

自组装的原子层次物理视角

王志刚

吉林大学原子与分子物理研究所, 长春 130012

E-mail: wangzg@jlu.edu.cn; wangzg1978@hotmail.com

2018-04-25 收稿, 2018-05-21 修回, 2018-05-22 接受, 2018-06-20 网络版发表

国家自然科学基金(11674123, 11374004)和霍英东青年教师基金(142001)资助

摘要 作为一种将无序转化为有序的动力学过程途径, 自组装的机制认识、规律把握, 对于自下而上的进行功能基元组装成材料乃至器件的基础及应用研究越发显得重要. 本文通过对自组装的原子层次机制理解, 探讨了自组装在精度、可靠性等方面的优势和原子层次物理在规律把握等方面的基本作用, 进而引申了物理视角中自组装的可能发展方向, 提出了复合功能自组装和极端条件自组装发展见解. 此外, 也引申了以自组装为重要目标的原子层次基础研究发展趋势, 提出了相关的量子第一性原理和经验力场理论模拟方法发展思路. 希望本文可以为原子层次物理与自组装技术之间的联系, 以及为不同学科领域对相关基础与应用研究的重视有所贡献. 与此同时, 也期待可以促进这一代表着未来重要发展趋势的技术能力能够对相关产业链乃至对经济社会的发展起到作用.

关键词 自组装, 原子层次, 分子内和分子间相互作用, 结构与动力学, 复杂体系

1 自组装的意义及相应原子层次机制

为何自组装如此重要? 简单地讲, 随着向生命过程学习的原子层次方法使用, 耗费大量的资源、甚至以过高废品率来获得功能材料或器件的情况, 将会得以根本改善^[1~5]. 更进一步, 乃至无法利用宏观办法获得的微观尺度上细致构造的材料或器件, 自组装方法也会带来突破的希望^[1,6,7]. 正是基于这些认识, 作为将微观基元形成材料或器件的技术途径, 自组装已经越来越引起不同学科领域的共同重视. 众所周知, 作为组成物质基本单元的原子, 是在建立了中心场近似之后, 才有了电子组态的概念和原子结构的科学认识^[8]. 虽然原子被近似看作球体, 但这个近似, 已足够使原子层次的研究精度延伸到比埃还小的尺度上, 这也鲜明地标示出了自组装这种技术方法所能达到的精度极限. 显然地, 自组装已经远超

过人类的肉眼对于宏观物体精度(约0.1 mm量级)的一般分辨水平(二者之间可以达到约9个数量级的差异), 从而启发了原子水平调控微观世界可谓极致的技术途径.

自组装原理的一个典型图像, 就是生命过程中的可谓自然现象. 如: DNA的复制, 蛋白的合成等^[9]. 而从物理角度来理解, 这其中面对的, 就是原子层次分子间和分子内相互作用. 因此, 自组装的基础就是原子层次物理, 自组装过程就是在这一基础之上的动力学演化. 因为动力学一般都会遵循统计规律, 由此误差是不可避免的. 而向生命过程学习, 目的本身就包括了让材料乃至器件的生成过程更为可靠. 并且, 作为一个以埃为精度趋势的动力学过程技术途径, 误差虽然不能消除, 但相比于宏观的制备方法, 在一定条件下的生命过程, 其精密程度仍然是高的. 更何况, 生命过程中存在自校准和再修复能力, 这些

引用格式: 王志刚. 自组装的原子层次物理视角. 科学通报, 2018, 63: 1775–1782

Wang Z G. Physical insights on self-assembly at an atomic level (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 1775–1782, doi: 10.1360/N972018-00404

过程的相应原理也有希望在自组装技术的不断发展过程中逐渐被吸收利用^[10]。唯象地讲,能量作为标量提供了自组装系统的动力来源,外界能量注入自组装系统被利用产生合理有效的动力学过程,将原料基元制备成相应的功能材料乃至器件,这就仿佛实现了一个从一般“标量”向特异性“矢量”的转换。这是人类向生命过程学习所获得回报的展现。由此,我们一般思考下的自组装,就是一个原子级的微观加工厂。在这个意义下,原子层次上的物理,就被赋予了发现自组装机制、总结自组装规律乃至引导自组装相关发展过程的作用。

随着原子级实验观测和理论模拟方法的不断进步,已发展出能够深入到化学键或分子轨道水平的分子内分子间相互作用解读能力^[11-14],这使得实现在原子级水平的结构和功能特性调控成为了更加现实和紧迫的任务。如此,自组装的价值更加凸显了出来。作为从原子层次基元通向功能材料和器件的技术途径,微观体系的自组装,将会为长期难以解决的问题带来希望。例如,虽然目前报道的自组装大都未凸显原子精度,但考虑到组装的核心效应部分是原子层次的,则原子精度是组装必将可以实现的。因此,一个利用原子精度组装的潜在应用就显露了出来,也就是利用自组装实现不同构象和电子态的微观体系筛选。这为实现手性对映体的不对称合成或拆分、团簇结构的分类等提供了前景。相应过程会用到对目标的识别,而识别就是一种体现特异性的微观体系原子层次作用^[15,16]。不论是团簇的电子结构特性^[17-19],还是手性分子的空间立体选择性^[20-22],都已经有了大量的基础研究积累,这些成为了能够实现筛选功能的基本原理支持。可以预见,我们目前通过单纯的飞行质谱乃至精细多级杆选择等物理传统技术,仍然难以实现的精确结构(指空间构象和电子态)筛选,将因为自组装可以达到的原子水平,而在未来变得容易。这一点的乐观,也是来自于对生命本身包含自组装过程的一般认识。当然,理想情况下筛选只是初步目标。更进一步地,还可以将被筛选出的基元精确地排列组合起来,这样就构成了特定功能的材料乃至器件。

我们通常认识的组装过程,更像是生命过程的“分解动作”,因为一般的组装只需侧重实现某一种功能过程。类比来讲,这就类似于我们在原子层次上构建分子的反应势能面^[23]。通常,一步反应(一般可

包含两个稳定点和一个过渡态)是最容易被理解的。而事实上,许多过程其实都是多步骤的,一般需要经历多个势能面极值结构(包括多个中间体稳定点和过渡态)。由此我们可以简单预测自组装的未来发展,复合功能自组装将既是重要也是必要的发展趋势。既然提到了势能面,我们不妨再对自组装的动力学过程简单体会一下。从一般的反应速率角度来理解,反应物经历过渡态到达另外一端的产物,这个过程一般是可逆的。而如何更好地保证自组装能够向着功能材料乃至器件,进行趋近于单向的动态演化?也就是,如何实现让统计规律向着某个确定方向尽量大的实现布局?我们知道,一般意义上的动力学过程,是需要引入系综概念的,动力学演化遵循自由能统计规律。如此,自由能反演就可获得包含动力学条件的“势能面”^[24],而其统计极限就可对应于去掉动力学条件的静态反应势能面^[25]。由此,可以较为直接地,通过对反应物和产物之间能量差进行调控的办法,来实现对自组装动力学反应过程的调控。

2 原子层次的自组装发展趋势预见

通常认为,自组装机器的构成材料多是有机分子体系。因为利用的DNA、蛋白等都是有机体系,如此仿佛会产生自组装只适用于形成有机材料的印象。而事实上,被组装起来的结果,完全可以是无机的。例如,将碳烯类、钷族金属类等结构排列起来所形成的材料^[26-28],甚至最后看不到有机分子的影子。这种组装前后系统的巨大差异,也从一个侧面显示出,人们通常关心的只是组装过程如何运转,而却忽略了另外一个重要的过程,也就是还可以经历把自组装部分机器构造“拆除”的进一步固化过程^[29-31]。这一点,很像利用牛顿定律盖房子。首先要搭架子施工,施工完成后,再把架子去掉,房子就展现在我们面前了。正是由于这个“拆除”过程,更是让我们觉得,在这样一个复杂的组装过程中,功能材料乃至器件竟然可以精确获得。我们感慨自组装的奇妙,其实也正是在感慨自然生命过程的伟大之处。此外,虽然自组装的构成材料,多属于有机分子,但这也并不绝对^[32]。这是好理解的,自组装利用了原子层次的相互作用,而这一点,是不区分有机还是无机的。自组装相关的这些特性,恰好为我们实现纷繁复杂的体系架构提供了重要途径。

目前,多是以生命过程的动力学条件来给出自

组装条件范围,但我们理解的一般生命条件也仅仅是室温、常压等可谓狭窄区间.不仅如此,地球上自然生命过程往往只利用了碳、氢、氧、氮、硫、磷等元素种类.以上这两点,可谓极大地限制了自组装能力发展空间.而事实上,我们在原子层次上看问题,是把原子再进一步看成是原子核和电子的组成体.在求解电子的薛定谔方程时,因为电子是全同费米子,元素种类的差别只是体现在原子质量以及电子的数目和壳层排布方式上.这一思路,同样适用于原子层次的动力学过程.由此可以大胆乐观地预见,未来的自组装,虽然来自于对自然生命过程的学习,却可以逐渐发展到摆脱地球上自然界生命中的元素种类、动力学条件等方面限制.这将直接导致自组装两个方面的新趋势:(1)自组装发展中应可以包含向极端条件发展的部分,比如:在高压、低温下的新型组装特性等方面,必然是会有极大生命力的;(2)除了生命过程常见的轻质元素,以及生命过程中能够代谢的元素,未来构建出新型的自组装系统,只要匹配上适宜的动力学过程条件,则组装系统中甚至可以不包括目前常见的元素种类.这两方面的发展,也可以算是学习自然并进而超越自然的进步.

是否有必要用自组装来制造日常的“桌椅板凳”呢?现在的需求上,当然体现不出这样做的价值.因为在这样的宏观尺度上,基于牛顿力学的机器就足以让人们体会到“桌椅板凳”的功能性甚至艺术性了.但是,如果要在微观纳米尺度上做出精确的图样,乃至做出具有一定功能的材料和器件,那很显然,牛顿力学的加工工具常常很难奏效了.首先,微观体系遵循量子力学规律,波动性和粒子性同样重要需被考虑进去.另外,在原子精度这样小的尺度上,宏观用途的制造工具显然是太过粗糙了.更为关键的,现在确实已经存在一些甚至是共识的问题,需要在原子层次上(或原子精度上)来进行材料和器件加工.例如:以晶体管为代表的许多功能性器件的体积已经不断缩小甚至到了纳米尺度(Semiconductor roadmap, <http://www.itrs2.net>)^[33].再例如:一些透镜等宏观器件,过去人们未意识到,其加工精度如果达到原子水平,会带来性能的明显改善^[34].除了这些已趋近现实的方面,还要引起重视的是未来必然要更多利用到量子力学赋予微观体系极具价值前景的诸多特性.如此,材料极限既然是原子,那么到达原子层次的操纵能力,才能根本上解决这些需要精确调控的问题.

自组装,不是简单地把基元连起来的过程,而是将功能基元引入到环境影响系统中的过程^[35,36].因此,如何在保持功能前提下进行组装,是难点之一.自组装过程中,功能基元特性会受到环境的空间尺寸乃至量子限域的影响,一般会发生定量乃至定性的改变.定量改变,在原子层次上,可对应于功能基元的价轨道位置移动,这种情况一般可以保持住基元主体的成键特性,从而保留住其特定功能.这里可见,如果被组装的功能基元具有较为稳定的价壳层电子特性(这种特性一般在超原子中易见)^[37-39],或者选择合适的基于极化效应而非强成键效应的组装配体钝化方式^[40,41],会很有希望实现这种效果.目前的自组装方法上,也已经可以通过价态控制和笼包覆等途径^[42-44],来向这个目标努力.虽然挑战仍然存在,但这确实是走在了和原子层次规律研究相互有效结合的路上.而定性改变,一般指成键特性的变化,这种对电子结构的改变,可能会带来基元原有功能的丢失,往往需要避免.而从另外一个角度来看,这却也启发了我们利用这种效应积极的一面.考虑到自组装能带来电子结构的改变,则有希望进一步基于此来促成基元间展现协同效应.而为了实现这进一步的目标,很显然,开展针对功能基元间作用的相应原子层次结构、功能及动力学研究是必要的.

目前的讨论,还主要停留在将基元组装为材料和器件上,而容易忽视掉一个更为基本的重要问题,基元从哪里来?要知道,既然自组装可以实现微观原子层次上的过程,那么首先,基元就需要能够展现原子层次上的特性.不论是原子、分子,还是团簇等,为了实现原子层次上的功能,自组装所使用的基元一般应有特定的电子结构,也就是对应于特定原子种类和数目的特定几何构象与电子态.这就出现了一个新的基本问题,作为明显比材料和器件更小的基元,要如何能够可靠地批量制造出来或者是提炼筛选出来?把这一问题,换个角度简单具体化重复一下,例如:我们通常只考虑到DNA能够用来实现自组装功能,却没有考虑其组成单元——碱基,作为原子层次的基元,要如何获得?为此,要更加体会生命过程.生命体作为最为复杂的组装体,其产生过程是包含纷繁功能自组装过程的叠加.即使是DNA上的碱基,也是可以被组装而生成的,甚至可以制备出人工的碱基单元^[45].而生命体从外界摄取的物质,在生命体需经历先被分解吸收,然后再组装成基元

的过程. 这显示, 一个多步骤的自组装过程, 可用于功能基元的批量制备, 也是合理的未来发展预期. 那我们不妨再乐观预期一下, 未来可以出现这样的多功能组装机, 我们把一定构造甚至是宏观尺寸的原料物质, “塞到”其中, 经历一系列的自组装过程, 就能获得可靠的原子水平功能材料或者器件了. 长远地来讲, 这也可以是原子层次自组装将其能力发挥到极致的一方面体现.

3 自组装相关的原子层次研究发展趋势预见

为把握自组装中的原子层次基本物理内容, 需要开展相关的基础研究工作. 从当前的进展来看, 研究还是多处于获得组装相关的作用机制阶段^[46,47]. 显然, 这与自组装体系内的作用一般都非常复杂的事实密切相关. 作为原子层次认识的主要手段, 理论研究一直受到重视. 如果能实现一切原子层次“从头算”^[48,49], 也就是把后自洽场方法的高阶电子关联包含进来求解, 那么再复杂的效应也能直接获得解释. 而现实是, 人们缺少这样大容量的计算资源, 不能一切“从头算”. 为了理解物理机制, 进一步发展了量子力学第一性原理、半经验量子求解和经验参数化方法, 来研究复杂体系的结构、功能及相应的动力学特性. 与组装相关的原子层次作用机制把握, 包括了分子内、分子间的作用机制问题认识. 尤其, 分子间的作用是当前研究难点所在. 一方面, 以堆垛和氢键为代表的分子间作用可归结为电子不同级别的关联效应^[14,50-52], 导致了波函数方法的计算困难; 另一方面, 传统的密度泛函方法^[53], 由于通向具体实用化目的时, 引入了缺少清晰物理模型的进一步近似, 导致一般的杂化关联函数虽然包含了部分的电子关联, 却可能得到分子间作用的非物理结果^[54]. 为此, 兴起于21世纪初期的新型含有色散修正的密度泛函理论方法^[55-57], 有了重要的用武之地. 此外, 虽然经验力场在处理电子态以及电荷转移相关的研究中, 亦必须要再进一步发展. 但因为其原子级参数往往是通过拟合高精度的从头算后自洽场方法而构建^[58], 因此借助其来获得大尺度具有统计价值的分子间作用规律, 一直是重要的可选途径.

当然, 对于自组装的普适性研究, 停留在机制上的理解已然不够了. 打个比方来说, 这就类似于组装一部机器时所使用的扳手, 因为要控制不同规格的“螺母”, 则需要不同型号的扳手. 而这要开展大量的

计算模拟以及实验探索, 来进一步解决作用规律的把握问题. 如果再考虑到人工智能未来更为深刻和广泛的发展, 为实现自组装构建功能材料或器件普适的智能化, 把握原子层次规律乃至抓住具体的物理量, 更凸显出是尤为必要的前提所在. 不得不强调一下, 此时理论模拟的优势, 无论是在透彻的规律把握还是降低资源消耗等方面会体现得更加显著. 理论研究另外一个优势体现在对自组装形成的“理想化”功能材料乃至更为诱人的功能器件原理预见方面. 也就是, 可通过对基元或材料进一步形成的复杂功能系统层面直接原子级模拟^[59], 来理解组成材料乃至器件的原子层次基元之间的协同效应. 这也可成为进一步发展大尺度长时间复杂体系的原子级理论方法之重要驱动力. 20世纪80年代以来, 以千个原子作为处理水平目标的基本材料特性研究^[60], 一直主导着密度泛函理论方法及相关软件硬件技术的发展. 尽管许多算法程序、硬件资源, 至今仍未必能普适地让千个原子的量子计算得心应手, 但确实可以让百个原子的结构乃至动力学过程的第一性原理模拟研究, 不断地变得更加容易, 这也体现了导向目标的价值所在.

而对于组装材料或器件的功能实现, 千个原子水平的单纯结构问题研究能力, 仍显得捉襟见肘. 为此, 有两个研究方法方面的发展会直接起到重要作用. 一个是发展新的量子第一性原理方法, 例如: 无轨道密度泛函理论^[61-63], 其努力的目标已经定为将原子数提高到百万量级. 如此, 结构中短程无序长程有序、动力学过程中短时无规律长时有规律的效应, 就会被可靠清晰地发现并理解. 尽管, 在算法上还存在相当的挑战, 但其前景, 必将极大地促进复杂系统功能特性研究的跨越式发展. 而从历史上看, 适合于量子模拟的计算机硬件和软件发展速度, 仿佛总是赶不上人们对更复杂体系实现求解的需求发展速度. 在这一点上, 另外的原子级方法, 也是针对大尺度体系的力场参数模拟方法^[64], 一直都发挥着不可或缺的重要作用. 2013年的诺贝尔化学奖, 颁给了原子级的跨尺度模拟研究(https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2013), 更证明了其存在、发展的必要性. 这使得可以在亿分子量级别上, 在微秒甚至更高时间动力学演化尺度上, 能够了解材料或器件系统的动力学特性. 为此, 大量的基础性工作, 需投入到包括针对具体问题的可靠力场参数构建、新

的动力学模拟加速方法^[65-67]发展等方面。

自组装,作为一种通向应用的重要技术途径,其自身发展的需求,也给原子层次基础或应用研究以进一步的导向。理解如此复杂的自组装分子系统中相互作用的机制,以进一步提升自组装的能力范畴,将是需要长期努力的有价值研究方向。

4 结论与展望

在21世纪来临时,学术界都预感到生命科学将会迅猛发展,而要如何来具体把握这种大发展趋势?应该说,原子层次自组装就是值得我们聚焦且具有深刻内涵和外延的代表性方面。自组装是容易的,因为一旦开动起来,只要“欣赏”就好了。自组装是困难

的,因为如何构建用于功能自组装的微观机器、给出适宜的自组装动力学过程条件,都是需要精雕细琢的。原子层次物理规律的把握,提供了实现自组装功能的基础。作为一种获得功能特性材料乃至器件的技术途径,自组装在需求主导的新发展中,仍然需要原子层次物理以把握新的组装规律、设计新的组装思路、指导新的组装过程,从而发挥不可或缺的作用。结合物理、化学、生命科学等自然科学以及其基础之上的应用科学知识能力,将保证自组装稳步从基础走向应用,从实验室走向工厂生产线,并将进而影响到产业链,乃至会给我们的经济社会带来新意。这既是当今社会发展的必然需求,也是物理学等基础科学对社会发展推动的体现。

致谢

本文的写作思路发端于多年来与相关研究的各位学者不断探讨,主要包括:吉林大学潘守甫先生,复旦大学闫强,复旦大学陈道勇,上海科技大学柯友启,中国科学院上海应用物理研究所张伟,湖南大学谭蔚泓,中国科学院上海应用物理研究所樊春海,吉林大学吕绍武,吉林大学刘福春,吉林大学胡湛,哥伦比亚大学周如鸿,香港城市大学张瑞勤,南洋理工大学孙长庆,中国工程物理研究院唐永建。在此对他们在各个时期不吝赐教表示真心地感谢。同时也感谢吉林大学超级计算中心的大力支持。此文献给这世界上最为复杂的组装成果——生命体的诞生。

参考文献

- 1 Wan L J. Molecular Self-assembly on Solid Surface (in Chinese). Beijing: Science Press, 2014 [万立骏. 固体表面分子组装. 北京: 科学出版社, 2014]
- 2 Jiang M. Macromolecular Self-assembly (in Chinese). Beijing: Science Press, 2006 [江明. 大分子自组装. 北京: 科学出版社, 2006]
- 3 Zhang J, Wang Z L, Liu J, et al. Self-assembled Nanostructures. New York: Kluwer Academic Publishers, 2002
- 4 Davis J T, Spada G P. Supramolecular architectures generated by self-assembly of guanosine derivatives. *Chem Soc Rev*, 2007, 38: 296-313
- 5 Busseron E, Ruff Y, Moulin E, et al. Supramolecular self-assemblies as functional nanomaterials. *Nanoscale*, 2013, 5: 7098-7140
- 6 Li J, Green A A, Yan H, et al. Engineering nucleic acid structures for programmable molecular circuitry and intracellular biocomputation. *Nat Chem*, 2014, 9: 1056-2067
- 7 Hou X S, Zhu G L, Ren L J, et al. Mesoscale graphene-like honeycomb mono- and multilayers constructed via self-assembly of coclusters. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 1805-1811
- 8 Cowan R D. The Theory of Atomic Structure and Spectra. Berkeley: University of California Press, 1981
- 9 Whitesides G M, Mathias J P, Seto C T. Molecular self-assembly and nanochemistry: A chemical strategy for the synthesis of nanostructures. *Science*, 1991, 254: 1312-1319
- 10 Aida T, Meijer E W, Stupp S I. Functional supramolecular polymers. *Science*, 2012, 335: 813-817
- 11 Guo J, Meng X, Chen J, et al. Real-space imaging of interfacial water with submolecular resolution. *Nat Mater*, 2014, 13: 184-189
- 12 Sun C Q, Sun Y. The Attribute of Water. Singapore: Springer, 2016
- 13 Zhang Z, Jiang W, Wang B, et al. Quantitative contribution of molecular orbitals to hydrogen bonding in a water dimer: Electron density projected integral (EDPI) analysis. *Chem Phys Lett*, 2017, 678: 98-101
- 14 Zhang Z, Li D, Jiang W, et al. The electron density delocalization of hydrogen bond systems. *Adv Phys X*, 2018, 3: 1428915
- 15 Zubay G. Biochemistry. Boston: Addison-Wesley, 1983
- 16 Chen N, Li J, Song H, et al. Physical and biochemical insights on DNA structures in artificial and living systems. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 1720-1730

- 17 Luo Z, Castleman Jr A W, Khanna S N. Reactivity of metal clusters. *Chem Rev*, 2016, 116: 14456–14492
- 18 Tomalia D A, Khanna S N. A systematic framework and nanoparodic concept for unifying nanoscience: Hard/soft nanoelements, superatoms, meta-atoms, new emerging properties, periodic property patterns, and predictive mendeleev-like nanoparodic tables. *Chem Rev*, 2016, 116: 2705–2774
- 19 Gao Y, Wang Z G. Effects of 5f-elements on electronic structures and spectroscopic properties of gold superatom model. *Chin Phys B*, 2016, 25: 083102
- 20 Berthod A. Chiral recognition mechanisms. *Anal Biochem*, 2006, 78: 2093–2099
- 21 Ward T J, Ward K D. Chiral separations: A review of current topics and trends. *Anal Biochem*, 2012, 84: 625–635
- 22 Lämmerhofer M. Chiral recognition by enantioselective liquid chromatography: Mechanisms and modern chiral stationary phases. *J Chromatogr A*, 2010, 1217: 814–856
- 23 McNaught A D, Wilkinson A. Potential-energy (reaction) Surface in Compendium of Chemical Terminology. 2nd ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997
- 24 Wang Z G, Wang C L, Xiu P, et al. Size dependence of nanoscale confinement on chiral transformation. *Chem Eur J*, 2010, 16: 6482–6487
- 25 Meng Y, Xiu P, Huang B L, et al. A unique feature of chiral transition of a difluorobenzo [c] phenanthrene molecule confined in a boron-nitride nanotube based on molecular dynamics simulations. *Chem Phys Lett*, 2014, 591: 265–267
- 26 Wang H L, Wang X R, Li X L, et al. Chemical self-assembly of graphene sheets. *Nano Res*, 2009, 2: 336–342
- 27 Claridge S A, Castleman Jr A W, Khanna S N, et al. Cluster-assembled materials. *ACS Nano*, 2009, 3: 244–255
- 28 Liu Q Q, Liu Y D, Yin Y D. Optical tuning by self-assembly and disassembly of chain-like plasmonic superstructures. *Natl Sci Rev*, 2018, 5: 128–130
- 29 Marras A E, Zhou L F, Su H J, et al. Programmable motion of DNA origami mechanisms. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2015, 112: 713–718
- 30 Tu Y F, Peng F, Sui X F, et al. Self-propelled supramolecular nanomotors with temperature-responsive speed regulation. *Nat Chem*, 2017, 9: 480–486
- 31 Lewandowski B, de Bo G, Ward J W, et al. Sequence-specific peptide synthesis by an artificial small-molecule machine. *Science*, 2013, 339: 189–193
- 32 Liu H B, Xu J L, Li Y J, et al. Aggregate nanostructures of organic molecular materials. *Acc Chem Res*, 2010, 43: 1496–1508
- 33 Theis T N, Solomon P M. It's time to reinvent the transistor! *Science*, 2010, 327: 1600–1601
- 34 Giles A J, Dai S Y, Vurgaftman I, et al. Ultralow-loss polaritons in isotopically pure boron nitride. *Nat Mat*, 2018, 17: 134–139
- 35 Gröschel A H, Müller A H E. Self-assembly concepts for multicompartment nanostructures. *Nanoscale*, 2015, 7: 11841–11876
- 36 Kim H J, Kim T, Lee M. Responsive nanostructures from aqueous assembly of rigid-flexible block molecules. *Acc Chem Res*, 2011, 44: 72–82
- 37 Zhu M Z, Aikens C M, Hollander F J, et al. Correlating the crystal structure of a thiol-protected Au₂₅ cluster and optical properties. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 5883–5885
- 38 Akola J, Walter M, Whetten R L, et al. On the structure of thiolate-protected Au₂₅. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 3756–3757
- 39 Heaven M W, Dass A, White P S, et al. Crystal structure of the gold nanoparticle [N(C₈H₁₇)₄][Au₂₅(SCH₂CH₂Ph)₁₈]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 3754–3755
- 40 Kilina S, Ivanov S, Tretiak S. Effect of surface ligands on optical and electronic spectra of semiconductor nanoclusters. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 7717–7726
- 41 Wu Z N, Liu J L, Gao Y, et al. Assembly-induced enhancement of Cu nanoclusters luminescence with mechanochromic property. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 12906–12913
- 42 Zhang K K, Jiang M, Chen D Y. Self-assembly of particles—The regulatory role of particle flexibility. *Prog Polym Sci*, 2012, 3: 445–486
- 43 Zhang K K, Jiang M, Chen D Y. DNA/polymeric micelle self-assembly mimicking chromatin compaction. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 8744–8747
- 44 Grzelczak M, Vermant J, Furst E M, et al. Directed self-assembly of nanoparticles. *ACS Nano*, 2010, 4: 3591–3605
- 45 Wang R W, Jin C, Zhu X Y, et al. Artificial base zT as functional “element” for constructing photoresponsive DNA nanomolecules. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 9104–9107
- 46 Canning S L, Smith G N, Armes S P. A critical appraisal of RAFT-mediated polymerization-induced self-assembly. *Macromolecules*, 2016, 49: 1985–2001
- 47 Hailes R L N, Oliver A M, Gwyther J, et al. Polyferrocenylsilanes: Synthesis, properties, and applications. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 5358–5407

- 48 Epstein S T. Ground-state energy of a molecule in the adiabatic approximation. *J Chem Phys*, 1996, 44: 836–837
- 49 Szabo A, Ostlund N S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. New York: Dover Publications Inc, 1996
- 50 Hobza P. Theoretical studies of hydrogen bonding. *Annu Rep Sec C: Phys Chem*, 2004, 100: 3–27
- 51 Jurečka P, Šponer J, Černý J, et al. Benchmark database of accurate (MP2 and CCSD (T) complete basis set limit) interaction energies of small model complexes, DNA base pairs, and amino acid pairs. *Phys Chem Chem Phys*, 2006, 8: 1985–1993
- 52 Zhechkov L, Heine T, Patchkovskii S, et al. An efficient a posteriori treatment for dispersion interaction in density-functional-based tight binding. *J Chem Theor Comput*, 2005, 1: 841–847
- 53 Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys Rev*, 1965, 140: A1133–A1138
- 54 Jones R O. Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future. *Rev Mod Phys*, 2015, 87: 897–923
- 55 Grimme S, Ehrlich S, Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J Comput Chem*, 2011, 32: 1456–1465
- 56 Grimme S, Antony J, Ehrlich S, et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu. *J Chem Phys*, 2010, 132: 154104
- 57 Zhao Y, Truhlar D G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function. *Theor Chem Acc*, 2008, 120: 215–241
- 58 Yang Z X, Wang Z G, Tian X L, et al. Amino acid analogues bind to carbon nanotube via π - π interactions: Comparison of molecular mechanical and quantum mechanical calculations. *J Chem Phys*, 2012, 136: 025103
- 59 Yang P D, Tarascon J M. Towards systems materials engineering. *Nat Mater*, 2012, 11: 560–563
- 60 Ordejón P, Artacho E, Soler J M. Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems. *Phys Rev B*, 1996, 53: 10441
- 61 Smargiassi E, Madden P A. Orbital-free kinetic-energy functionals for first-principles molecular dynamics. *Phys Rev B*, 1994, 49: 5220
- 62 Ke Y Q, Libisch F, Xia J C, et al. Angular-momentum-dependent orbital-free density functional theory. *Phys Rev Lett*, 2013, 111: 066402
- 63 Mi W H, Shao X C, Su C X, et al. ATLAS: A real-space finite-difference implementation of orbital-free density functional theory. *Comput Phys Commun*, 2016, 200: 87–95
- 64 Tildesley D J, Allen M P. *Computer Simulation of Liquids*. New York: Oxford University Press, 1989
- 65 Voth A F. Hyperdynamic: Accelerated molecular dynamics of infrequent events. *Phys Rev Lett*, 1997, 78: 3908
- 66 Hamelberg D, Mongan J, McCammon J A. Accelerated molecular dynamics: A promising and efficient simulation method for biomolecules. *J Chem Phys*, 2004, 120: 11919
- 67 Perez D, Uberuaga B P, Shim Y, et al. Accelerated molecular dynamics methods: Introduction and recent developments. *Ann Rep Comp Chem*, 2009, 5: 79–98

Summary for “自组装的原子层次物理视角”

Physical insights on self-assembly at an atomic level

Zhigang Wang

Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun 130012, China

E-mail: wangzg@jlu.edu.cn; wangzg1978@hotmail.com

As part of the dynamic process for transforming disordered into ordered structures, it is very important to understand the mechanism and rule of self-assembly during the study of assembling functional units into materials and even devices. In this work, by understanding the atomic mechanism of self-assembly, its advantages in terms of precision and reliability are discussed, as well as the basic role of atomic-level physics in grasping the rules and so on. The typical image of self-assembly is that of the phenomena occurring in nature, such as the replication of DNA or the synthesis of proteins. From a deeper physical point of view, it corresponds to intermolecular and intramolecular interactions. Therefore, the basis of self-assembly is atomic-level physics, and the process involves dynamic evolution. Furthermore, we extend the possible direction of development of self-assembly based on a physical perspective and propose its development for composite functions and extreme conditions. On the other hand, we also extend the development of basic atomic research, with self-assembly as an important objective, and put forward ideas for theoretical simulation methods involving quantum first-principles and empirical force fields. It is hoped that this work will contribute to strengthening the linkage between atomic-level physics and the self-assembly technology and the related basic and applied research across different disciplines. Finally, the study on self-assembly can promote technical ability, which represents an important development trend in the future, and play a useful role in not only related industrial chains but also economic and social development. Typically, the need for self-assembly in itself gives further guidance to the basic or applied research at the atomic level. In order to further enhance the self-assembly related capabilities, understanding the mechanism of interactions in such complex systems will be a valuable research direction in the long term. At the dawn of the 21st century, the academic community foresaw the rapid development of life science. However, how do you grasp such a big development trend concretely? It should be mentioned that atomic level self-assembly is a representative aspect that deserves our focus and has profound connotations and extensions. A combination of these capabilities, including the basic sciences of physics, chemistry, life, and the related applied sciences, will ensure that the self-assembly technology moves steadily from foundation to application, i.e., from the laboratory to factory production lines. Such a development will affect the industrial chain, and even bring in new vitality to our economy and society. It is also a reflection of the ability of physics and other basic sciences to promote the development of our society.

self-assembly, atomic level, intra- and intermolecular interactions, structure and dynamics, complex system

doi: 10.1360/N972018-00404