

共轭聚合物/单壁碳纳米管结构优化研究

翟思淇¹, 孙景楠¹, 刘佳悦¹, 魏 菰¹, 张宝德^{2*}

¹辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁 抚顺

²辽宁石油化工大学新能源与新材料学院, 辽宁 抚顺

收稿日期: 2026年6月29日; 录用日期: 2026年7月31日; 发布日期: 2026年8月10日

摘 要

共轭聚合物/碳纳米管界面结构对其纳米复合材料的光电性能产生重要影响, 然而目前碳纳米管调控共轭聚合物优势构象的研究并不深入。为了对共轭聚合物/碳纳米管复合结构进行优化, 利用分子动力学分析DPPT-TT缠绕锯齿型(6, 0)、螺旋型(2, 4)和扶手椅型(4, 4)三种不同碳纳米管调控形成的构象、界面尺寸与动态数据, 发现共轭聚合物通过螺旋构象缠绕碳纳米管, 螺旋周期与界面距离随着碳纳米管几何构型和直径而变化。模拟结果表明 π - π 作用驱动共轭聚合物螺旋缠绕碳纳米管。碳纳米管几何构型和直径协同调控共轭聚合物的螺旋构象和界面距离, 进而实现界面优化。

关键词

碳纳米管, 共轭聚合物, 螺旋缠绕构象

Optimization of Interfacial Structures between Conjugated Polymers and Single-Walled Carbon Nanotubes

Siqi Zhai¹, Jingnan Sun¹, Jiayue Liu¹, Song Wei¹, Baode Zhang^{2*}

¹School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun Liaoning

²School of New Energy and Advanced Materials, Liaoning Petrochemical University, Fushun Liaoning

Received: June 29, 2026; accepted: July 31, 2026; published: August 10, 2026

Abstract

The interfaces between conjugated polymers and single-wall carbon nanotubes (SWNTs) significantly influence the optoelectronic properties of their nanocomposites. However, current studies

*通讯作者。

文章引用: 翟思淇, 孙景楠, 刘佳悦, 魏菰, 张宝德. 共轭聚合物/单壁碳纳米管结构优化研究[J]. 材料科学, 2026, 16(8): 1-6. DOI: 10.12677/ms.2026.168169

on tailoring the preferred conformations of conjugated polymers around SWNTs are still insufficient. This study probes the optimizing of interfacial structure by comparison of three different atomic structure types of SWNTs, zigzag (6, 0), chiral (2, 4), and armchair (4, 4) tailoring the conformation of D-A conjugated polymer DPPT-TT. By molecular dynamics simulations, the preferred conformations, interfacial dimensions, and dynamic data of conjugated polymer conformations tailored by SWNTs were discussed. Conjugated polymers wrap around SWNTs in a helical conformation, and the helical period and interface distance vary with the geometric configuration and diameter of SWNTs. Simulation results reveal that the π - π interaction drives the conjugated polymers wrapping around the SWNTs helically, and the geometric configuration and diameter of the SWNTs synergistically regulate the helical conformation and interfacial distance to optimize the interfacial structures.

Keywords

Single-Walled Carbon Nanotubes, Conjugated Polymers, Helical Conformation

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

半导体型 D-A 型共轭聚合物作为一种有机光电转换器件的研究是当前材料科学领域备受关注的研究热点之一。D-A 型共轭聚合物由电子给体(D)和电子受体(A)单元通过共轭键交替连接而成。这种结构使得聚合物内部存在分子内电荷转移, 具有较小的带隙和长波长吸收, 具备独特的光电性质, 在可见光甚至近红外区域具有较强的光吸收能力[1] [2]。由于 D-A 共轭聚合物具有 π 电子离域电子, 因此选择碳纳米管形成纳米复合结构提高光电转换效率[3]。半导体型共轭聚合物和碳纳米管复合结构的研究已经取得了一定进展, 但是二者的结合形式、相互作用机制、结构稳定性等问题仍需要深入研究[3] [4]。聚吡咯并吡咯二酮-并二噻吩-噻吩 poly[diketopyrrolo-pyrrole-thieno[3,2-b]thiophene] (DPPT-TT)是一种低带隙供体聚合物, 由于具备高电子迁移率和高稳定性等优势, 在有机电子器件领域具有广泛应用前景[5] [6]。本文选择 DPPT-TT 和三种不同的单壁碳纳米管, 锯齿形(6, 0)、螺旋形(2, 4)和扶手椅形(4, 4)模拟研究界面结构特征。

2. 研究方法 with 模型构建

2.1. 研究方法

分子动力学基于牛顿经典力学原理, 通过数值求解运动方程来模拟分子运动轨迹, 进而获取体系的宏观物理量与动力学性质。本研究采用拥有完善的建模和模拟工具的 BIOVIA Materials Studio 模拟软件, 对分子、晶体、高分子及介观结构的模型进行构建, 表征孤立链或无定形聚合物的结构, 提供基于密度泛函理论(DFT)、QM/MM、半经验方法, 得到精确的热力学、动力学和结构性质, 为实验提供了有效的辅助手段[7]。首先构建出共轭聚合物分子链和相应碳纳米管模型, 采用缠绕的方式将二者进行复合。然后利用 Forcite 模块, 依次对复合结构进行能量优化, 几何优化、分子动力学模拟。模块的能量计算设置为力场(COMPASS)、电荷计算公式(Forcefield assigned)、范德华力(Atom based)、静力计算(Ewald)等相关计算参数。基于能量优化的结构继续使用 Forcite 模块进行几何优化, 各参数设置如下: Task 设置为 Geometry Optimization, Quality 设置为 Ultra-fine, Energy 中的 Forcefield 设置为 Dreiding, More 中依然

选择默认状态，其余保持不变，运行即可得到几何优化后的复合结构。在几何优化的基础上进行分子动力学模拟，其具体参数设置如下：将 Set up 界面中的 Task 设置为 Dynamics，Quality 继续保持高精度，在 More 设置中将 Ensemble 设置为 NVT 系统，温度设置为 298 K，Initial velocities 设置为 Random，步长选择 1 fs，总计算时间改为 500 ps，让其能够每 500 步输出一个结构，保持上述设定，其次，在 Energy 界面中将 Forcefield 设置为 COMPASS 立场，其余仍为默认值运行。由于共轭聚合物和碳纳米管之间相互作用为 Van der Waals 力。界面和距离周期公式按照 Van der Waals potential 计算

$$U(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (\text{公式 1})$$

U 表示势能， R 粒子之间的距离， ϵ 势能深度， σ 粒子之间相互作用的平衡距离。

2.2. 模型构建

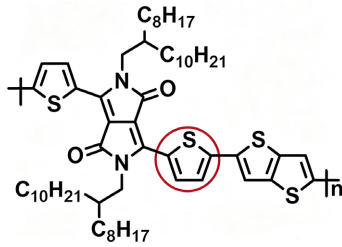


Figure 1. Chemical structure of DPPT-TT monomer
图 1. DPPT-TT 单体化学结构

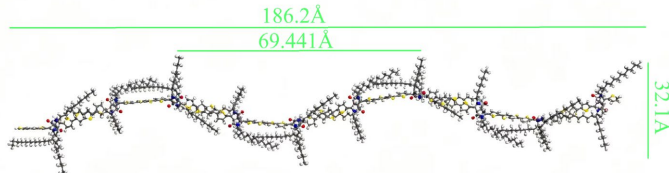


Figure 2. Optimized DPPT-TT molecular chain (Gray: C, White: H, Red: O, Blue: N, Yellow: S)
图 2. 优化后的共轭聚合物 DPPT-TT 分子链(灰色为 C，白色为 H，红色为 O，蓝色为 N，黄色为 S)

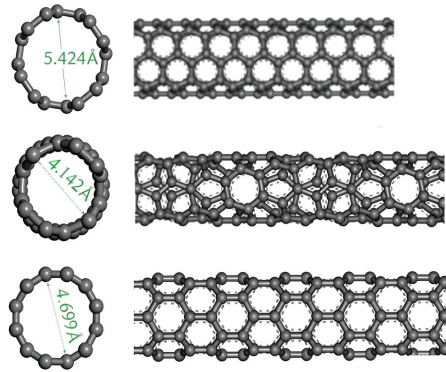


Figure 3. Different atomic structures of carbon nanotubes: (4, 4), (2, 4), and (6, 0)
图 3. (4, 4)、(2, 4)、(6, 0)不同原子结构碳纳米管

通过 BIOVIA Materials Studio 软件构建 DPPT-TT 的交替共聚结构优势构象，先绘制出 DPPT-TT 单体，如图 1 所示。通过动力学优化模块，进行几何优化，找出能量最低的 DPPT-TT 单体。在能量优化的

基础上, 进行结构优化, 接着使用结构优化获得的 DPPT-TT 模型进行动力学结构优化, 利用优化后的能量最低的单体构建重复单位为 10 分子链, 如图 2 所示。

根据实际需求, 构建了三种不同原子结构的碳纳米管, 分别为: 扶手椅形(4, 4)碳纳米管, 螺旋形(2, 4)碳纳米管, 锯齿形(6, 0)碳纳米管。根据三种碳纳米管不同的手性输入相应的 n, m 值, 各自直径如图 3 所示。

3. 结果与讨论

3.1. 缠绕构象分析

通过 BIOVIA Materials Studio, 构建 3 种不同直径的碳纳米管/DPPT-TT 复合结构。DPPT-TT/碳纳米管复合结构在经过结构优化完成, 使用 Forcite 模块进行构型分析。并分析原子位置、键长、键角等的变化, 并计算原子间距离, 缠绕周期。DPPT-TT/(6, 0)SWCNTs 分子动力学能量曲线与分子动力学温度曲线。通过对图像的分析, 可得出在大约 150 ps 后能量与温度均趋于一个稳定的趋势。同理, 采用上述参数, 对 DPPT-TT/SWCNTs (2, 4)复合模型和 DPPT-TT/SWCNTs (4, 4)复合模型进行几何优化, 得到能量变化曲线, 通过图像能够清楚地发现, 随着迭代次数的不断增加, 该结构模型的能量逐渐趋于平缓, 可得出在大约 150 ps 之后温度与能量趋于平衡, 这样可以得到 DPPT-TT/(6, 0)SWCNT, DPPT-TT/SWCNTs (2, 4)和 DPPT-TT/SWCNTs (4, 4)的复合而结构, 如图 4~6 整体图(a)和局部图(b)所示。

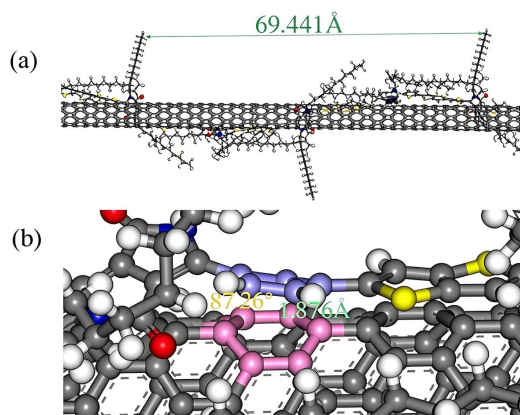


Figure 4. Composite structure of DPPT-TT/(6, 0) SWCNT

图 4. DPPT-TT/(6, 0) SWCNT 复合结构

选取图 1 所示 DPPT-TT 主链内红色圈 T (噻吩)环与其对应碳纳米管六元环为参照研究界面参数。因为该环位于聚合物与碳纳米管间 π - π 作用核心位点, 决定螺旋构象、界面距离与位移角的刚性骨架, 反映界面距离、构象取向。综合三种构象分析结果进行对比分析, 如表 1 所示, DPPT-TT 共轭聚合物分子链均以螺旋缠绕三种碳纳米管。DPPT-TT 含有的芳香环可与碳纳米管表面发生 π - π 相互作用, 驱动共轭聚合物分子链沿碳纳米管轴向进行有序的螺旋排布, 最终形成热力学稳定的缠绕复合结构。碳纳米管的手性与直径对聚合物的螺旋缠绕行为存在显著的调控作用。从缠绕周期来看, 随着管直径的减小, DPPT-TT 分子链的螺旋缠绕周期呈增大趋势, 其中(2, 4)螺旋碳纳米管复合体系的缠绕周期最长, 达到 69.905 Å; 而(6, 0)锯齿形与(4, 4)扶手椅型碳纳米管复合体系的缠绕周期显著缩短, 且二者数值趋于相近, 分别为 69.441 与 69.455 Å。这一结果表明, 碳纳米管直径的增大, 更有利于 DPPT-TT 共轭聚合物形成紧凑、规整的螺旋缠绕构象, 而小直径的螺旋碳纳米管则会导致聚合物螺旋缠绕的规整度下降, 缠绕周期相应延长。位移角反映了 DPPT-TT 螺旋缠绕的同轴规整度, 数值越接近 90°, 聚合物缠绕越同轴、排列越规

整。(6,0)锯齿型碳纳米管的位移角最大, 聚合物螺旋缠绕同轴性最优、规整度最高; (4,4)扶手椅型位移角最小, 缠绕同轴度略低。由表格得出界面距离随碳纳米管直径增大而显著减小 DPPT-TT 的与碳纳米管表面存在 π - π 作用, 碳纳米管直径越大, 表面可与聚合物发生共轭作用的活性位点越多, 分子间相互作用力越强, 聚合物链与碳纳米管贴合更紧密, 界面距离随之缩小。更小的界面距离代表界面结合更牢固, 复合体系热力学稳定性更高, 电荷传输效率更优。

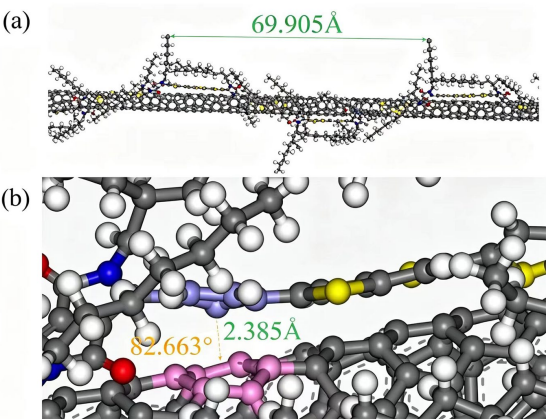


Figure 5. Composite structure of DPPT-TT/(2, 4) SWCNT
图 5. DPPT-TT/(2, 4) SWCNT 复合结构

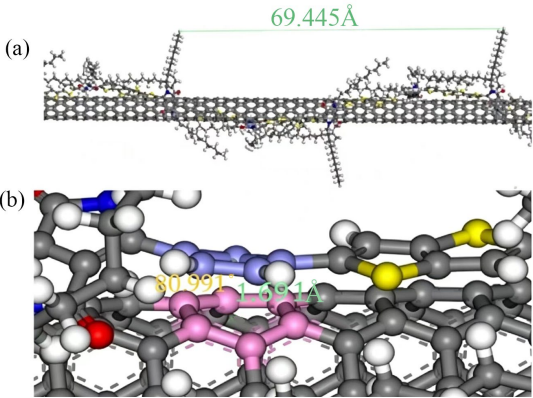


Figure 6. Composite structure of DPPT-TT/(4, 4) SWCNT
图 6. DPPT-TT/(4, 4) SWCNT 复合结构

Table 1. Effect of carbon nanotube type on the morphology of conjugated polymer wrapping around carbon nanotubes
表 1. 碳纳米管型号对共轭聚合物缠绕碳纳米管形貌的影响

碳纳米管型号	碳纳米管直径(Å)	缠绕周期(Å)	界面距离(Å)	位移角(°)
(2, 4) SWCNT	4.143	69.905	2.385	82.663
(6, 0) SWCNT	4.967	69.441	1.876	87.260
(4, 4) SWCNT	5.424	69.445	1.691	80.991

3.2. 复合结构能量分析

为进一步揭示复合体系的结构稳定性与界面作用机制, 本研究对三种复合体系平衡态的能量特征进行了量化分析, 各体系的动力学参数汇总如表 2 所示。

Table 2. Final dynamics of composite structures of conjugated polymers with three types of carbon nanotubes
表 2. 共轭聚合物与三种碳纳米管复合结构的最终动态

碳纳米管型号	(2, 4)	(6, 0)	(4, 4)
总能量(kcal/mol)	64294.917	55277.859	71295.772
势能(kcal/mol)	61944.790	53026.109	68755.312
动能(kcal/mol)	2350.128	2251.750	2540.460
温度(K)	294.187	299.768	300.202

能量分析结果表明, 三种复合体系的总能量与势能均随模拟过程的进行呈下降趋势并最终趋于稳定, 证实复合结构在螺旋缠绕过程中实现了能量最低化, 形成了热力学稳定的复合构象。从平衡态的最终能量数值来看, 复合体系的总能量、势能均呈现出“DPPT-TT/(4, 4)纳米管 > DPPT-TT/(2, 4)纳米管 > DPPT-TT/(6, 0)纳米管”的变化规律, 体系的动能与平衡温度也随碳纳米管直径的增大呈同步升高趋势。结合界面距离的变化规律可知, 这一能量变化特征源于碳纳米管直径增大带来的界面 π - π 相互作用增强: 碳纳米管直径越大, 其表面可与聚合物芳香环发生作用的活性位点越多, 分子间相互作用力越强, 进而使复合体系的分子间作用能占比提升, 总能量与势能随之升高。

4. 结论

综上所述, 共轭聚合物 DPPT-TT 分子链受到 π - π 相互作用驱动以螺旋构象分别缠绕于(4, 4)、(2, 4)、和(6, 0) SWCNT 三种手性单壁碳纳米管形成三种稳定结构, 同时获得了三种结构的螺旋周期和界面几何参数, 这些参数优化光电转换结构具有指导意义。

基金项目

大学生创新创业训练计划项目——创新训练项目(D202503201341061837); 国家留学基金委项目(202408210340)。

参考文献

[1] 沈赵琪. 新型 D-A 共轭聚合物的设计、合成及其光催化性能研究[D]: [博士学位论文]. 南昌: 江西理工大学, 2024.

[2] Aleshin, A.N., Zhang, B., Aleshin, P.A., Petrov, V.N., Trapeznikova, I.N., Reiter, G., *et al.* (2019) Photoelectronic Properties of Composite Films Based on Conductive Polymer PIDT-BT and Single-Walled Carbon Nanotubes. *SN Applied Sciences*, **1**, 1101-1109. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1145-5>

[3] Mburu, M.M., Lu, K., Prine, N.L., Au-Duong, A., Chiang, W., Gu, X., *et al.* (2022) Conjugated Polymer-Wrapped Single-Wall Carbon Nanotubes for High-Mobility Photonic/Electrical Fully Modulated Synaptic Transistor. *Advanced Materials Technologies*, **7**, Article ID: 2101506. <https://doi.org/10.1002/admt.202101506>

[4] 蔡厚继, 谭若兮, 董方亮, 等. 基于苯并二吡啶二酮的低聚物共轭长度调节及应用: 共轭聚合物构建及载流子传输性能调控[J]. 高分子学报, 2025, 56(2): 286-298.

[5] 万昱池, 张晋, 韩高义, 等. 含噻吩苄基聚合物对半导体型单壁碳纳米管的分离[J]. 山西大学学报(自然科学版), 2025(5): 997-1008.

[6] 梁新宇, 史钦钦, 黄辉. 共轭高分子的精准交替结构与光电性能研究[J]. 高分子通报, 2024, 37(12): 1709-1721.

[7] Zhang, B., Zarić, S.D., Zrilić, S.S., Gofman, I., Heck, B. and Reiter, G. (2025) London Dispersion Forces and Steric Effects within Nanocomposites Tune Interaction Energies and Chain Conformation. *Communications Chemistry*, **8**, 21-31. <https://doi.org/10.1038/s42004-025-01414-4>