

纳米结构自组装和分子自组装体系*

张立德

(中国科学院固体物理研究所,合肥 230031)

牟季美

(中国科学技术大学材料科学和工程系,合肥 230026)

摘要 系统地总结并评述了纳米结构自组装体系和分子自组装体系的最新进展,介绍了纳米结构自组装和分子自组装的基本概念,总结了几类自组装和分子自组装体系的合成方法,例举了这类自组装体系的新特性及与下一代纳米结构器件之间的联系.

关键词 纳米结构,自组装体系,分子自组装体系

NANOSTRUCTURED SELF-ASSEMBLIES AND MOLECULAR SELF-ASSEMBLIES

Zhang Lide

(Institute of Solid State Physics, The Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

Mou Jimei

(Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract The latest progress in the study of nanostructured self-assemblies and molecular self-assemblies is reviewed and the basic concepts are introduced. Various methods of synthesis are described as well as novel properties of these self-assemblies and their relationships with the next generation of nanostructured devices.

Key words nanostructure, self-assembly, molecular self-assembly

纳米结构自组装体系和分子自组装体系是从纳米材料领域派生出来的、含有丰富科学内涵的一个重要的分支学科,由于该体系的奇特物理现象及与下一代量子结构器件的联系,因而成为人们十分感兴趣的研究热点.本世纪90年代中期,有关这方面的研究取得了重要的进展,研究的势头将延续到下一个世纪的初期.

1 纳米结构的科学范畴和基本概念

纳米结构是以纳米尺度的物质单元为基础,按一定规律构筑或营造的一种新的体系,它包括一维、二维和三维的体系.这些物质单元包括纳米微粒、稳定的团簇或人造超原子(artifi-

cial superatoms)、纳米管、纳米棒、纳米丝以及纳米尺寸的孔洞.我们知道,以原子为单元的有序排列可以形成具有各种对称性的和周期性的固体,人们也可以利用物理和化学的办法生长各种各样的超晶格和量子线.以纳米尺度的物质单元作为一个基元按一定的规律排列起来形成一维、二维、三维的阵列,称之为纳米结构体系.它具有纳米微粒的特性,如量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应等特点,又存在由纳米结构组合引起的新的效应,如量子耦合效应和协同效应等.其次,这种纳米结构体系很容易通过外场(电、磁、光)实现对其性能的控制,这就是

* 1998-05-19 收到初稿,1998-07-17 修回

纳米超微型器件的设计基础.从这个意义上来说,纳米结构体系是一个科学内涵与纳米材料相比既有联系,又有一定差异的一个新范畴,目前的文献上已出现把纳米结构体系与纳米材料并列起来的提法,也有人从广义上把纳米结构体系也归结为纳米材料的一个特殊分支.

近年来,纳米结构体系与新的量子效应器件的研究取得了本世纪末引人注目的新进展,与纳米结构组装体系相关的单电子晶体管原型器件在美国研制成功^[1,2],他们出色的工作把《Nature》的副主编预计的单电子晶体管诞生的时间提前了10年.这种纳米结构的超小型器件功耗低,适合于高度集成,是21世纪新一代微型器件的基础;把两个人造超原子组合到一起,利用耦合双量子点的可调隧穿的库仑阻塞效应研制成超微型的开关;美国IBM公司的华森研究中心和加利福尼亚大学共同合作研制成功室温下超小型激光器^[3],主要设计原理是利用三维人造超原子组成纳米结构的阵列体系,通过控制量子点的尺寸及三维阵列的间距达到对发光波长的控制,从而使该体系的发光性质具有可调制性;美国贝耳实验室利用纳米硒化镉构成阵列体系^[2],显示出波长随量子点尺寸可调制的红、绿、蓝光,实现了可调谐发光二极管的研制;半导体内嵌入磁性的人造超原子体系,如锰离子被注入到砷化镓中,经退火后生成了具有纳米结构的铁磁量子点阵列,每个量子点都是一个磁开关.上述工作都是近年来纳米结构体系与微型器件相联系的具体例子,虽然仅是实验室的成果,但它却代表了纳米材料发展的一个重要的趋势.从这个意义上说,纳米结构和量子效应原理性器件是目前纳米材料研究的前沿,并逐渐成为有自身特点的、相对独立的一个新的分支学科.

关于纳米结构组装体系的划分,至今并没有一个成熟的看法,根据纳米结构体系构筑过程中的驱动力是靠外因,还是靠内因来划分,大致可分为两大类:一是人工纳米结构组装体系,二是纳米结构自组装体系和分子自组装体系^[4].

人工纳米结构组装体系是按人类的意志,利用物理和化学的方法,人工地将纳米尺度的物质单元组装、排列构成一维、二维和三维纳米结构体系,包括我们前面提到过的纳米有序阵列体系和介孔复合体等.这里,人的设计和参与制造起到决定性的作用,就好像人们用自己制造的部件装配成非生命的实体(例如,机器、飞机、汽车、人造卫星等)一样,人们同样可以用自己制造的纳米微粒、纳米管、纳米棒组装起来,营造自然界尚不存在的新的物质体系,从而创造新的奇迹.

纳米结构的自组装体系是指通过弱的和较小方向性的非共价键,如氢键、范德瓦耳斯键和弱的离子键协同作用把原子、离子或分子连接在一起构筑成一个纳米结构或纳米结构的花样(pattern).自组装过程的关键不是大量原子、离子、分子之间弱作用力的简单叠加,而是一种整体的、复杂的协同作用.纳米结构的自组装体系的形成有两个重要的条件^[4]:一是有足够数量的非共价键或氢键存在,这是因为氢键和范德瓦耳斯键等非共价键很弱(0.1—5kcal/mol),只有足够量的弱键存在,才能通过协同作用构筑成稳定的纳米结构体系;二是自组装体系能量较低,否则很难形成稳定的自组装体系.

分子自组装指分子与分子在平衡条件下,依赖分子间非共价键力自发地结合成稳定的分子聚集体(aggregate)的过程^[4].营造分子自组装体系主要划分3个层次:第一,通过有序的共价键,首先结合成结构复杂的、完整的中间分子体;第二,由中间分子体通过弱的氢键、范德瓦耳斯键及其他非共价键的协同作用,形成结构稳定的大的分子聚集体;第三,由一个或几个分子聚集体作为结构单元,多次重复自组织排列成纳米结构体系.

2 纳米结构的自组装和分子自组装体系的合成与物性

自组装合成技术是近年来引人注目的前沿合成技术,人们利用该技术合成纳米结构体系

已做了不少工作,但目前文献报道尚不系统,概括起来有以下几个方面:

(1) 胶体晶体的自组装合成. 美国马萨诸塞州技术大学的化学系与材料科学与工程系合作制备了 CdSe 纳米晶三维量子点超点阵^[5]. 他们通过提高溶液的极性,使包有极性表面活性剂的 CdSe 量子点与这种极性的溶剂经协同作用形成自组装纳米结构的平面胶体晶体. 这种自组装的纳米结构体系的物性的最重要特点是可以透过胶体晶体的参数进行调制. 随着量子点直径由 6.2nm 减小到 3.85nm,吸收带和发射带出现明显的蓝移,胶体晶体中量子点浓度增加,量子点之间的间距缩短,耦合效应增强,导致了光发射带的红移.

(2) 金属胶体自组装的纳米结构. 经表面处理后的金属胶体表面嫁接了官能团,可以在有机环境下形成自组装纳米结构. 利用自组装方法也可以将金属纳米粒子嫁接到 DNA 蛋白的大分子上. 近年来引人注目的工作是美国科技工作者成功地研究了这项研究,他们利用 Watson - Crick 的碱基配对作用,把 Au 纳米粒子自组装到 DNA 分子上,形成“纳米晶分子”^[6]. 美国普度大学 (Purdue University)^[7] 用表面包有硫醇的纳米 Au 微粒形成悬浮液,该悬浮液在高度取向的热解石墨、MoS₂ 或 SiO₂ 衬底上构筑密排的自组织长程有序的单层阵列结构,Au 颗粒之间通过有机分子链连接起来 (见图 1).

分子中间连接体

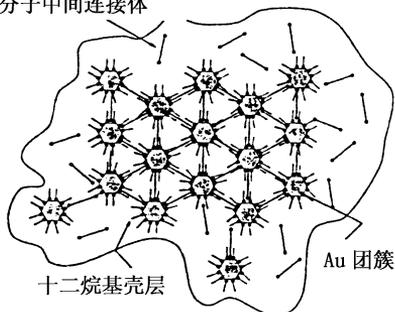


图 1 胶体 Au 形成的自组装体

(含有十二烷基硫醇表面包敷的金团簇的有机试剂被滴在一光滑的衬底上. 当有机试剂蒸发掉后,团簇之间长程力使它们形成密排堆垛的单层)

该体系的物性通过 Au 纳米粒子尺寸、悬浮液浓度来进行控制. 由该连接的 Au 团簇网络在不同温度下的电流 - 电压曲线求出的低偏电导 (low - bias conductance) 呈现出库仑充电行为,低偏置电导满足下列关系式:

$$G_0 = G \cdot e^{-E_A/k_B T},$$

其中 G 为 T 时的电导, E_A 为激活能. 对图中的数据,最佳似合参数是 $G = 1.12 \times 10^{-6} S$ 和 $E_A = 97 meV$.

美国密苏里州立大学在含有官能团 (CN、NH₂ 或 SH) 的有机薄膜覆盖的衬底上沉积稀的 Au 或 Ag 胶体粒子悬浮液,通过胶体金属粒子与有机膜中官能团之间的协同作用,构成了多重键的纳米单层膜结构^[8]. 这种胶体 Au 的自组装体具有高表面增强拉曼散射的活性.

美国芝加哥大学和贝耳实验室合作利用自组织生长技术,成功地在共聚物的衬底上合成了 Au 纳米颗粒组成的阵列^[9],如图 2 所示.

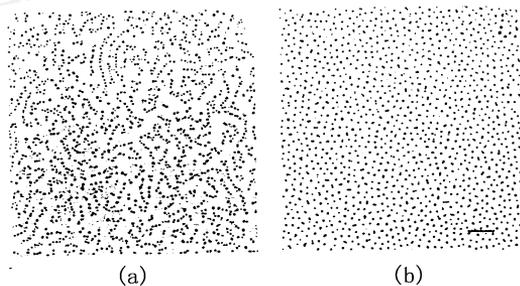


图 2 纳米 Ag 在薄膜衬底上分散的电镜 (TEM) 像
(a) 衬底为对称 PS - PMMA 嵌段共聚物;
(b) 衬底为非对称 PS - PVP 嵌段共聚物
(图上的标尺表示 100nm 尺度)

(3) 多孔的纳米结构自组织合成. 英国巴斯 (Bath) 大学利用自组装技术成功地合成了多孔的纳米结构的文石 (aragonite)^[10] (见图 3). Yang 等人将正硅酸乙酯 (TEOS) 与氯代十六烷基三甲胺的酸性水溶液混合,然后让其在新解理云母表面上于 80 °C 下成核生长,得到了取向生长的连续的介孔 SiO₂ 薄膜^[11].

(4) 半导体量子点阵列体系的合成可以通过自组装技术进行,它的优点是工艺简便,价格便宜,无需昂贵的仪器设备. 用分子束外延和电

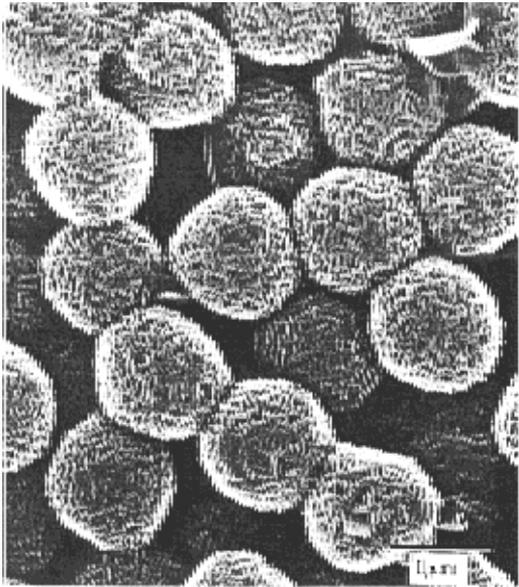


图3 介孔文石的完整空心壳体

子束刻蚀来合成半导体量子点阵列是比较成熟的技术,但它需要价格昂贵的设备,因而自组装合成半导体量子点引起人们倍加注意.近年来,文章上陆续有一些报道,CdSe量子点阵列的自组装合成是自组装技术合成纳米结构的典型例子.例如,经量子点包敷层与辛醇的协同作用,在固体表面上形成了CdSe量子点的有序取向薄膜,而在甘油表面上则形成了CdSe量子点的自由悬浮有序岛屿^[5].

(5)分子自组装合成纳米结构.分子自组装普遍存在于生物系统中,是不同的复杂生物结构形成的基础.例如,生物学中不同蛋白质的聚集体是经过分子自组装形成的,其中丙酮酸脱氢酶配合物是由8个三聚单元的硫辛酰胺(即24个蛋白分子)、12个分子的硫辛酰胺脱氢酶和24个分子的丙酮酸脱羧酶聚合而成的,其直径约为30nm.

近年来,分子自组装技术被许多科技工作者用来合成纳米结构材料.分子自组装合成的纳米结构主要可以归纳如下:

(1)纳米棒.纳吉罗斯基(Radzilowski)等人发现由一个刚性棒状嵌段以共价键连在一个分子柔性线圈状段上形成的二单元聚合物分子(称作“棒状螺线”)在非共价键力作用下可自组

装成长条形的聚集体^[12],此聚集体的长度在1 μ m或1 μ m以上,其他方向尺寸只有几nm.

(2)纳米管.有人用分子自组装技术设计合成了一种由D-和L-氨基酸交替组成的环八肽,在氢键作用下自组装成纳米管,管长在数百至数千纳米,内径为0.8nm^[13].美国Li等人用-和-环糊精(CD)通过二苯基己三烯连接成功地合成了长20—35nm,直径为2nm的纳米管^[14].

(3)多层膜.一个值得注意的工作是用三嵌段共聚物可以自组装成具有纳米结构的超分子共聚物.这项工作是由美国伊利诺斯大学的材料科学和化学工作者合作完成的,他们于1997年成功地合成了以蘑菇形状的高分子聚集体为结构单元,再自组装成纳米结构的超分子多层膜^[15].具体的制备步骤是先选择苯烯、异戊二烯和联苯酯三种性质不同的单体聚合成由三嵌段组成的分子聚集体,前两段为软段,第三段为具有刚性的硬段,经结晶,硬段形成蘑菇的“梗”,两个软段形成蘑菇的“帽”.这种蘑菇的分子聚集体可以自组装成两种纳米结构,一种为“梗-梗相接”[图4(a)];另一种为“梗-帽相

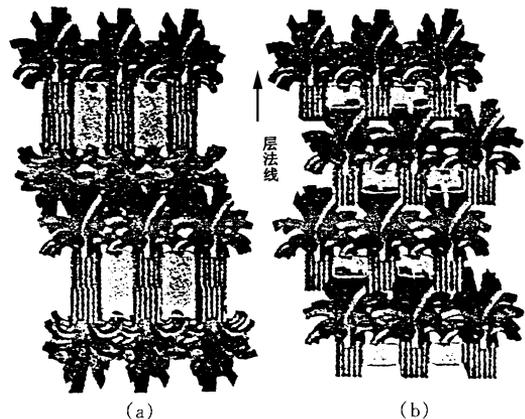


图4 由蘑菇的分子聚集体自组装成两种纳米结构的构型示意图

接”[图4(b)].后一种结构相对稳定.这种纳米结构的超分子薄膜具有奇异的物性,首次发现从红外到绿光波段范围内光子的自发二阶谐波现象.这种膜的一面为非粘性疏水面,另一面为亲水的粘接面,利用这种胶带特性可以把它牢

牢地贴在一个光滑的表面上,它有广泛的应用前景.

(4) 孔洞材料. 日本科技人员 Fujita 等人^[16]用 4 个有机配体和 6 个金属 Pd() 离子通过分子自组制备出了自然界不存在的介孔超分子,这种介孔超分子又称“容器分子”,它是中空的近似球体分子.

另一个引人注目的例子是多层网络结构纳米孔洞材料的分子自组装合成,这种结构是由胍离子和磺基烷烃的二维氢键网络构成的. 该工作是由美国的 Russell 等人在 1997 年完成的^[17].

总之,除了上述几个主要形状的纳米结构外,分子自组装合成纳米结构在花样上(pattern)是多种多样的,双股螺旋的纳米结构就可以通过分子自组装来合成. Koert 等人^[18]用 2,5-联吡啶的齐聚物与 Cu() 配合,通过分子自组装合成了双股螺旋的纳米聚集体.

3 结束语

纳米结构自组装和分子自组装体系是物理学、化学、生物学、材料科学在纳米尺度交叉而衍生出来的新的学科领域,它为新材料的合成带来了新的机遇,也为新物理和新化学的研究提供了新的研究对象,是极细微尺度物理和化学很有生命力的前沿研究方向. 更重要的是纳米结构的自组装和分子自组装体系是下一代纳米结构器件和分子结构器件的基础,所合成出来的纳米结构自组装体系本身就是极细微尺度的微小器件,例如 Wagner 等人^[19]利用四硫富

瓦烯(TTF)的独特氧化还原能力,通过自组装方式合成了具有电荷传递功能的配合物“分子梭”(molecular shuttle),具有开关功能^[19],这就是人们正在追求和探索的一种纳米电子器件. 这个领域研究的前景方兴未艾.

参 考 文 献

- [1] K. K. Likharev, *IBM J. Res. Dev.*, **32**(1988), 1444.
- [2] R. C. Ashoori, *Nature*, **379**(1996), 413.
- [3] A. P. Alivisatos, *Science*, **271**(1996), 933.
- [4] G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science*, **254**(1991), 1312.
- [5] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Science*, **270**(1995), 1335.
- [6] A. P. Alivisatos, K. P. Johnsson, X. Peng, *Nature*, **382**(1996), 609.
- [7] P. Ronald et al., *Science*, **273**(1996), 1690.
- [8] R. Griffith et al., *Science*, **267**(1995), 1629.
- [9] T. L. Morkved, P. Wiltzius, H. M. Jaeger et al., *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1994), 422.
- [10] D. Walsh, S. Mann, *Nature*, **377**(1995), 320.
- [11] H. Yang, A. Kuperman, N. Coombs et al., *Nature*, **379**(1996), 703.
- [12] 沈家骢、张希, *科学*, No. 10, (1994), 6.
- [13] L. H. Radzilowski, S. I. Stupp, *Macromolecules*, **27**(1994), 7747.
- [14] G. Li, L. B. McGown, *Science*, **264**(1994), 249.
- [15] S. I. Stupp et al., *Science*, **276**(1997), 384.
- [16] M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa et al., *Nature*, **378**(1995), 469.
- [17] V. A. Russell, C. C. Evans, W. Li, *Science*, **276**(1997), 575.
- [18] U. Koert, M. M. Harding, J. M. Lehn, *Nature*, **346**(1990), 339.
- [19] R. W. Wagner, J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**(1994), 9759.