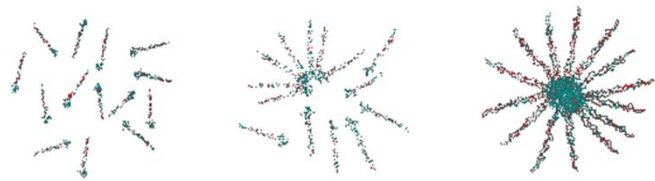


## 第二部分 相分离共聚物的自组装

### 第一讲 自组装的基本概念

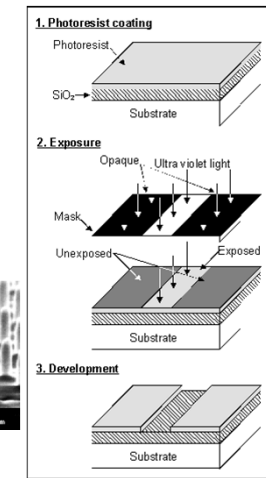


## 一、概述

### 1. 纳米材料的制备技术

#### “Top-Down” Fabrication

从块体材料出发，通过微加工或固态技术，不断在尺寸上将功能产品微型化，制备纳米结构和器件。



2

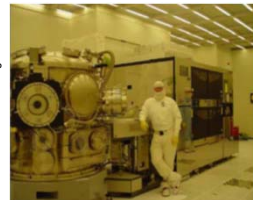
#### “Top-down”的困境

##### 设备精密、昂贵，技术难点多：

Si、Ge等无机半导体材料微电子器件的线宽已逼近 $0.1\mu\text{m}$ ，难以进一步提高集成度。

- 受到照射光波长限制，技术难度随晶体管密度增加指数增长；
- 生产技术改造的效费比大大降低，庞大的投入无法承受；
- 由于纳米区域内量子效应和热波动，基于无机材料体相性质的电子元件稳定性将不可靠。

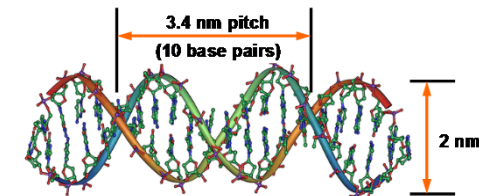
名称	缩写	波长范围, 单位纳米 (nm)	能量单位 (电子伏特, eV)
长波紫外光, 紫外光A, 或黑光	UVA	400 nm ~ 315 nm	3.10 ~ 3.94 eV
近紫外光	UVB	400 nm ~ 300 nm	3.10 ~ 4.13 eV
中波紫外光, 紫外光B	UVB	315 nm ~ 280 nm	3.94 ~ 4.43 eV
中紫外光	UVB	300 nm ~ 200 nm	4.13 ~ 6.20 eV
短波紫外光, 紫外光C, 杀菌紫外辐射	UVC	280 nm ~ 100 nm	4.43 ~ 12.4 eV
远紫外光	FUV	200 nm ~ 122 nm	6.20 ~ 10.2 eV
真空紫外光	VUV	200 nm ~ 100 nm	6.20 ~ 12.4 eV
极紫外光	LUV	100 nm ~ 88 nm	12.4 ~ 14.1 eV
深紫外光	DUV	150 nm ~ 10 nm	8.28 ~ 124 eV
极紫外光	EUV	121 nm ~ 10 nm	10.2 ~ 124 eV



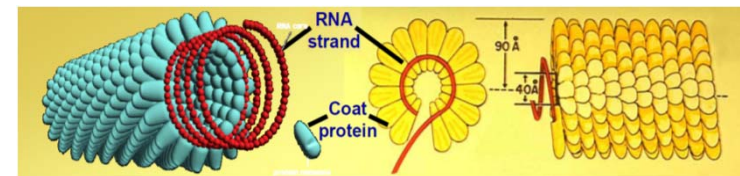
Sub-50 nm lithography now available in manufacturing environment. However, equipment is costly and not amenable to prototype research

3

### 2. 自然界中的纳米结构

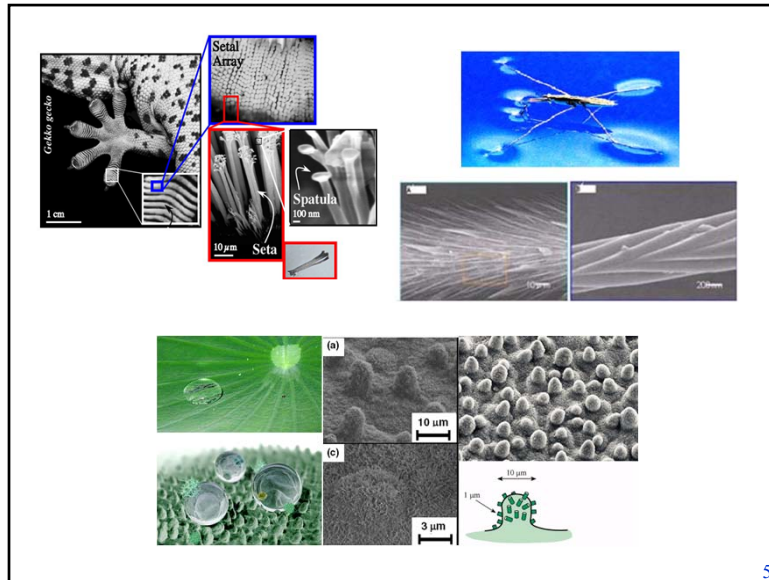


Molecular-level structure of DNA

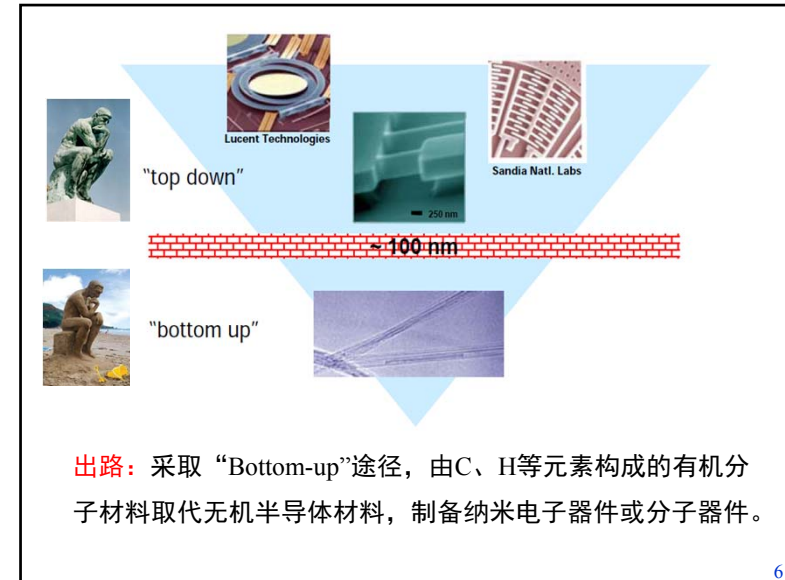


Self-assembly of the tobacco-mosaic virus protein coat

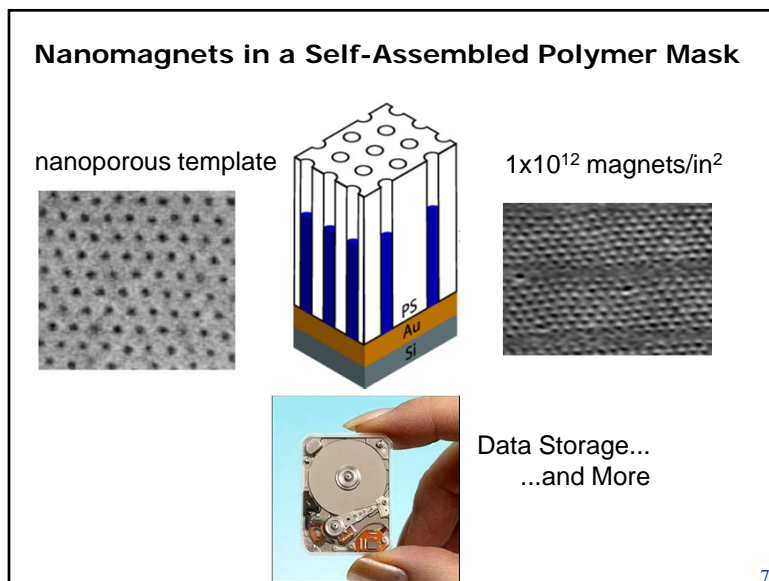
4



5



6



7



8

### 3. 自组装问题的提出

1987诺贝尔化学奖得主——法国Jean-Marie Lehn教授  
1978年提出超分子化学的基本思想：

从单个原子、单个分子、或单个纳米结构单元出发，通过设计和利用它们之间的相互作用，使其按照人类的意志，凭借内在的弱相互作用力的协同，自发地组装成零维、一维、二维、三维的纳米材料或纳米结构。



J. M. Lehn



Molecular self-assembly is the spontaneous association of molecules under equilibrium conditions into stable, structurally well defined aggregates joined by non-covalent bonds.

George M. Whitesides et al. *Science* 1991, 254: 1312

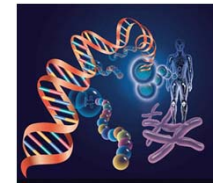
9

### 4.自然界中自组装

**热力学自组装：**热力学定律支配的超分子组装过程

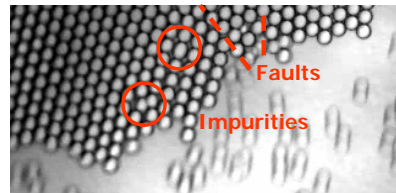
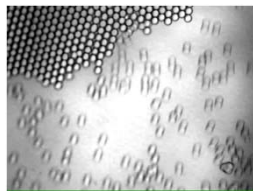
**编码自组装：**只存在生物系统中，是由生命体所体现的、用一套已建立的指令设计材料，以使其能模仿生命的复杂性。细胞内复杂的分子指示着其功能，是生命产生、延续、变异、进化的基础。

热力学自组装是低级过程，可看作简单编码过程。反之，通常的编码自组装，其每一步也都是热力学自组装。因此，可认为编码自组装是很多热力学自组装的集成。

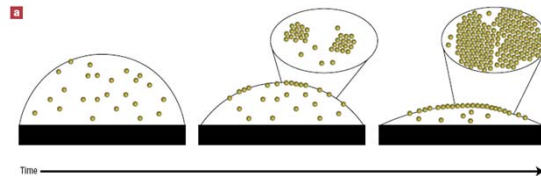


10

### 热力学自组装



Source: Interdisciplinary Education Group, NSF MRSEC project of the University of Wisconsin.  
<http://www.mrsec.wisc.edu/fdetc/cntrplex/ed/text.html>

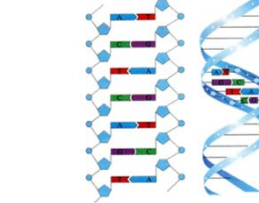
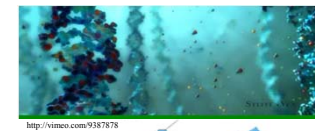


Self-assembly of 5 micrometer glass spheres on a mica surface. The spheres are initially suspended in a drop of water on the mica. As the drop evaporates, the spheres are packed together by the surface tension at the drop's edge. Slight irregularities in the packing can be seen, and are the result of irregularly shaped spheres.

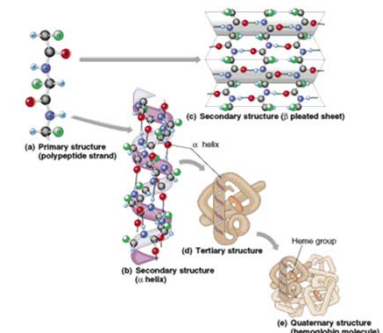
11

### 编码自组装

A. 程序化分子组件装配及拆卸  
涉及酶(蛋白)及其核酸，核糖体



4种基本的核苷酸排列组合，可以构造出携带全部遗传信息的DNA双螺旋结构。



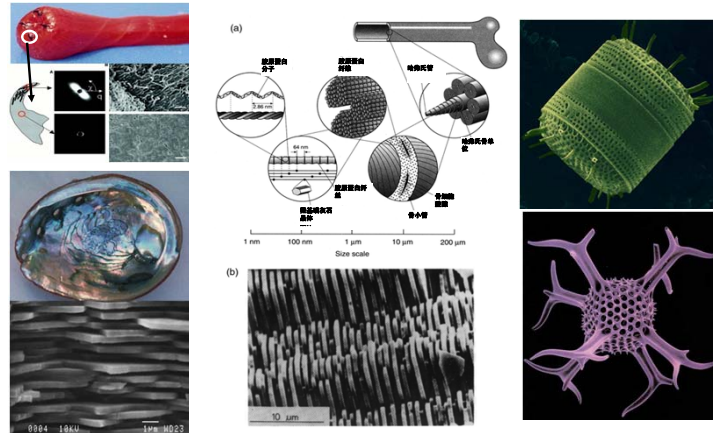
20种基本氨基酸排列组合，产生几乎所有的生物活性蛋白。

12



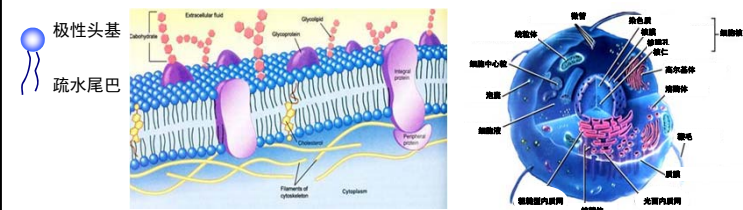
## B.模板效应

生物矿化：蛋壳的矿化、骨及牙齿的矿化、珍珠层、硅藻



13

大量复杂的、具有生物学功能的大分子系统(蛋白质、核酸、生物膜、脂质体等)正是通过分子自组装形成的。



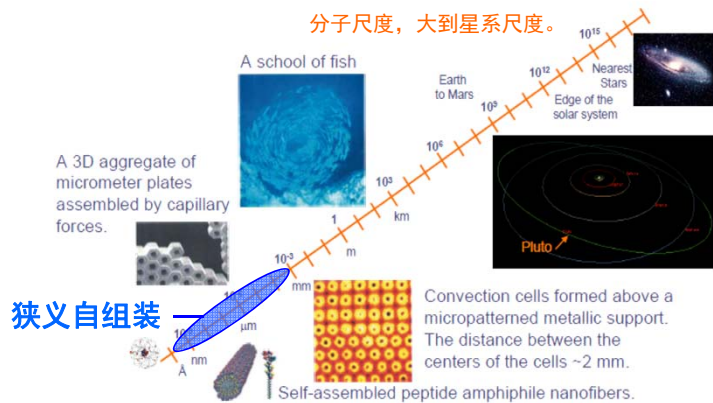
自组装是一种普遍存在于生命体系中的现象，是生命最本质的内容之一。

复杂生物结构形成的基础是由范德华力、氢键、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用、疏水作用等较弱的、可逆的非共价作用力驱动的分子自组装，其结构的稳定性和完整性由这些因素的协同作用来维持。

14

## 5.自组装的分类

按尺度：**广义自组装** 系统单元在没有外来干涉的情况下自动组织成一定的斑图(pattern)或结构。小到原子分子尺度，大到星系尺度。

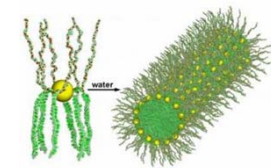


15

## 按组装的基本单元

## 化学自组装

- 指将具有精确设计的原子构造的化合物在分子尺度上有序排列以形成宏观结构的过程。可通过基本单元的可控化学合成调控所形成的有序体系的结构和性能；
- 可简便而快速地通过分子组装从溶液体系制备；
- 是分子级别的有序；
- 热力学稳定，自发形成，避免缺陷；
- 可在约1 nm的尺度上调控薄膜厚度。



Zhirnov, V.V.; Herr, D.J.C., *Computer*, 2001, 34 : 34 -43

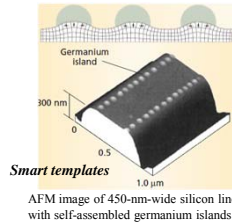
16

### 物理自组装

- 指源于沉积过程的原子有序排列，如分子束外延(MBE)，化学气相沉积(CVD)，或后处理过程；
- 常规处理过程可制备连续而均一的沉积薄膜，而物理自组装可制备不均匀薄膜，在纳米电子器件方面体现出独特而实用的性能；
- 涵盖对称驱动的组织、智能模板和自组装纳米结构的几何参数控制。



Symmetry as a driving force



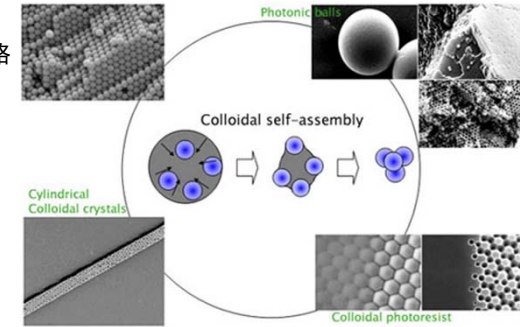
AFM image of 450-nm-wide silicon line with self-assembled germanium islands

Zhirnov, V.V.; Herr, D.J.C., *Computer*, 2001, 34 : 34-43

17

### 胶体自组装

- 特指纳米粒子聚集成团簇的过程；
- 直径1~20 nm的纳米粒子或团簇具有既不同于单个原子，又不同于固体材料的混合属性；
- 胶态晶体
- 联接的团簇网络



Zhirnov, V.V.; Herr, D.J.C., *Computer*, 2001, 34 : 34-43

18

按组装推动力：静电引力

氢键

配位键

亲疏水性.....

按能量耗散：静态自组装(static self-assembly)

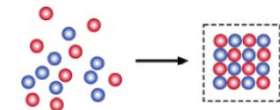
动态自组装(dynamic self-assembly)

还可以进一步划分自组装的种类：模板自组装(T)，生物体系自组装(B)。

19

### 静态自组装(Static Self-assembly)

系统在平衡条件(整体或局部平衡)下，不需要消耗能量就能完成和维持的自组装，结构稳定，不随时间变化。



分子结晶(如蛋白质的折叠)是典型的静态自组装。

为加快构成有序结构，有时也需提供能量。

自由能最小化是其驱动力，有序结构一旦形成，就十分稳定，不易解离。

以超分子化学概念为基础的自组装研究，如分子自组装、纳米自组装，大都属于静态自组装的范畴，目前绝大部分的自组装研究都在此领域

20

静态自组装的例子:

(A) 核糖体的晶体结构

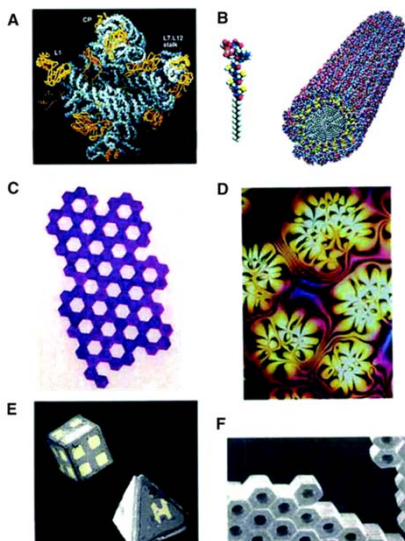
(B) 两亲肽的自组装纳米纤维

(C) 通过毛细作用在水/全氟萘烷界面组装形成的毫米级排列的聚合物片

(D) 在各向同性基板上的向列型液晶薄膜

(E) 由平面基板折叠形成的微米级金属多面体

(F) 通过毛细作用形成的微米片板三维聚集体

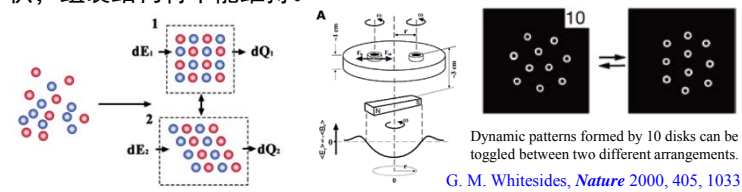


G. M. Whitesides.  
*Science* 2002, 295, 2418

21

动态自组装(Dynamic self-assembly)

必须从外界吸收并消耗能量，或在物质流的情况下才能完成和维持；在动态下形成，无须遵循自由能最小化；随提供能量速度的改变结构动态变化，如：化学反应波、有限扩散颗粒聚集(Diffusion-Limited Clusters Aggregation, DLCA)。一旦无能量提供，组装结构将不能维持。



Dynamic patterns formed by 10 disks can be toggled between two different arrangements.

G. M. Whitesides, *Nature* 2000, 405, 1033

细胞的诞生、生物体的发育、树木、河流、街道、行云、地貌、星系等大自然有序体的形成等具有更广泛意义的自组装均属于动态自组装的范畴。

22

动态自组装的例子

(A) 荧光标记的细胞质和细胞核的光学显微照片，红色标记的为微管（直径~24 nm）.

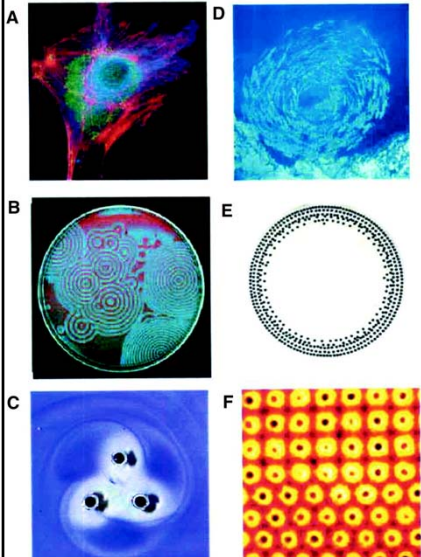
(B) 3.5 英寸培养皿中的 Belousov-Zhabatinski 反应扩散波

(C) 3毫米大小的磁旋子通过涡流-涡流相互作用聚集

(D) 鱼群

(E) 1mm直径的带电金属珠在介电基体上围绕环形轨道排列形成的同心圆.

(F) 在微斑金属基体上形成的对流单元，单元之间距离为2mm



G. M. Whitesides  
*Science* 2002, 295, 2418

23

S, static, D, dynamic, T, templated, B, biological

System	Type	Applications/importance
Atomic, ionic, and molecular crystals	S	Materials, optoelectronics
Phase-separated and ionic layered polymers	S	
Self-assembled monolayers (SAMs)	S, T	Microfabrication, sensors, nanoelectronics
Lipid bilayers and black lipid films	S	Biomembranes, emulsions
Liquid crystals	S	Displays
Colloidal crystals	S	Band gap materials, molecular sieves
Bubble rafts	S	Models of crack propagation
Macro- and mesoscopic structures (MESA)	S or D, T	Electronic circuits
Fluidic self-assembly	S, T	Microfabrication
"Light matter"	D, T	
Oscillating and reaction-diffusion reactions	D	Biological oscillations
Bacterial colonies	D, B	
Swarms (ants) and schools (fish)	D, B	New models for computation/optimization
Weather patterns	D	
Solar systems	D	
Galaxies	D	

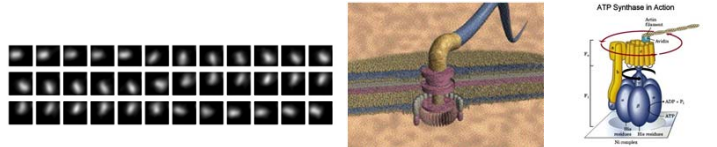
G. M. Whitesides. *Science* 2002, 295, 2418

24



## 6. 自组装技术的重要性

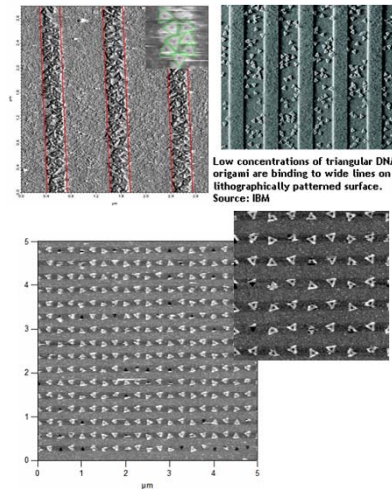
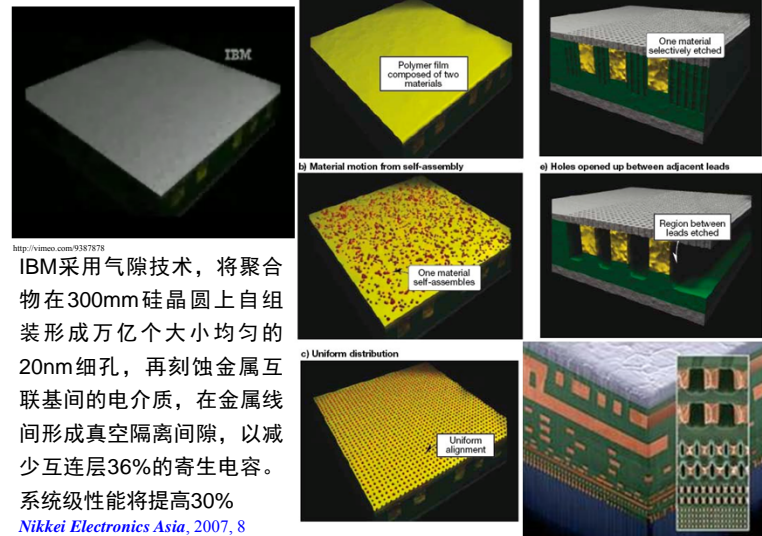
- A. 揭示从无序到有序过程。
- B. 帮助了解生命起源与生命活动，指导非生命体系的设计。
- C. 制备纳米结构的有效的途径之一，过程绿色、环境友好
- D. 自组装材料的多样性
- E. 代表着新型加工制造技术，从智能材料、自修复结构到传感器以及计算机网络



基于三磷酸腺苷(ATP)合酶的分子马达

25

### 应用举例：半导体器件制备



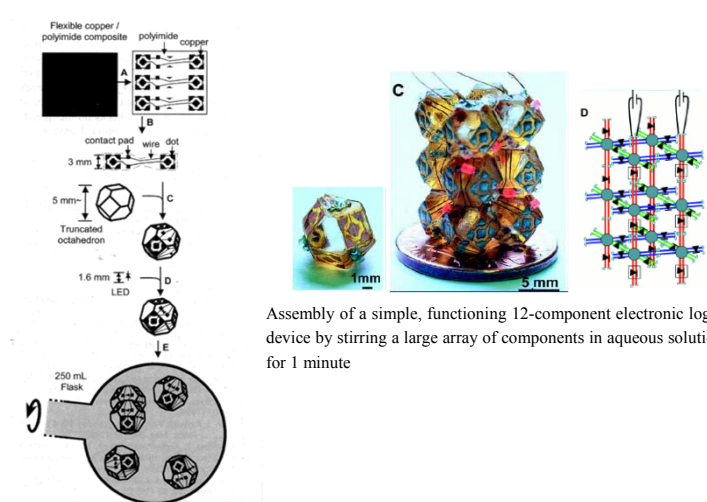
P. W. K. Rothemund, G. M. Wallraff,  
*Nature Nanotechnology*, 2009, 4, 557

IBM和加州理工(CIT) 结合刻蚀法 (lithographic patterning)与DNA的自组装特性，将DNA覆盖在硅晶表面，DNA即会依照刻蚀的电路图形，自组装成三角形或正方形纳米结构，可作为制作微型芯片的框架集。

若使用DNA技术制造芯片，精细程度可达6 nm，设备价格不到一百万美元。

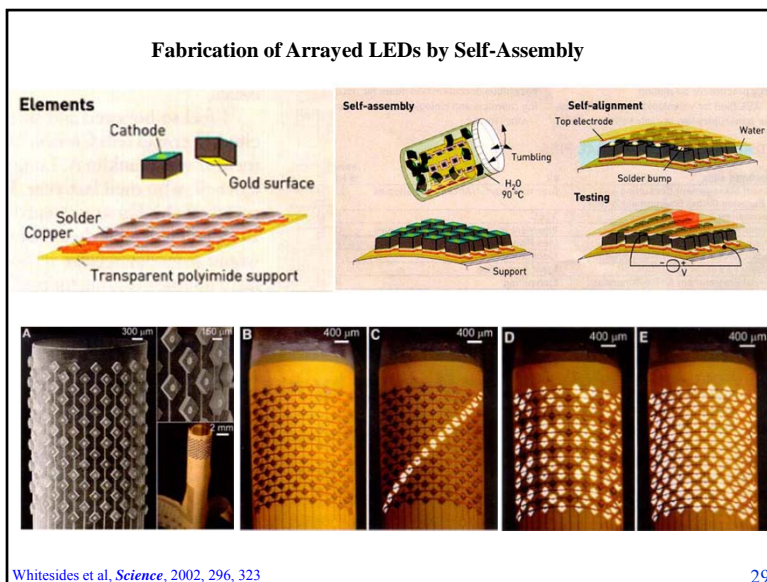
27

### 应用举例：介观自组装



G. Whitesides, *Science*, 2000, 289, 1170

28



29

## 二、自组装的基本原理

### 1. 形成自组装的条件

➤ 个体组分有足够量的相互作用存在，因此首先需要设计、构造基本模块或个体组件。

分子自组装：范德华力、静电作用、憎水作用、氢键和配位键等弱相互作用。介观或宏观自组装：引力吸引、静电力、磁力、毛细作用等。

➤ 自组装在基于非共价键相互作用的分子识别及热力学驱动下完成，体系的能量较低，处于热力学亚稳态，过程可逆。

➤ 组件间必须能相互运动，稳态位置对应于相互吸引或排斥的平衡点，常常在流动相或光滑的表面发生。

环境可以改变组分间的相互作用。因此设置界限或使用模板在自组装中就显得尤为重要，因为模板能减少缺陷和控制结构。

30

### 2. 自组装体系稳定存在的因素

在体系不做有用功(如光、热、电……)时，自组装可从热力学自由能的降低来理解：

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

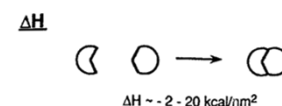
$\Delta H$ —降低体系的能量因素； $\Delta S$ —体系熵增的因素

分子聚集在一起，依靠分子间的相互作用使体系能量降低。

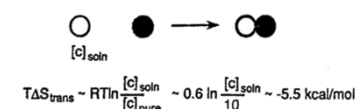
分子自组装结构在热力学上处于稳态，因为它们是由大量单个分子通过可逆的缔合过程形成，也因为驱动缔合的焓相对较小，所以自组装过程中熵与焓的相互制约对组装体形成起到更为重要的作用。

31

形成自组装结构的相互作用的焓变在较宽的范围内变动，对于相对分子界面，其典型数值在  $\Delta H = -2 \sim -20 \text{ kcal/nm}^2$ 。

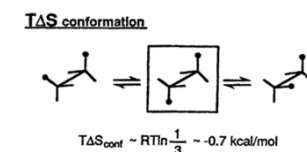


#### TΔS translation



将两个处于毫克分子浓度的粒子结合在一起所引起的转移熵的减小对自由能的贡献约  $T\Delta S = -5.5 \text{ kcal/mol}$

将一个具有三个等价固定构象自由旋转键冻结在某一个构象时，构象熵的减少对自由能的贡献约



$$T\Delta S = -0.7 \text{ kcal/mol}$$

32



如果体系中有大量分子或粒子缔合，或参与缔合分子的构象可变链段在缔合过程中被大量冻结，则所导致的**熵减的总量**对自由能的贡献**不容忽视**。

因此在设计用于自组装的分子时，应尽可能利用**刚性分子(熵)**以利于在界面之间获得良好的相互作用，并且通过**多点作用(焓)**使接触界面尽可能地大，这样，有利于克服熵的解缔合作用，而对自组装结构的稳定是有利的。

33

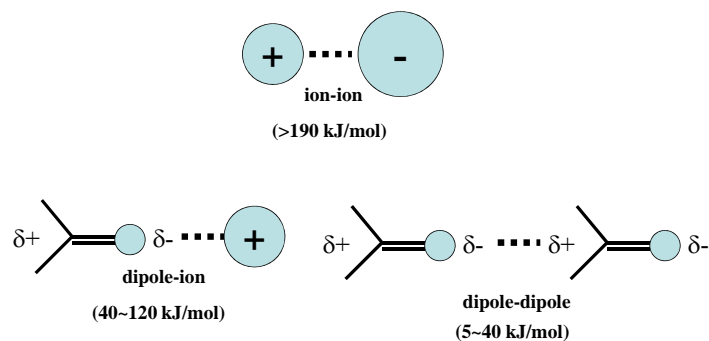
## A. 能量降低因素

Bond type	Examples
Inorganic metal-ligand bonds	Metal salts; organometallic complexes; zinc fingers (65)
Hydrogen bonds	Crystalline urea; melamine cyanurate; nucleotide base pairs; amide hydrogen bonds in proteins
Electrostatic interactions involving charges	Salt bridges in proteins; cadmium arachidate bilayers
Electrostatic interactions involving dipoles	Crystalline $\text{IC}_6\text{H}_4\text{CN}$
Hydrophobic interactions	Micelles; Langmuir-Blodgett monolayers on water; lipid bilayers, hydrophobic "cores" of proteins, inclusion complexes with cyclodextrins (66)
Aromatic $\pi$ -stacking and charge transfer	Nucleic acids; J-aggregates (67)
Van der Waals interactions	$n$ -Alkane crystals; urea inclusion complexes

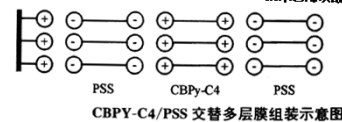
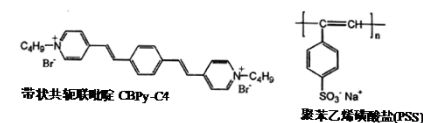
34

### 1) 静电作用

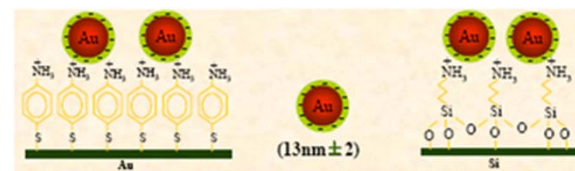
带相反电荷基团间的库仑作用，包括离子—离子；离子—偶极子作用，偶极子—偶极子作用



35



用于制备可发射窄的蓝绿光的自组装LED



金粒子在含氨基基底表面通过静电相互作用的自组装

36

$\pi$  为 $\pi$ 键或离域 $\pi$ 键, M-过渡金属原子

弱氢键:  $< 5 \text{ kJ/mol}$

37

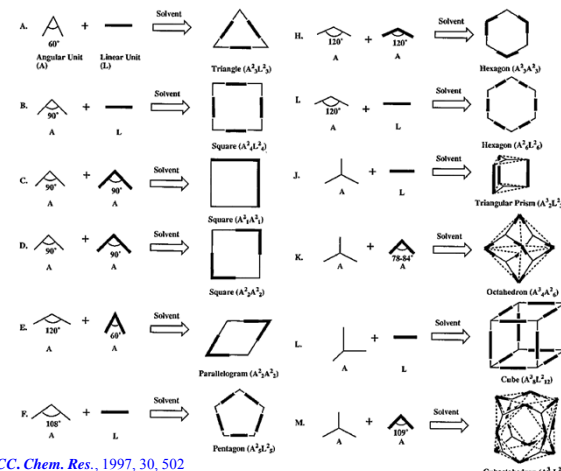
[illegible]T. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 13298 38

金属原子(M)和配位体分子(L)间形成的M—L配位键,  
优点:

- 通过构筑单元简单的尺寸与形状变化进行模块化设计，提高组装体结构系性能的可预测性；
- 数量众多、种类多样的过度金属复合物；
- 强度20~380 kJ/mol，处于大环化合物强共价键与弱相互作用之间；
- 自组装过程中相对较高的产率

39

过渡金属的配位几何学以及和配位体相互作用位置的**方向性**特征，提供了组装成各类超分子的蓝图。

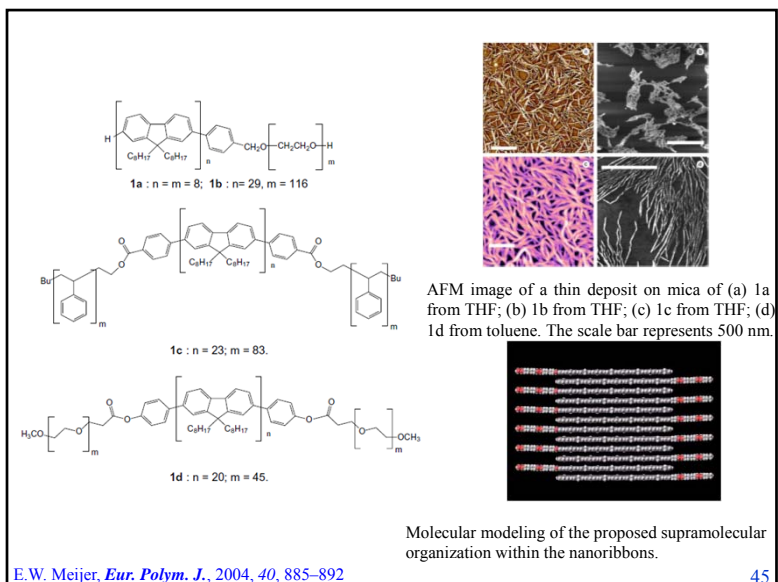


P. J. Stang, *ACC. Chem. Res.*, 1997, 30, 502

40







45

## 5) 诱导偶极子—诱导偶极子的作用

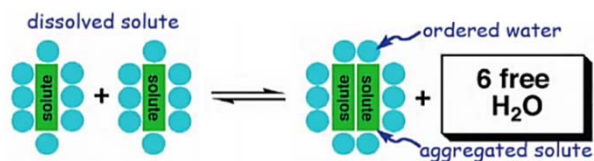
即色散力，形成范德华作用力的主要部分。

强度:  $< 5 \text{ kJ/mol}$ 

46

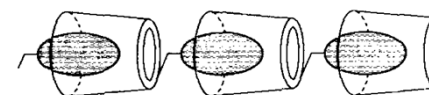
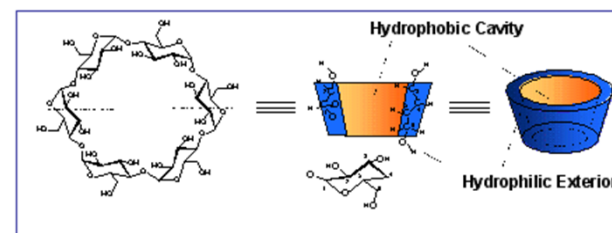
## 6) 疏水效应(Hydrophobic effect)

疏水基团互相结合在一起，并非在它们之间出现强的相互作用，而是它们结合时**排挤水分子**。其效果一方面是溶液中疏水基团或油滴互相聚集，增加聚集体分子间的相互作用，**降低体系的能量**；另一方面是使无序的自由活动的水增加，**熵增大**。两个因素都促使疏水基团互相识别，从而自发地进行组装。

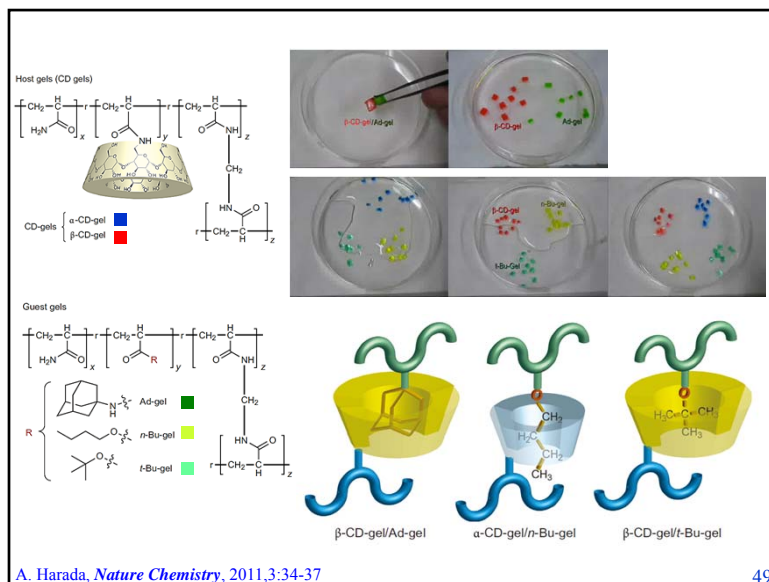
强度:  $5\sim 40 \text{ kJ/mol}$ 

47

环糊精的内壁具有疏水性。如果在环糊精的小口径端置上一个疏水基团，大小适合于进入环糊精内部。这种疏水基团能和环糊精内壁互相识别而自发地进行组装，形成长链。



48

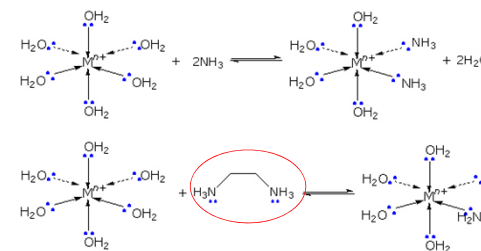
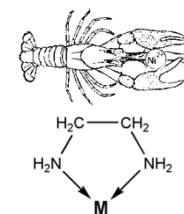


49

## B. 熵增加因素

### 1) 螯合效应(Chelate effect)

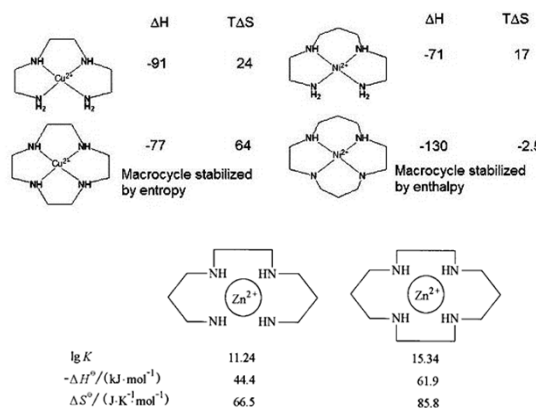
指由螯合配位体形成的配位化合物, 要比相同的配位原子和相同的配位数的单基配位体所形成的配位化合物稳定, 一般以五元环、六元环为最稳定。螯合成环后体系分子数增多, 引起熵增, 因此实质是熵增效应。



50

### 2) 大环效应(Macrocyclic effect)

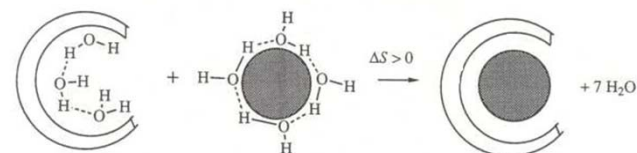
大环效应与螯合效应有关, 在能量因素和熵因素上都增进了体系的稳定性。



51

### 3) 疏水空腔效应

疏水空腔效应指疏水空腔所呈现的疏水效应或熵增效应。在疏水空腔中, 水分子相对有序地通过氢键聚集在一起, 当有疏水客体分子存在时, 客体分子会自发地进入空腔, 而排挤出水分子, 这时水分子呈现自由的状态, 无序度增加, 即熵增加



52

上述分子间相互作用的能量效应较小，单个作用的相对强度都较弱，但是在受体和底物间相互匹配，一方面形成数量较多的分子间相互作用，可以达到可观的能量降低效应，另一方面通过大环效应和疏水空腔效应等，促进体系熵值的增加。各个局部间相互的加和作用、协同作用形成强的分子间作用力，形成稳定的超分子



N. Mizoshita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 38–68.

结合多种相互作用的自组装

53

本讲结束