面相互作用。[35] 此外，壳层构型（不对纳米颗粒内部珠子进行建模）进一步降低了计算成本。为构建聚合物接枝纳米粒子，我们使用共价键将聚合物链接枝到纳米颗粒表面珠子上，且接枝位点均匀分布于纳米颗粒表面。为展示ICPM方法的开发，我们采用接枝链长度为20至100个单体、接枝密度固定为0.5 chains/nm^2 的PMMA-PGN作为参考细粒度系统。聚合物和纳米颗粒所用力场以及平衡接枝链构象的详情见**补充信息**。值得注意的是，纳米颗粒模型相对通用的特性使我们能够系统研究界面相互作用强度和纳米颗粒刚度如何影响无基质聚合物接枝纳米颗粒的力学性能；这一问题留待未来研究。

相互作用以及纳米颗粒的刚度[36] 对无基质聚合物接枝纳米颗粒力学性能的影响，这有待未来研究进一步探讨。

The有效粒子间势推导理论

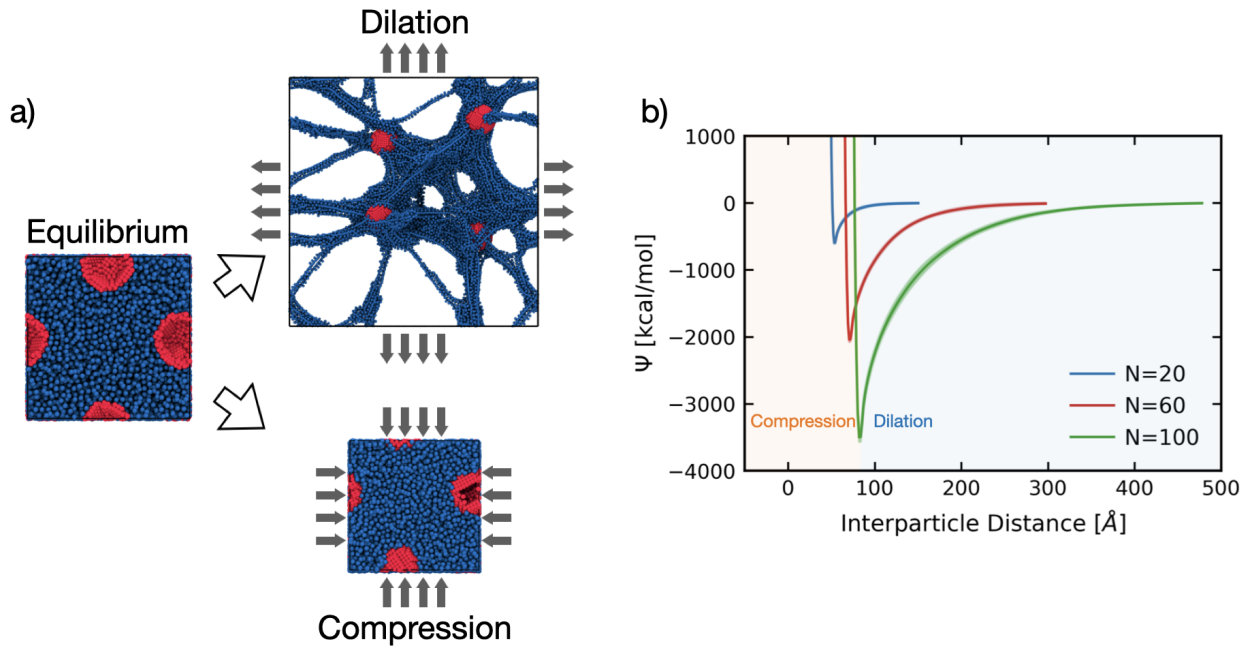


图2：（a）CG-MD 表示中处于平衡状态的聚甲基丙烯酸甲酯 PGN 熔体发生膨胀/压缩变形的示意图；（b）由 CG-MD 模型推导得到的 PGN 熔体平均力势（PMF）随粒子间距离变化的示例，接枝链长度分别为 $N = 20$ 单体（蓝色）、 $N = 60$ 单体和 $N = 100$ 单体；对于接枝链长度为 $N = 100$单体的 PGN 熔体，压缩变形产生的排斥势与膨胀变形产生的吸引势分别以浅橙色和蓝色背景区分。

我们采用所谓的应变能映射方法推导聚合物接枝纳米粒子之间的有效相互作用。[14,37] 这里，粒子之间的有效相互作用称为平均力势（PMF），本质上是沿某一反应坐标的自由能。平均力势实质上消除了除反应坐标以外的所有自由度，用以描述系统在有效势中的扩散运动。在应变能映射中，通过进行非平衡分子动力学（NEMD）模拟来诱导系统的自由能扰动。原则上，可以根据平衡模拟中的统计分布函数确定自由能偏差 ΔF

然而，由于采样效率的限制，通常很难通过这种正向方法进行估算。与尝试获得充分采样的统计分布不同，我们依据 Jarzynski非平衡功关系，将非平衡过程与平均力势的平衡性质联系起来；[38] 其中，自由能偏差 ΔF 与对系统所做的外功 W 有关。NEMD过程中的外功 W 可通过连续介质力学中的应变能计算公式进行估算：

$$\Delta F \approx W = V \times \mathcal{W}(\epsilon) = V \times \sum_{x,y,z} \int_0^{\epsilon} \sigma d\epsilon \tag{1}$$

其中， V 是模拟盒的体积； $\mathcal{W}(\epsilon)$表示应变能密度； σ和 ϵ 分别表示应力和工程应力。实际上，增加非平衡分子动力学试验的次数会降低 $W(\epsilon)$的误差，进而降低 ΔF ，但会增加计算成本。如本节开头所述，随后可根据 ΔF，沿选定的集体坐标 ξ 确定平均力势 $\Psi(\xi)$。

理论上，平均力势 $\Psi(\xi)$是一种多体相互作用，其中包含由粗粒化导致的局部环境的复杂关联。作为在ICPM中实现这种激进粗粒化的首次尝试，为简化起见，我们使用可加成对相互作用来表示势能面。因此，我们选择粒子间的距离r 作为集体坐标 $\xi = r$，得到如下结果：

$$\Delta F(\mathbf{R}) = \sum_{i,j} \Psi(r_{ij}) \tag{2}$$

其中，$\mathbf{R}$ 表示系统中粒子的坐标， $\sum$ 表示与邻居粒子相互作用之和。在我们的方法中，我们按照图2 (a) 所示进行膨胀/压缩，以引起构象变化，从而得到自由能偏差$\Delta F(\epsilon)$，该偏差是方程1中工程应变 ϵ 的函数。因此，需要一个转换函数

将工程应变 ϵ 转换为粒子间距离 r ，以构建成对平均力势 $U(r)$。我们采用一种模拟设置：粒子排列在面心立方（FCC）晶胞中，该晶胞包含四个以粗粒化分子动力学表示的PMMA接枝纳米粒子，如图1所示。在 $T < T_g$ 条件下，PGN的移动性受到限制，其FCC构型在模拟过程中得以良好保持。这种密堆积晶格构型能够将特定工程应变 ϵ 下变形过程中的体积变化映射为粒子间距。由此可根据工程应变粗略估算粒子间距离：$r = L_0 \times (1+\epsilon)/\sqrt{2}$，其中 L_0 为平衡状态下立方模拟盒的边长。值得注意的是，在无基体的聚合物（配体）接枝纳米晶中，实验观察到多种超晶格结构，具体取决于聚合物接枝链长、密度、化学组成和核尺寸。[39]

–

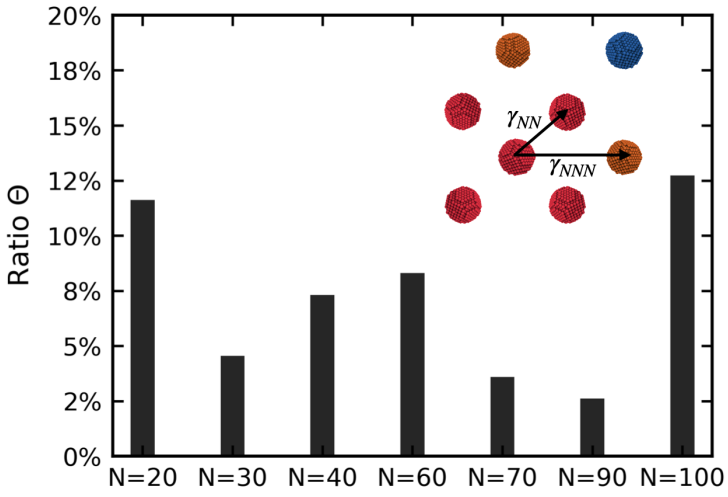


图3：根据无基质聚合物接枝纳米颗粒的粗粒化分子动力学模型估算的次近邻 γ_{pp}^{NNN}与最近邻 γ_{pp}^{NN}内聚相互作用能之比 Θ 随接枝链长度变化的关系。插图：示意图，说明面心立方结构中的最近邻 γ_{NN} 和次近邻 γ_{NNN}。

隐式链粒子模型

隐式链粒子模型（ICPM）是一种用于无基质聚合物接枝纳米颗粒的粗粒化粒子模型，其中点粒子之间通过平均力势相互作用；这些平均力势由含有显式接枝链的精细模型系统地推导得到。在实践中，当前的ICPM模型仅考虑聚合物接枝纳米颗粒之间的最近邻相互作用。图3插图中对最近邻（NN）和次近邻（NNN）贡献的内聚相互作用（γ_{pp}）进行了定量分析，结果确实支持这一近似。图3展示了从粗粒化分子动力学模型估算的次近邻（NNN）与最近邻（NN）内聚相互作用能之比 Θ 随接枝链长度的变化。内聚相互作用能通过对各对聚合物接枝纳米颗粒中所有粒子间的成对非键相互作用求和来量化：

$$\Theta = \frac{\gamma_{pp}^{NNN}}{\gamma_{pp}^{NN}} \tag{3}$$

其中 $\gamma_{pp} = \sum_{i \in N_p}^{} \sum_{j \in N_q}^{} 4\epsilon\left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{6}\right)$，$\sigma$ 和 ϵ 为聚合物的力场参数，可见**补充信息**；N_p 和 N_q 分别为聚合物接枝纳米颗粒 p 和 q中的聚合物珠子数。所有接枝链长度下的比值均为$\Theta < 15\%$，这与我们关于短程最近邻相互作用的假设一致。基于此分析，我们通过无基质聚合物接枝纳米颗粒的面心立方晶胞推导平均力势，从而得到 $\Delta F(\mathbf{R})$与成对有效相互作用$\Omega_{ij}(r)$之间的简单关系：

$$\Delta F(\mathbf{R}) = \frac{\sum_{i,j}^{\Omega} \Psi_{ij}(r)}{\Omega} \tag{4}$$

其中 Ω 是一个归一化因子，本质上等于成对相互作用的总数。具体而言，在沿 x、y 和 z 轴施加周期性边界条件的面心立方晶胞中，有 4 个粒子，每个粒子与 12 个最近邻和另外 6 个次近

邻相互作用。最近邻对应的相互作用对总数为 $\mathcal{N}_{NN} = 4 \times 12 = 48$，次近邻对应的相互作用对总数为 $\mathcal{N}_{NNN} = 4 \times 6 = 24$。由于只考虑最近邻相互作用，因此 Ω $= 48/2 = 24$，其中除以 2 是为了避免对成对相互作用重复计数。

图2(b)展示了 PMMA-PGN 在接枝链长度为 N $= 20$、N $= 60$ 和 N $= 100$ 个单体时得到的平均力势。所得平均力势显然依赖于链长（N依赖性）。此外，得到的平均力势在吸引区呈逐渐衰减的趋势，这涉及链的相互缠混和弛豫过程。接枝链越长，这种衰减延伸的范围越大。需要特别指出的是，这种势的长程特性超出了最近邻相互作用的范围，这与我们在 ICPM模拟中的最近邻相互作用初始假设相冲突，并会导致内聚力强于预期。对于平衡态，我们可以在 ICPM模型中将平均力势的作用范围缩短至 $R_{cut} = 1.4 \times R_{NN}$，其中 R_{NN} 是 PGN 之间的平衡距离，即最近邻之间的距离。这样可确保粒子仅与其最近邻相互作用。在大应变变形下，粒子可能重新排列，并在 ICPM模拟中进入这一截断范围内。因此，实质上需要将相互作用范围与平均力势范围解耦。具体而言，在变形测试期间，ICPM模拟采用一个静态邻居列表，该列表在平衡态下以截断距离$R_{cut} = 1.4 \times R_{NN}$ 初始构建。仅对原始邻居列表中的粒子计算长程相互作用。鉴于此处考虑的特定情形，这种做法是合理的：远低于玻璃化转变温度时，聚合物体系的结构不会快速变化，且变形过程中原始邻居关系得以保持。有关ICPM模拟的更多技术细节见**补充信息**。

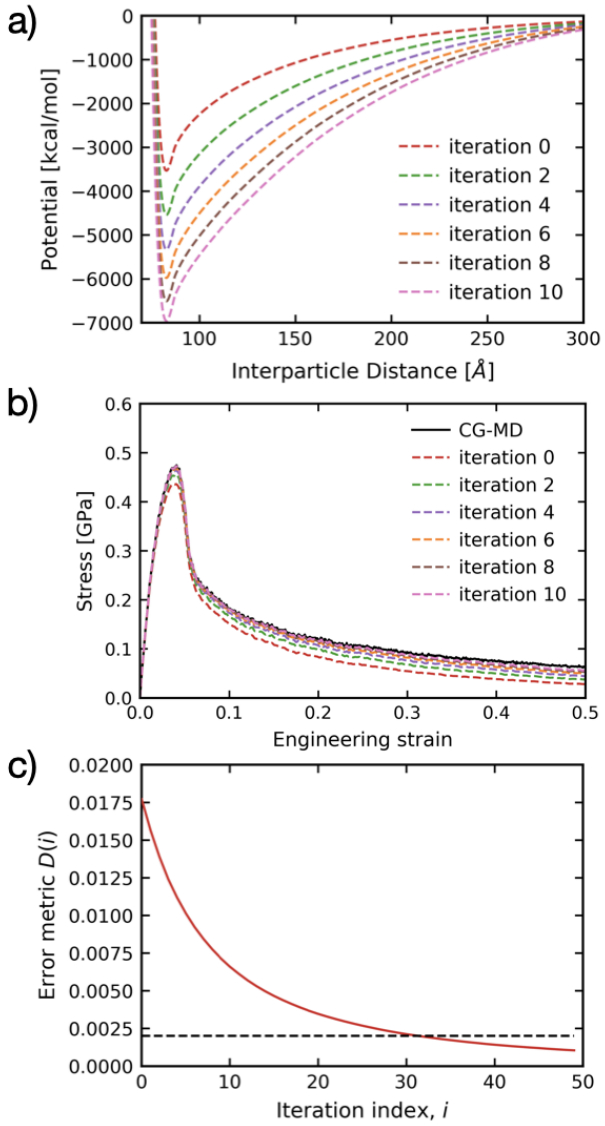


图4：迭代优化示例（含 $N = 100$ 个单体的 PMMA 接枝链）：a) 平均力势随粒子间距的变化，展示第0至10次迭代的结果；b) 使用相应优化后的平均力势所构建的 ICPM 模型的应力-应变曲线；实线表示粗粒化分子动力学模拟的参考数据；c) 含 $N = 100$ 个单体的 PMMA 接枝链的 PGN 平均力势优化示例，展示度量指标 D 随迭代次数 i 增加而变化的情况。黑色虚线表示我们用于停止优化的判据值 $D(i) = 2 \times 10^{-3}$ 吉帕。

平均力势的优化

直接从粗粒化分子动力学模拟中导出的平均力势实际上是自由能，而不是势能。将复杂的多体平均力势简化为最近邻之间可加成对相互作用，会在推导过程中引入额外误差。此外，将整个 PGN 表示为一个点会忽略转动自由度。尽管如图4 (a)和(b)所示，它已能够作为 PGN 之间有效两两相互作用的良好初始估计，但仍可通过添加校正项以迭代方式进一步优化平均力势：

$$\Psi(r)^{n+1} = \Psi(r)^n + \Delta\Psi^n(r) \tag{5}$$

and

$$\Delta\Psi(r) = \frac{\Delta W}{\Omega} = \frac{V \times \Delta\mathcal{W}(\epsilon)}{\Omega} \tag{6}$$

其中， $\Psi(r)^n$ 表示第 n次迭代时的平均力势； $\Delta\mathcal{W}(\epsilon)$表示应变能密度的偏差：

$$\Delta\mathcal{W}(\epsilon) = \sum_{x,y,z} \int_0^{\epsilon} (\sigma^{ref} - \sigma) d\epsilon \tag{7}$$

其中， σ^{ref} 和 σ 分别是在相同应变下，底层细粒度模拟和当前 ICPM 模拟的应力。作为示例，图4 (a)展示了接枝链长度为 $N = 100$的 PMMA-PGN 的平均力势从第0次迭代（直接从粗粒化分子动力学模拟导出的初始平均力势）优化至第10次迭代的过程；这是达到停止准则所需迭代次数最多的情况（详情见下文）。图4 (b)还展示了迭代优化过程中参考粗粒化分子动力学模拟对应的应力-应变曲线。显然，与参考粗粒化分子动力学模拟的预测结果相比，ICPM 模型预测的最大应力较低，且屈服点之后的应力也明显较低。

为量化 ICPM 与粗粒化分子动力学对 stress-strain curves 的预测偏差

在迭代优化过程中，我们使用以下度量指标：

$$D = \frac{1}{n}\sum^{n} |\sigma^{ref}(\epsilon) - \sigma(\epsilon)| \tag{8}$$

其中 n 是模拟过程中采集的数据点数量。该度量指标用作判断优化后的平均力势是否收敛的标准。在本研究中，当 $D \leq 2 \times 10^{-3}$ 吉帕时，我们停止迭代优化。对于本研究考察的玻璃态聚合物和 PGN，模量误差小于 1%。图4 (c) 展示了具有 $N = 100$ 个单体 PMMA 接枝链的 PGN 的优化步骤 i 中度量指标 $D(i)$ 的变化。通常，PMMA-PGN 完成优化约需 20-40 次迭代（例如，对于 $N = 100$ 个单体，需迭代 ~ 33 次）。

结果

体相膨胀与压缩

我们首先通过与粗粒化分子动力学模拟的结果进行比较，验证 ICPM 模型对力学性能的预测。图 5 分别展示了面心立方结构中无基质聚合物接枝纳米粒子的 ICPM 和粗粒化分子动力学模型在膨胀和压缩变形下的应力-应变曲线，其中接枝链较短（$N = 20$）和较长（$N = 100$）。在较宽的工程应变和接枝链长度范围内，ICPM 的结果与粗粒化分子动力学模型的结果吻合良好。图 6 a) 和 b) 分别展示了根据相应应力-应变行为得到的体积模量和韧性随接枝链长度 N 的变化。具体而言，体积模量定义为 $K = \sigma(\epsilon)/(\delta V/V)$，即膨胀变形中工程应变达到 $\epsilon = 2\%$ 之前，应力 σ 与体积应变（$\delta V/V$）之比。我们的模拟发现，体积模量 K 随接枝链长度增加而降低。这是因为在接枝密度固定时，随着接枝链长度增加，刚性纳米粒子核心的体积分数会降低。此外，韧性由

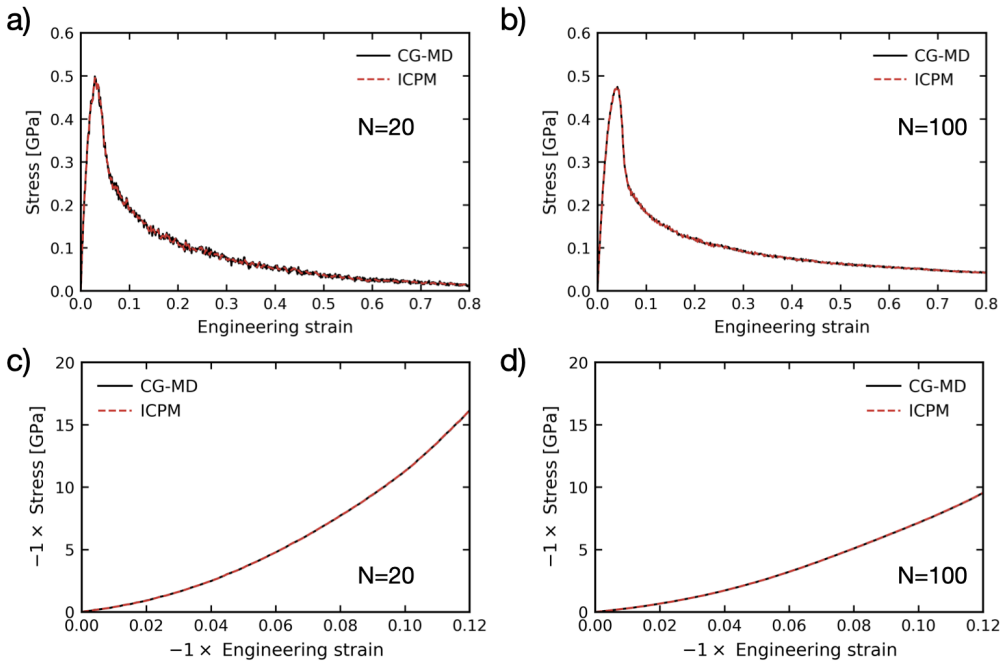


图 5：具有 PMMA 接枝链的 PGN 面心立方结构的粗粒化分子动力学（黑色虚线）和 ICPM 模型（红色实线）在三轴拉伸（a、b）和压缩（c、d）变形下的应力-应变曲线：a）、c）为 N=20个单体，b）、d）为 N=100个单体。

对整个应力-应变曲线进行积分确定。计算得到的韧性随接枝链长度 N 的增加而提高。这一观察结果与纯本体聚合物熔体的 N依赖性在定性上相符。总体而言，在各自的接枝链长度下，ICPM 模型对模量和韧性的预测均与更精细的粗粒化分子动力学模型结果吻合良好。此外，图 6 (c) 比较了 ICPM 模拟和近期实验测量所得的无基质聚合物接枝纳米粒子体积模量随纳米粒子核心体积分数的变化。[9] 实验数据取自玻璃态高频区的聚甲基丙烯酸酯（PMA），其体积分数相近，且采用了尺寸更大的（8 nm，而非 2 nm）二氧化硅纳米粒子。因此，由于接枝链的限域程度受纳米粒子尺寸和曲率半径影响，直接一一比较可能较为困难。尽管如此，在所考察的范围内，ICPM 模型的预测仍接近实验测量结果。

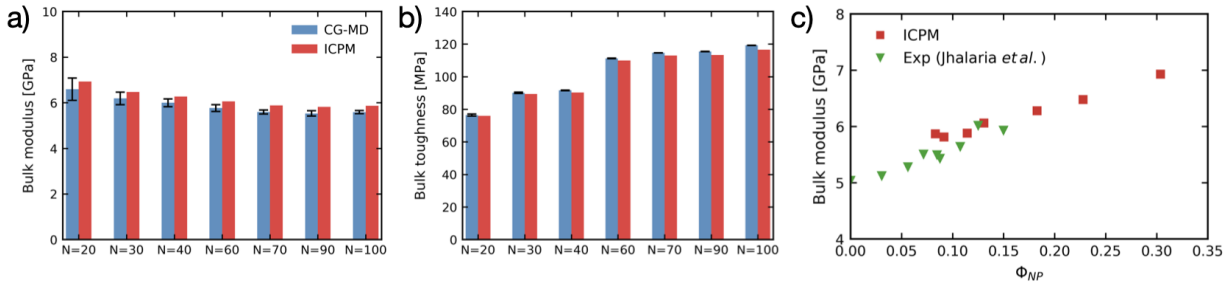


图 6：不同 PMMA 接枝长度的 PGN 面心立方结构的 CG-MD（蓝色）和 ICPM 模型（红色）在膨胀变形下估算的体积模量 (a) 和韧性 (b)；CG-MD 模拟中的误差棒表示对初始坐标和速度不同的 CG-MD 系统进行 9 次试验所得的标准差；(c) Jhalaria 等人[9]通过 ICPM 模型（红色方块）和实验测量（绿色三角形）得到的无基质聚合物接枝纳米颗粒体积模量与纳米粒子核体积分数的关系对比

单轴变形

ICPM模型中使用的平均力势（PMF）源自膨胀和压缩，而其对其他力学载荷的可迁移性仍需进一步检验。在此，我们测试了ICPM模型对具有不同接枝链长度的无基质聚合物接枝纳米颗粒（PGN）进行单轴变形的适用性。图7（e）展示了粗粒化分子动力学（CG-MD）和ICPM表示中无基质PGN单轴变形的快照。图7（a）–（c）展示了ICPM和粗粒化分子动力学模拟得到的接枝长度分别为 $N = 20$、 $N = 60$和 $N = 100$ 个单体的无基质PGN的应力-应变曲线。与相应的粗粒化分子动力学模拟相比，ICPM模型总体上能够捕捉单轴拉伸变形期间的应力-应变行为，但对所有接枝链长度下的最大应力都有轻微高估。此外，我们还计算了所有这些体系的杨氏模量，如图7（d）所示。与PGN的体积模量类似，杨氏模量随接枝链长度增加而降低，这与近期一项实验研究中的测量结果一致。[9] 具体而言，随着较软相——聚合物的体积分数增加，弹性常数会随 N增加而持续下降。尽管在每种接枝链长度下，ICPM模型计算得到的模量均比相应的粗粒化分子动力学结果高 $\sim 15\%$，但其模量的N依赖性总体趋势得到了充分

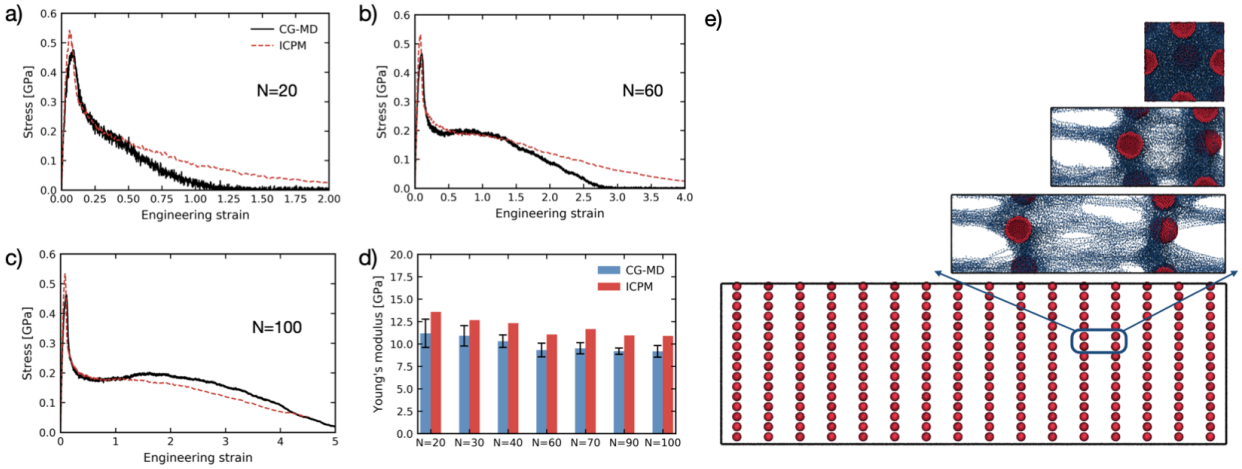


图 7：PMMA 接枝链 PGN 的 FCC 结构在单轴拉伸变形下，粗粒化分子动力学（黑色虚线）和 ICPM 模型（红色实线）的应力-应变曲线：a)$N = 20$ 个单体，b) $N = 60$ 个单体和 c) $N = 100$ 个单体；d) 粗粒化分子动力学（蓝色）和 ICPM 模型（红色）得到的、具有不同 PMMA接枝长度的 PGN 的杨氏模量；e) 粗粒化分子动力学和 ICPM 表示中，接枝链长度为$N = 100$ 个单体的 PMMA-PGN 单轴拉伸变形示意图。

捕捉，这表明从膨胀/压缩载荷中获得的平均力势对单轴拉伸变形具有令人满意的可迁移性。未来的工作可进一步考察是否能够针对各种机械载荷情景进一步优化ICPM模型中的平均力势。这不可避免地会增加力场开发的复杂度，或可在未来的研究中加以探索。我们还指出，单轴拉伸变形是在横截面积固定的条件下进行的，以模拟发生失效的聚合物中的局部银纹区，这与以往研究的做法一致，[40] 旨在捕捉裂纹尖端附近材料应力状态的三轴度。因此，杨氏模量等材料常数可能与宏观尺度单轴拉伸实验的结果略有不同。

应变率依赖性

迄今为止展示的模拟均在恒定应变率 $\dot{\epsilon} = 1 \times 10^{-6}\,\mathrm{fs}^{-1}$ 下进行。然而，由于聚合物材料具有黏弹性，应变率确实会影响其力学性能。所提出的方法若能捕捉这一机制，便具有实际意义。我们首先考察由粗粒化分子动力学模型导出的平均力势 $\Psi(r,\ \dot{\epsilon})$，其条件为

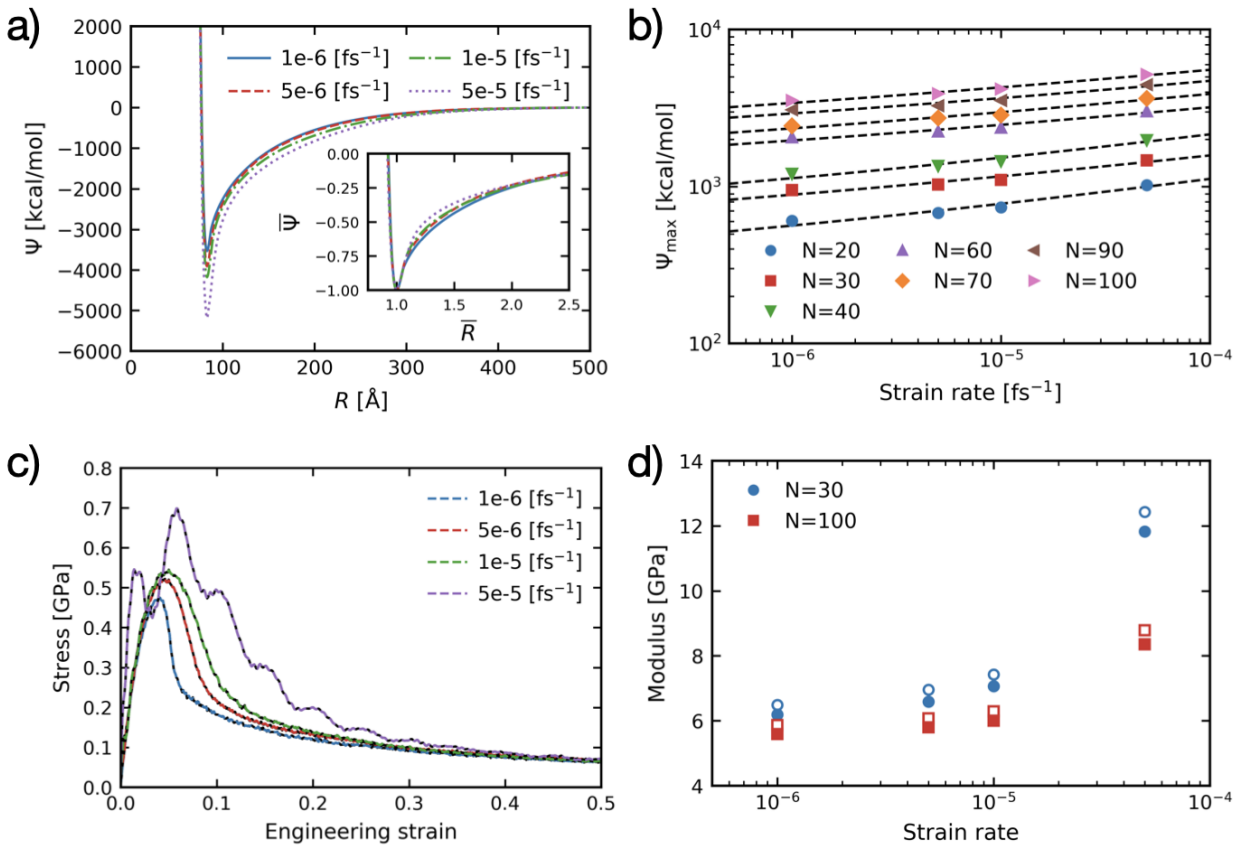


图8：（a）粗粒化分子动力学模型在应变速率为 $\dot{\gamma} = 1e-6\ \mathrm{fs}^{-1}$（蓝色）、$\dot{\gamma} = 5e-6\ \mathrm{fs}^{-1}$（红色）、$\dot{\gamma} = 1e-5\ \mathrm{fs}^{-1}$（绿色）和 $\dot{\gamma} = 5e-5\mathrm{fs}^{-1}$（紫色）下进行三轴拉伸变形所得的平均力势；（b）不同接枝链长度的 PMMA-PGN 的平均力势势阱深度随应变率的变化；（c）不同应变速率下粗粒化分子动力学模型（实线）和 ICPM 模型（虚线）经三轴拉伸变形得到的应力-应变曲线；（d）由粗粒化分子动力学模型（实心符号）和 ICPM（空心符号）估算的体积模量随应变率的变化。

不同应变速率（从 $\dot{\epsilon} = 1 \times 10^{-6}$ 到 $\dot{\epsilon} = 5 \times 10^{-5}\,\mathrm{fs}^{-1}$）下，接枝链含有$N = 100$ 个单体的 PMMA-PGN，其结果如图8 (a) 所示。显然，平均力势 $\Psi(r,\ \dot{\epsilon})$ 随应变速率$\dot{\epsilon}$而变化。这是意料之中的，因为从体相膨胀/压缩中提取的功函数包含熵贡献，也包含非平衡速率下的耗散过程。例如，表观势阱深度会随着应变速率的增加而增大 $\dot{\epsilon}$。这表明，单一状态下得到的平均力势不能简单地用于不同的机械加载速率。不过，图8 (a) 中的插图显示，将平均力势按粒子间的平衡距离和表观势阱深度归一化后，不同应变速率下的平均力势曲线重合 $\Psi_{\max}$。因此，可以通过改变表观势阱深度来捕捉平均力势的速率依赖性$\Psi_{\max}$。

在图8 b)中，绘出了表观势阱深度 $\Psi_{\max}$ 随不同 PMMA接枝长度对应的应变率变化的关系。我们发现，对于本研究考察的所有接枝链长度，随着应变速率 $\dot{\epsilon}$ 增加， $\Psi_{\max}(N)$也随之增加。我们采用广泛用于描述应变率相关材料性质的 Cowper-Symonds (C-S) 模型，对表观势阱深度 $\Psi_{\max}(N)$随应变速率的变化进行拟合。C-S 模型的公式如下：

$$\Psi_{\max}(\dot{\epsilon}) = \Psi_0(1 + (\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0})^n) \tag{9}$$

其中， Ψ_0 表示表观势阱深度的零速率极限； $\dot{\epsilon}_0$ 表示临界应变率，低于该值时（例如，$\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}_0 \ll 1$），应变率 $\dot{\epsilon}$ 的影响可以忽略不计。幂律指数 n 描述高应变率区间内非牛顿行为的程度，此时 $\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}_0 \gg 1$。值得注意的是，临界应变率 $\dot{\epsilon}_0$ 和幂律指数 n 通常是取决于材料的本征常数。我们发现， $\dot{\epsilon}_0$ 对接枝链长度不太敏感，因此在所有拟合中均将其固定为 $\dot{\epsilon}_0 = 1\times10^{-7}\,\mathrm{fs}^{-1}$。我们得到的这一临界值与链段弛豫的时间尺度一致

与我们此前的发现类似，PMMA 在 $T = 300$ K 时的情况也是如此。[18] 观察发现，幂律指数略微取决于接枝链长度：长接枝链时为 ~ 0.2 ，短接枝链时为 ~ 0.4；这一范围确实处于已报道的模拟和实验结果范围内。图8 c)展示了采用 ICPM模拟得到的、具有 PMMA 接枝链 $N = 100$ 单体的 PGN 在不同应变率下的应力-应变曲线。利用在相应应变率下导出并优化的平均力势，ICPM模型能够成功捕捉所有测试应变率下的应力-应变行为。此外，图8 d)显示，在两个接枝链长度分别为$N = 30$ 和 $N = 100$的示例 ICPM PGN 系统中，根据相应应力-应变曲线估算的体积模量随应变率增加而增大；这一结果与参考粗粒化分子动力学结果吻合良好。

无基质聚合物接枝纳米粒子的密度与结构

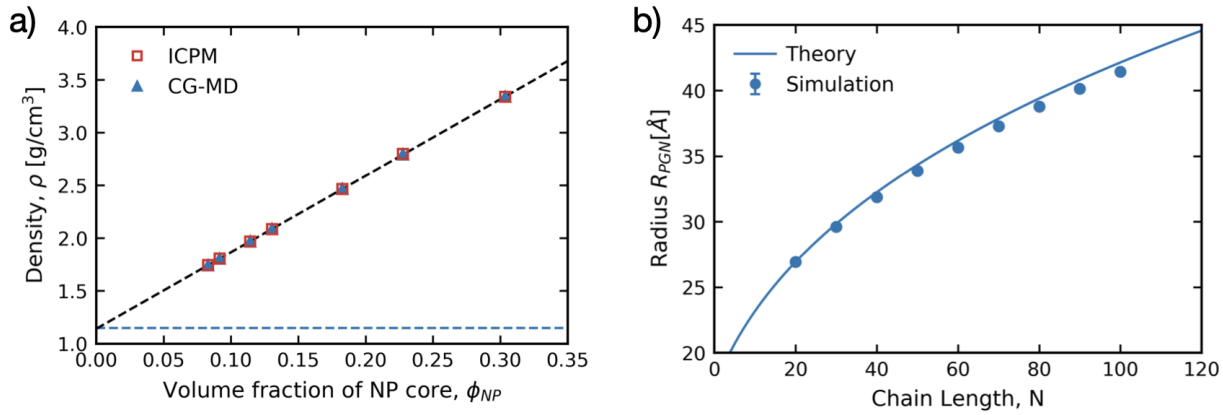


图 9: （a）聚甲基丙烯酸甲酯聚合物接枝纳米粒子熔体中，粗粒化分子动力学模型（蓝色三角形）和 ICPM（红色方形）模型的密度 ρ 随纳米粒子核体积分数 ϕ_{NP} 的变化。蓝色虚线表示在 $T = 300$ K 下，基于聚甲基丙烯酸甲酯熔体粗粒化分子动力学模型得到的参考密度。黑色虚线表示对 ICPM 数值进行的线性拟合。（b）根据我们的模拟（符号）和 Midya 等人[15] 的理论模型（实线）计算得到的单个 PGN 半径随接枝链长度的变化。

密度是软物质最重要的热力学性质之一。本文考察了无基质聚合物接枝纳米颗粒的ICPM模型在再现参考粗粒化分子动力学模型密度方面的表现。图 9 (a) 展示了

ICPM 和粗粒化分子动力学模拟得到的不同接枝链长度的无基质聚合物接枝纳米颗粒密度随纳米粒子核心体积分数的变化。可以看出，在纳米粒子核心相应的体积分数范围内，ICPM模型能够定量再现粗粒化分子动力学模型的密度 ϕ_{NP}。此外，我们发现，线性函数能够很好地拟合这些结果；外推至纳米粒子核心的零体积分数极限时，所得结果与 $T = 300$ K 时纯聚甲基丙烯酸甲酯熔体的参考密度吻合良好。[32] 此外，我们还将模拟得到的 PGN 半径与近期提出的理论模型——由 Midya 等人等人[15] 开发的双层模型进行比较，以进一步验证我们的模拟模型。PGN粒子的半径定义为： $R_{PGN} = R_{NP} + h$，其中，R_{NP} 为纳米粒子核心的半径， h 为聚合物层的厚度。在模拟中，我们根据 PGN 径向分布函数中第一个峰的位置计算 PGN 的半径。该值本质上对应于 PGN 之间的最近邻距离。根据 Midya 等人的方程 $S16$ ，双层模型预测的 PGN 半径计算如下：[15]

$$R_{PGN}^{theo} = \left(\frac{\pi}{\sqrt{18}}\right)^{1/3}\left(R_{NP}^3 + \frac{3ZN}{4\pi\rho_{poly}}\right) \tag{10}$$

其中 $Z = 4\pi R_{NP}^2\sigma$，聚合物密度 ρ_{poly} 是根据相应的粗粒化分子动力学模拟得到的，这考虑到了致密态下 PGN 的形状遵循沃罗诺伊单元的堆积方式。图 9 (b) 显示，PGN 半径的模拟结果与理论预测吻合良好。

计算效率

粗粒化最重要的优势之一是能够加快计算速度。为展示所提出的 ICPM 模型的计算加速效果，我们选择了由不同数量的 PGN 构成的基准系统，分别采用粗粒化分子动力学和 ICPM 表示。这些基准聚甲基丙烯酸甲酯-PGN 系统的接枝长度固定为 $N = 100$

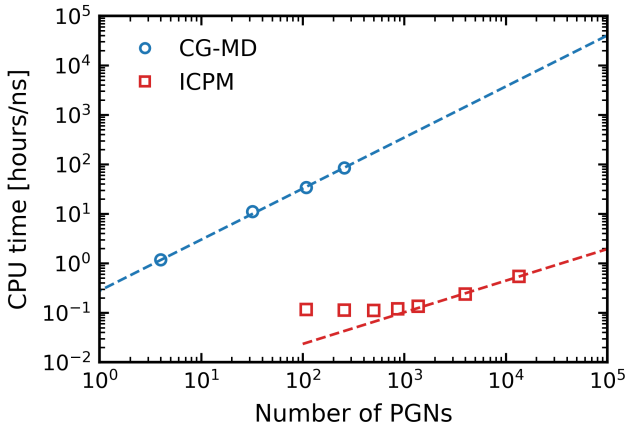


图10：采用24个CPU核心模拟10 ps的PMMA-PGN模型中，粗粒化分子动力学（蓝色）与ICPM（红色）的比较。虚线分别表示通过方程 $y = 2.8 \times 10^{-1} \times x^{1.03}$ 和 $y = 1.2 \times 10^{-3} \times x^{0.64}$ 对粗粒化分子动力学和ICPM系统数据进行拟合得到的拟合直线。

个单体，密度为 $\sigma = 0.5$ 链/纳米^2, ；在粗粒化分子动力学和 ICPM 表示中，每个 PGN 粒子分别包含 6059 个和 1 个模拟珠子。降低自由度可以显著加快 ICPM 模拟。我们使用性能相近、通过 InfiniBand 连接的一个或两个处理器（Intel Xeon E5- 2680，v4、Intel Xeon Gold 6132 或 Intel(R) Xeon(R) Gold 6230），并各分配 24 个核心，根据 ICPM 和粗粒化分子动力学模拟各 10 皮秒所需的 CPU 时间，估算运行 1 纳秒模拟所需的 CPU 时间；两种模拟使用相同的时间单位 $\delta t = 0.001$ 飞秒。如图 10 所示，在双对数坐标下，粗粒化分子动力学模型的 CPU 时间随 PGN 数量呈线性趋势。在 ICPM 模拟中，当 PGN 数量 $N_{PGN} < 1000$ 时，由于 PGN 数量较少时并行化效率低，会出现平台区；而当 PGN 数量 $N_{PGN} > 1000$时，CPU 时间则随 PGN 数量线性增加。与粗粒化分子动力学相比，ICPM 模型的计算加速并非仅为某个常数倍。ICPM 模型中，所需 CPU 时间关于 PGN 数量的幂律指数甚至有所降低。因此，对于包含大量 PGN 的系统，ICPM 模型可带来巨大的加速效果。例如，在边长为 ~ 0.5 μ 米的立方体中模拟$\sim 1 \times 10^5$ 个 PGN粒子时，ICPM 模型的速度约比粗粒化分子动力学模型快 5 个数量级。

讨论与结论

本文提出了一种分层粗粒化框架，用于构建高效的基于粒子的模型，以模拟无基质聚合物接枝纳米颗粒。在这一高度粗粒化模型（即 ICPM）中，聚合物接枝链通过应变能映射方法导出的有效相互作用进行隐式建模，从而以单粒子表示整个 PGN。作为构建此类激进粗粒化模型的初步尝试，我们采用简单的成对有效相互作用形式来表示势能面。我们使用这些有效成对势，对无基质聚合物接枝纳米颗粒进行了大规模 ICPM 分子动力学模拟。我们通过施加多种力学载荷（例如体积膨胀、压缩和单轴拉伸试验），并将预测的材料性质与更精细的粗粒化分子动力学模拟结果进行比较，证明了 ICPM方法的有效性。总体而言，ICPM模型能够准确预测多种热力学和力学性质，包括密度、应力-应变曲线、杨氏模量、体积模量和韧性。在ICPM模拟中，我们观察到，随着接枝链长度增加，无基质聚合物接枝纳米颗粒的体积模量和杨氏模量会降低。这是因为接枝长度增加时，纳米粒子核心的体积分数会降低，而纳米粒子核心具有较高模量，因此其贡献随之减小。这一观察结果确实与近期关于体积模量随纳米粒子核心体积分数变化的实验测量结果一致，[9] 如图6（c）所示。此外，无基质聚合物接枝纳米颗粒的体积韧性随接枝长度增加而提高，这与我们此前关于聚合物接枝平板的研究结果一致。[14] 近期研究指出，链缠结，尤其是粒子间缠结，在无基质聚合物接枝纳米颗粒的断裂和韧性中发挥着重要作用。[17,19] 由于本研究测试的最长链长为100个单体，接近聚甲基丙烯酸甲酯的临界缠结长度（$\sim$ 140 个单体[42]），因此本研究适用于无缠结体系，而无基质聚合物接枝纳米颗粒力学性质中拓扑约束机制的理解仍有待未来研究。此外，从精细模型中提取ICPM模型依赖于基于密堆积构型假设的晶胞

。我们重新审视了这一假设，并考察了在非晶结构情况下性质会如何变化。近期实验研究发现，通过改变加工条件可以获得不同的PGN结构，[43,44] 这增加了系统研究的复杂性。为进行基准测试，我们采用简单的退火方案，并测试ICPM模拟无定形无基质 PGN的性能。简而言之，在ICPM模拟中，对低密度PGN体系进行充分退火即可获得PGN的非晶态。关于非晶态无基质聚合物接枝纳米颗粒的模拟和力学测试详情，见**补充信息**。

ICPM模型能够捕捉无基质聚合物接枝纳米颗粒的力学性能对不同应变速率的广泛响应。我们的结果表明，平均力势会随着应变速率的增加而加深。利用不同应变速率下平均力势的普适性——当以粒子间的平衡距离和平均力势的势阱深度进行归一化后，这些平均力势会重合——无需进行细粒度模拟，即可根据给定应变速率下的平均力势估算这种依赖应变速率的平均力势。这将有助于更好地理解应变速率对聚合物复合材料力学性能的影响。[45] 值得注意的是，这一能力使我们的ICPM模型有别于大多数其他基于平均力势的模型，例如使用自由能微扰[46] 或玻尔兹曼反演[47] 来估算平均力势的模型。此外，ICPM模型能够准确捕捉热力学性质，例如具有不同接枝链长度的无基质聚合物接枝纳米颗粒的密度。通过ICPM模拟还可以定量评估粒子间距和PGN半径。预测结果与近期提出的理论模型吻合良好。[15]

与参考粗粒化分子动力学模型相比，ICPM模型的计算效率提升了 ~ 5个数量级。ICPM模型对PGN粒子的单粒子表示显著降低了自由度，使得能够直接模拟微米尺度体系（$\sim 1 \times 10^5$ 个粒子）。这项能力将有助于研究自组装、断裂行为和微弹道冲击测试等现象。

这些性质实际上无法通过无基质聚合物接枝纳米颗粒的粗粒化分子动力学模型进行研究。[13,15]此外，ICPM通过有效相互作用隐式建模接枝链的思路，原则上不仅适用于聚合物接枝纳米粒子，也适用于具有任意几何形状且带有生物分子接枝物（如DNA链）的胶体纳米晶。[48] 近期，研究人员开发了一种针对DNA包覆胶体间有效相互作用的实验校准方法，以从微观层面理解其熔化和结晶。将这些理论模型与我们自底向上推导平均力势的方法相结合，有望更高效、更准确地对配体包覆胶体[49] 和无基质聚合物接枝纳米颗粒的超晶格进行多尺度建模。

ICPM模型所捕捉到的速率依赖性，为研究无基质聚合物接枝纳米颗粒的高应变率断裂行为和抗冲击性铺平了道路。因此，有必要考察ICPM模型对其他类型动态加载条件（如剪切变形）的预测能力。事实上，由于该模型假设最近邻成对相互作用为短程相互作用，目前的ICPM方法预计无法准确模拟无基质聚合物接枝纳米颗粒的大规模流动。未来的ICPM尺度放大方法或可通过拟合广泛的力学测试数据来标定势函数，从而获益。为了提升模型的可迁移性，可能需要更好的势能面表示，以考虑多体效应，例如采用能够纳入径向和角向相互作用等局部环境信息的机器学习力场。[50] 此外，近期对多组分超晶格自组装的研究进展表明，引入分散度可为探索配体（如聚合物）包覆纳米颗粒的相图提供巨大的可能性。[51] 了解并验证如何利用分散度，开拓材料设计空间中尚未探索的区域，以改善力学性能，将对未来理性设计具有目标性能的无基质聚合物接枝纳米颗粒具有重要意义。

致谢

作者感谢层级材料设计中心（西北大学）和陆军研究办公室提供的资助。作者还感谢西北大学Quest高性能计算系统提供的超级计算资助。

可获取的补充信息

聚甲基丙烯酸甲酯和纳米颗粒的力场；无基质聚合物接枝纳米颗粒 ICPM 模型的模拟详情；粗粒化分子动力学模型的模拟详情和平衡化流程；粗粒化分子动力学模拟中的聚合物构象；关于无定形 PMMA 接枝纳米颗粒 ICPM 模拟的讨论，包括退火流程，以及无定形无基质 PGN 的结构和力学性能。

参考文献

(1) Balazs, A. C.; Emrick, T.; Russell, T. P. 纳米颗粒聚合物复合材料：两个微观世界的交汇。《科学》2006, *314*, 1107–1110.

(2) Kumar, S. K.; Krishnamoorti, R. 纳米复合材料：结构、相行为和性质。《化学与生物分子工程年度评论》2010, *1*, 37–58.

(3) Kumar, S. K.; Jouault, N.; Benicewicz, B.; Neely, T. 接枝聚合物的纳米颗粒构成的纳米复合材料。《大分子》 **2013年**，*46*，3199–3214。

(4) Kumar, S. K.; Benicewicz, B. C.; Vaia, R. A.; Winey, K. I. *50*周年展望：聚合物纳米复合材料适用于实际应用吗? 《大分子》 **2017年**，*50*，714–731。

(5) Fernandes, N. J.; Koerner, H.; Giannelis, E. P.; Vaia, R. A. 毛发状纳米颗粒组 m-

装成单组分功能聚合物纳米复合材料：机遇与挑战。*MRS Communications***2013年**, *3*，13–29。

(6) Akcora, P.; Liu, H.; Kumar, S. K.; Moll, J.; Li, Y.; Benicewicz, B. C.; Schadler, L. S.; Acehan, D.; Panagiotopoulos, A. Z.; Pryamitsyn, V.; Ganesan, V.; Ilavsky, J.; Thiya- garajan, P.; Colby, R. H.; Douglas, J. F. 球形聚合物接枝纳米颗粒的各向异性自组装。*Nature Materials* **2020年**，*8*，354–359。

(7) Bilchak, C. R. 等。基于聚合物接枝纳米颗粒的气体分离膜选择性的调控。*ACS Nano* **2020年**，*14*，17174–17183。

(8) Parisi, D.; Buenning, E.; Kalafatakis, N.; Gury, L.; Benicewicz, B. C.; Gauthier, M.; Cloitre, M.; Rubinstein, M.; Kumar, S. K.; Vlassopoulos, D. 毛发状纳米颗粒熔体中普适的聚合物态到胶体态转变。*ACS Nano* **2021**，*15*，16697–16708。

(9) Jhalaria, M.; Cang, Y.; Huang, Y.; Benicewicz, B.; Kumar, S. K.; Fytas, G. 聚合物接枝纳米粒子熔体异常的高频力学性能。《物理评论快报》**2022年**, *128*, 187801.

(10) Chevigny, C.; Dalmas, F.; Di Cola, E.; Gigmes, D.; Bertin, D.; Boué, F.; Jestin, J. 聚合物接枝纳米颗粒复合材料：分散、接枝链构象与流变行为。《大分子》**2022年**, *44*, 122–133.

(11) Miller, C. A.; Hore, M. J. A. 聚合物接枝纳米颗粒冠层动力学模拟。*ACS Polymers Au***2022年**, *2*, 157–168.

(12) Askar, S.; Li, L.; Torkelson, J. M. 聚苯乙烯接枝二氧化硅纳米粒子：探究玻璃化转变和脆性行为的分子量依赖性。《大分子》**2017年**，*50*，1589–1598。

(13) Hansoge, N. K.; Huang, T.; Sinko, R.; Xia,W.; Chen, W.; Keten, S. 按需设计刚韧毛状纳米粒子组装体。*ACS Nano* **2018**, *12*, 7946–7958.

(14) Hansoge, N. K.; Gupta, A.; White, H.; Giuntoli, A.; Keten, S. 聚合物接枝纳米颗粒间有效相互作用的普适关系。《大分子》**2021**,*54*, 3052–3064.

(15) Midya, J.; Rubinstein, M.; Kumar, S. K.; Nikoubashman, A. 聚合物接枝纳米颗粒熔体的结构。*ACS Nano* **2019年**，*14*，15505–15516。

(16) Müller-Plathe, F. 聚合物模拟中的粗粒化：从原子尺度到介观尺度，再回到原子尺度。《*ChemPhysChem*》**2002**，*3*，754–769。

(17) Ethier, J. G.; Hall, L. M. 模型聚合物接枝纳米颗粒单分子层的结构与缠结网络。《大分子》**2018**，*51*，9878–9889。

(18) Hansoge, N. K.; Keten, S. 聚合物化学组成对毛状纳米颗粒组装体中链构象的影响。*ACS Macro Lett.* **2019年**，*8*，1209–1215。

(19) Ethier, J. G.; Drummy, L. F.; Vaia, R. A.; Hall, L. M. 玻璃态聚合物接枝纳米颗粒超薄膜中的单轴变形与银纹化。*ACS Nano* **2019年**，*13*，12816–12829。

(20) Yun, H.; Yu, J. W.; Lee, Y. J.; Kim, J.-S.; Park, C. H.; Nam, C.; Han, J.; Heo, T.-Y.; Choi, S.-H.; Lee, D. C.; Lee, W. B.; Stein, G. E.; Kim, B. J. 聚合物接枝纳米颗粒的对称性转变：接枝密度效应。《*Chem. Mater.*》**2019年**，*31*，5264–5273。

(21) Chen, S. H.; Souna, A. J.; Stranick, S. J.; Jhalaria, M.; Kumar, S. K.; Soles, C. L.; Chan, E. P. 用于冲击缓解的聚合物接枝纳米颗粒复合材料韧性调控。《软物质》**2022年**, *18*，256–261。

(22) Alkhodairi, H.; Kumar, S. K. 由纳米颗粒刷增容的聚合物界面的断裂韧性。《大分子》 **2022年**，*55*，4937–4946。

(23) Koski, J. P.; Frischknecht, A. L. 溶液中混合刷层纳米粒子的刷层结构的涨落效应。*ACS Nano* **2018**, *12*, 1664–1672。

(24) Sides, S. W.; Kim, B. J.; Kramer, E. J.; Fredrickson, G. H. 聚合物纳米复合材料的混合粒子-场模拟。《物理评论快报》《物理评论快报》**2016年**, *96*, 250601.

(25) Jayaraman, A.; Schweizer, K. S. 均聚物基体中杂化聚合物接枝纳米颗粒的有效相互作用与自组装。《大分子》《大分子》**2016年**, *42*, 8423–8434.

(26) Martin, T. B.; Jayaraman, A. 利用理论与模拟计算聚合物接枝纳米颗粒聚合物纳米复合材料中的有效相互作用。《大分子》*Macro-molecules* **2016年**, *49*,9684–9692.

(27) Schmitt, M.; Choi, J.; Hui, C. M.; Chen, B.; Korkmaz, E.; Yan, J.; Margel, S.; Ozdo- ganlar, O. B.; Matyjaszewski, K.; Bockstaller, M. R. 加工脆性物质：聚合物接枝改性对（纳米）颗粒固体力学性能和可加工性的影响。《软物质》《软物质》**2016年**, *12*, 3527–3537.

(28) Yin, H. 一种连接原子间势与固体弹性的简化连续介质粒子模型。工程力学杂志 **2022年**, *148*, 04022017。

(29) Li, S.; Liu, W. K. 无网格方法和粒子方法及其应用。应用力学评论**2002**, *55*, 1–34。

(30) Estridge, C. E.; Jayaraman, A. 均聚物基体对二嵌段共聚物接枝纳米颗粒构象及平均力势的影响：一项分子模拟研究。聚合物科学杂志 *B* 辑：聚合物物理**2015年**, *53*, 76–88。

(31) Munaò, G.; Pizzirusso, A.; Kalogirou, A.; De Nicola, A.; Kawakatsu, T.; Müller- Plathe, F.; Milano, G. 二氧化硅-聚苯乙烯纳米复合材料中的分子结构和多体平均力势。*Nanoscale* **2018年**, *10*, 21656–21670。

(32) Hsu, D. D.; Xia, W.; Arturo, S. G.; Keten, S. 热机械一致粗粒化的系统方法：一种适用于甲基丙烯酸酯基聚合物的通用模型。《化学理论与计算杂志》**2014年**，*10*，2514–2527。

(33) Xia, W.; Song, J.; Jeong, C.; Hsu, D. D.; Phelan, F. R.; Douglas, J. F.; Keten. 实现聚合物动力学温度可迁移粗粒化的能量重整化。《大分子》**2017年**, *50*,8787–8796.

(34) Xia, W.; Hansoge, N. K.; Xu, W.-S.; Phelan, F. R.; Keten; Douglas, J. F. 对具有不同链段结构的聚合物进行粗粒化的能量重整化。《科学进展》**2019年**, *5*, eaav4683.

(35) Hanakata, P. Z.; Pazmiño Betancourt, B. A.; Douglas, J. F.; Starr, F. W. 用于量化基底相互作用、刚度和粗糙度对薄支撑聚合物膜动力学影响的统一框架。《化学物理杂志》**2015年**, *142*, 234907.

(36) Zhu, Y.; Giuntoli, A.; Zhang, W.; Lin, Z.; Keten, S.; Starr, F. W.; Douglas, J. F. 纳米粒子软度对模型聚合物纳米复合材料界面动力学的影响。《化学物理杂志》**2022年**, *157*,094901.

(37) Ruiz, L.; Xia, W.; Meng, Z.; Keten, S. 多层石墨烯力学行为的粗粒化模型。《碳》**2015年**, *82*,103–115.

(38) Jarzynski, C. 自由能差的非平衡等式。《物理评论快报》**1997年**, *78*, 2690–2693.

(39) Ye, X.; Zhu, C.; Ercius, P.; Raja, S. N.; He, B.; Jones, M. R.; Hauwiller, M. R.; Liu, Y.; Xu, T.; Alivisatos, A. P. 聚合物接枝纳米晶体自组装形成的二元超晶格中的结构多样性。《自然·通讯》**2015年**, *6*, 10052.

(40) Rottler, J.; Robbins, M. O. 玻璃态聚合物中银纹的生长、微观结构与失效。《物理评论E辑》，**2003年**，*68*，011801。

(41) Meng, D.; Kumar, S. K.; Ge, T.; Robbins, M. O.; Grest, G. S. 含聚合物系留纳米粒子的纳米复合材料的银纹化。《化学物理杂志》，**2016年**，*145*，094902。

(42) Graessley, W. W. 聚合物流变学中的缠结概念；Springer-Verlag：柏林/海德堡，1974年；第16卷；第1–179页，丛书名称：《聚合物科学进展》。

(43) Heo, K.; Miesch, C.; Emrick, T.; Hayward, R. C. 通过氢键实现聚合物纳米复合材料中金纳米粒子的热可逆聚集。《纳米快报》**2013年**，*13*，5297–5302。

(44) Liu, X.; Abel, B. A.; Zhao, Q.; Li, S.; Choudhury, S.; Zheng, J.; Archer, L. A. 自悬浮毛状纳米粒子笼困与平衡化的微观起源。《大分子》**2019年**，*52*，8187–8196。

(45) Jacob, G. C.; Starbuck, J. M.; Fellers, J. F.; Simunovic, S.; Boeman, R. G. 应变速率对聚合物复合材料力学性能的影响。《应用高分子科学杂志》**2004年**，*94*，296–301。

(46) Masoumi, S.; Ebrahimi, D.; Valipour, H.; Abdolhosseini Qomi, M. J. 硅酸钙水化物凝胶的纳米层状特性。《美国陶瓷学会志》**2020年**，*103*，541–557。

(47) Pan, T.; Dutta, S.; Sing, C. E. 瓶刷聚合物粗粒化模型的相互作用势。《化学物理杂志》**2022年**，*156*，014903。

(48) Wang, S.; Lee, S.; Du, J. S.; Partridge, B. E.; Cheng, H. F.; Zhou, W.; Dravid, V. P.; Lee, B.; Glotzer, S. C.; Mirkin, C. A. 通过电子当量，胶体晶体中价数的出现。*Nature Materials***2022年**，*21*，580–587。

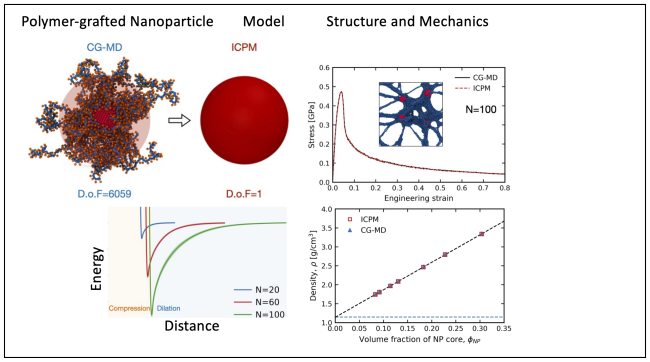
(49) Boles, M. A.; Engel, M.; Talapin, D. V. 胶体纳米晶的自组装：从复杂结构到功能材料。《化学评论》**2016年**，*116*，11220–11289。

(50) Unke, O. T.; Chmiela, S.; Sauceda, H. E.; Gastegger, M.; Poltavsky, I.; Schütt, K. T.;

Tkatchenko, A.; Müller, K.-R. 机器学习力场。《化学评论》**2021**, acs.chemrev.0c01111。

(51) LaCour, R. A.; Moore, T. C.; Glotzer, S. C. 调节化学计量比以促进二元胶体超晶格的形成。《物理评论快报》**2022年**, *128*, 188001.

图文目录条目


Polymer-grafted Nanoparticle
Model
Structure and Mechanics
CG-MD
ICPM
D.o.F=6059
D.o.F=1
Energy
Distance
Compression
Dilation
N=20
N=60
N=100
CG-MD
ICPM
N=100
Stress [GPa]
Engineering strain
ICPM
CG-MD
Density, ρ [g/cm³]
Volume fraction of NP core, ϕNP