超分子体系中自组装基元的相互作用与理论设计

刘鸿, 张厚玉, 胡中汉, 钱虎军, 吕中元*

吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 长春 130012

*通讯作者, E-mail: luzhy@jlu.edu.cn

收稿日期: 2018-07-30; 接受日期: 2018-08-28; 网络版发表日期: 2018-12-07

国家自然科学基金(编号: 21534004, 21774051)资助项目

摘要 超分子体系中最典型的应用之一即是合理选择自组装构筑基元并精确调控其相互作用的协同效果, 进一步制备具有光、电、自修复等特征的功能材料. 为了实现精确调控自组装基元之间相互作用的目标, 需要在微观层次认识不同类型非共价键相互作用的本质, 正确描述它们协同的效果, 进一步协调考虑体系熵与焓的贡献, 合理设计自组装构筑基元. 本文主要介绍了在超分子弱相互作用的精确描述、计算机模拟中静电长程相互作用的正确处理、接枝聚合物纳米粒子结构的微观特征以及聚合物/纳米粒子复合物聚集结构的影响因素等方面的研究进展.

关键词 超分子体系, 相互作用, 自组装结构, 接枝聚合物纳米粒子

1 引言

随着超分子科学的快速发展, 精确调控不同自组装基元(如表面活性剂、嵌段共聚物、胶体等)非共价键相互作用的协同效果, 进一步构筑超分子结构、制备超分子材料, 在电子科学、生命科学、纳米科学等领域中起到越来越重要的作用^[1,2]. 为了实现精确调控自组装基元之间相互作用的目标, 需要在微观层次认识不同类型非共价键相互作用的本质, 正确描述它们协同的效果, 进一步协调考虑体系熵与焓的贡献, 合理设计自组装构筑基元.

基于量子力学与统计力学的理论计算与模拟方法是明晰自组装基元相互作用与设计原则的有力工具. 然而由于超分子自组装基元的多样性与复杂性, 其自组装结构往往具有多尺度特征, 自组装过程涉及不同

亚稳态结构之间的可逆转变. 因此超分子体系的理论模拟研究面临多方面的问题, 主要包括: (1) 多尺度问题. 自组装构筑基元结构的复杂性决定了自组装过程中存在不同尺度上的相互作用以及相应的特征时间. (2) 长程相互作用的描述问题. 正确处理(特别是在界面等受限环境下)自组装构筑基元之间的静电与偶极等长程相互作用, 对描述其自组装驱动力至关重要. (3) 自组装基元的设计问题. 为了获得特定自组装结构, 需要正确理解自组装基元之间的相互作用本质, 设计其热力学性质、结构、以及形状. (4) 自组装结构的调控问题. 为了实现自组装结构的精确调控, 不但需要正确了解自组装的驱动力, 还要对自组装结构形成的动力学过程有充分的认识.

本文主要介绍我们聚焦于上述四个问题, 在超分子弱相互作用的精确描述、静电长程相互作用的正确

引用格式: Liu H, Zhang H, Hu Z, Qian H, Lu Z. Interactions between self-assembly building blocks and their theoretical design in supramolecular systems. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 299–310, doi: 10.1360/N032018-00172

处理、接枝聚合物纳米粒子结构的设计与表征以及聚合物/纳米粒子复合物自组装结构的调控方面的研究进展。

2 超分子构筑基元之间弱相互作用的精确描述

无论从第一性原理来分析超分子构筑基元之间弱相互作用的本质, 还是在理论上精确计算分子间相互作用能, 都是超分子科学研究中重要的课题。分子间非共价键相互作用能量通常在几至几十kJ/mol, 比典型的共价键能小1~2个数量级, 而作用范围要比一般的共价键长^[3], 主要包括氢键^[4]、C-H $\cdots$ π ^[5]、 π - π 堆叠作用^[6]、范德华作用^[7]、卤键^[8]、疏水作用等。近年来也发现了新的分子间作用形式, 如磷键^[9]和硫键^[10]。虽然量子化学对分子内化学键的处理已经较为成熟, 但对于分子间弱相互作用的描述, 理论计算与实验测量仍有一定差距。

对于分子间弱相互作用能的计算, 目前主要有超分子方法(supermolecular approach)和对称性匹配的微扰方法(symmetry-adapted perturbation theory, SAPT)^[11]。为了描述分子间相互作用的本质, 则需要采用电荷密度的拓扑理论(atoms in molecules, AIM)^[12]、自然键轨道理论(natural bond orbital)^[13]和电子局域函数(electron localization function)^[14]来进行分析。虽然量子化学计算仍局限在二聚体、三聚体等有限分子数目的自组装基元间相互作用, 但计算结果可以用来构建分子动力学模拟所需的力场参数以及为粗粒化模拟方法提供较为可靠的计算参考数据。

近年来, 我们紧密结合实验, 系统地研究了几类典型的分子间弱相互作用, 如 π - π 堆叠作用^[15], 卤键中的电荷转移相互作用^[16], 硫键中的S $\cdots$ O、S $\cdots$ π ^[17]和Se $\cdots$ N^[18]作用等, 这些研究工作的进展丰富了分子间弱相互作用的研究体系, 加深了对特殊分子间弱相互作用的认识。

2.1 喹吖啶酮双分子间 π - π 堆叠相互作用

喹吖啶酮(quinacridone, QA)在溶液中会形成分子聚集体, 核磁共振(NMR)实验表明稀溶液中的QA会以双分子的形式稳定存在。我们考虑了QA双分子聚集的多种可能情况(图1), 采用DFT/B97-D的计算方法, 在6-

图1 QA双分子相互作用的4种构型^[15]

Figure 1 Four interaction configurations of QA dimers. Reprinted with permission from John Wiley and Sons [15].

31+G*基组下, 通过计算双分子相互作用的势能面, 研究了喹吖啶酮分子间的作用强度, 双分子聚集的优势构型, 取代基对分子间作用强度的影响, 以及QA分子间 π - π 堆叠相互作用的物理本质。理论研究结果表明, 平行和反平行错位堆叠的QA双分子都是可以稳定存在的, 与实验NMR的结果吻合^[15]。N位被甲基取代的QA分子的分子间相互作用最大为120 kJ/mol, 属于非常强的分子间相互作用, 这也是QA二聚体在溶液中可以稳定存在的原因。双分子结构的稳定性主要由一个分子C=O和另一个分子N-CH₃的静电相互作用来决定。双分子间的错位堆叠有利于减少分子间的交换排斥作用, 同时增加了 σ - π 吸引作用。甲基的取代会增强色散力的作用, 而氟原子的取代会明显增强静电相互作用。

2.2 分子间的卤键相互作用

分子间的电荷转移作用(charge transfer)或供体-受体(donor-acceptor)分子间的相互作用不仅可以用来构建超分子结构, 而且还可以影响超分子体系光电性质等。分子中的卤族、氧族和氮族原子在分子间相互靠近时, 会形成具有方向性的电荷转移弱相互作用。碘仿分子与S₈、1,4-二环氧己烷及其硫族类似物作用可以形成电荷转移复合物并形成超分子晶体材料。以CHI₃ $\cdots$ S₈和CHI₃ $\cdots$ 1,4-C₄H₈X₂ (X=O, S, Se)为研究对象(图2), 我们采用DFT/PBE0方法研究了复合物的几何结构、电子密度的拓扑性质, 进一步分析了电荷转移过程, 并用SAPT方法解析了相互作用能。研究结果

图2 碘仿分子与 S_8 (a), 以及1,4- $C_4H_8X_2$ ($X=O, S, Se$) (b~d)形成卤键复合物的结构, 以及对应的相互作用的电子密度差分图^[16](网络版彩图)

Figure 2 Optimized structures of (a) $CHI_3 \cdots S_8$, (b~d) $CHI_3 \cdots 1,4-C_4H_8X_2$ ($X=O, S, Se$) and corresponding deformation charge density maps. Reprinted with permission from Elsevier [16] (color online).

表明C-I₁与O、S、Se的作用角度都在170°以上, 说明卤键的形成有明显的方向性。对卤键形成前后的电子密度的AIM理论分析表明, 在碘原子一侧会形成 σ 孔, 而邻近的氧族原子则提供孤对电子, 从而在分子间形成明显的电荷转移相互作用。诱导力对稳定这种由于电荷转移形成的复合物起到重要的贡献。复合物中 $I \cdots O$ 和 $I \cdots S$ 的作用属于闭壳层非共价相互作用, 而 $I \cdots Se$ 的作用在本质上含有部分共价的贡献^[16]。

2.3 分子间的硫键相互作用

硫键是一种新型的非共价分子间相互作用, 普遍存在于材料化学和生物体系中, 对超分子体系的光谱行为、分子识别和蛋白质的稳定性起到关键的作用。我们以模型化合物HSF与含O和 π 键的小分子之间相互作用作为研究体系, 采用高精度的MP2方法, 在aug-cc-pVDZ基组水平下系统研究了硫键的作用规律。如图3所示, 通过对电子密度局域函数的分析, 可见 $S \cdots O$ 和 $S \cdots \pi$ 的相互作用与卤键相互作用相似, 也具有典型的电荷转移相互作用特征, 是由O原子的孤对电子和富集电子的 π 键作为电子供体, 而S原子在 σ 反键的方向提供空轨道, 从而产生的电荷转移相互作用, 具有明显的方向性。AIM理论分析表明, 此类弱相互作用本质上为闭壳层相互作用, 并且从SAPT能量分析可

图3 $S \cdots O$ 和 $S \cdots \pi$ 的非键相互作用示意图以及对应的电子局域函数等密度面图^[17](网络版彩图)

Figure 3 Schematic illustrations of nonbonded $S \cdots O$ and $S \cdots \pi$ interactions and corresponding plots of electron localization function isodensity surface. Reprinted with permission from Royal Society of Chemistry [17] (color online).

知, $S \cdots O$ 相互作用中诱导能和静电能对于稳定该类超分子复合物起主导作用; 在 $S \cdots \pi$ 相互作用中, 诱导能对稳定复合物具有主要贡献, 而静电能和色散能的贡献较弱^[17]。

Se可以作为电子受体与邻近的原子如O、N、S配位, 形成 $Se \cdots O$ 、 $Se \cdots N$ 和 $Se \cdots S$ 等分子间相互作用, 这种相互作用对含硒蛋白质的活性产生重要的影响。我们以模型化合物HSeX ($X=CH_3, NH_2, CF_3, OCH_3, CN, OH, NO_2, Cl, F$)与 NH_3 的相互作用为研究对象, 采用高精度的MP2方法, 在aug-cc-pVDZ基组水平下, 研究了 $Se \cdots N$ 在不同取代基作用条件下分子间相互作用的规律。研究结果表明, 分子的结合能受取代基的影响比较显著, 随着取代基的吸电子能力的增强, 分子间作用力增强。如图4所示, 通过自然键轨道分析, 发现 $Se \cdots N$ 相互作用的本质是N的孤对电子向Se的 σ^* 反键轨道填充、发生电荷转移的结果, 具有明显的轨道重叠作用。通过 $Se \cdots N$ 相互作用的SAPT能量分析可以发现, 当增强取代基的吸电子能力时, 诱导力对稳定复合物的贡献会逐渐加大; 当取代基的给电子能力较强时, 分子间的静电吸引力和诱导力的贡献同样重要。随着取代基吸电子能力的增强, $Se \cdots N$ 相互作用由完全的非共价键相互作用向部分共价作用转变, 说明 $Se \cdots N$ 相互作用受化学环境的影响较大。了解 $Se \cdots N$ 相互作用的

图4 Se...N的非键相互作用示意图和自然键轨道对取代基-CH₃、-CF₃及-OH的分析^[19] (网络版彩图)

Figure 4 Schematic illustrations of nonbonded Se...N interactions and natural bond orbital interaction for -CH₃, -CF₃ and -OH substituents. Reprinted with permission from Springer Journal of Molecular Modeling ^[19] (color online).

规律,可以指导调控含硒酶的反应活性^[19].

3 长程静电相互作用的正确描述

静电相互作用是描述超分子体系相互作用本质不可或缺的部分.在分子模拟中,短程相互作用(如范德华相互作用等)的计算可直接采用截断法处理,但如何高效计算静电、偶极等长程相互作用仍是棘手的问题.因此,发展针对静电相互作用的高精度和线性标度(计算量随粒子数的增加而线性增加)高效算法至关重要.

近期,日本东京大学Lowe等^[20]详细综述了计算界面静电势的难点问题.针对体相非界面体系,美国犹他(Utah)大学Vatamanu等^[18]继续发展了替代常用Ewald方法的屏蔽函数(screening function)方法.我们近年来致力于从原理上理解分子模拟中静电相互作用的高效、准确处理手段,针对受限与非受限体系的静电相互作用,系统地发展了一系列理论与方法.

(1) 针对受限体系中的静电相互作用,我们基于严格的Ewald2D求和方法,引入复平面积分,推导优化Ewald算法和算法误差的新公式.同时从统计力学的平均场思想出发,克服如何引入动态有效势的难题,发展了准确、高效的保对称平均场理论用以替代传统的Ewald求和方法^[21~24].

(2) 针对非受限体系中的静电相互作用,我们定义了库仑格点求和的渐近边界,并由此推导了Ewald3D求和公式中被忽略的无限边界项的新公式以及对应的成对相互作用表达式(pairwise form).以此Ewald成对相互作用表达式为基础,推导了统一的静电相互作用能量公式,纠正了文献中他人所推导的参数依赖的能量表达式^[25~27].

(3) 基于保对称平均场理论,推导了常规带锡箔边界条件下的Ewald三维周期性求和方法(Ewald3D sum with tinfoil boundary: e3dtf)基本公式,明确了该方法的适用范围并发展出解析理论以校正e3dtf方法应用于具体体系中的结果^[28].

3.1 受限体系的静电相互作用

对任何算法而言,一个严格的误差估计公式方便我们在确定精度的情况下选取合适的参数以节省计算量.为此,我们将Ewald2D算法中所涉及的实空间积分变换为复平面的复积分,从而得到解析的Ewald2D算法的严格误差上限公式.图5给出了我们计算的界面晶体的马德隆常数.可以发现,其误差估计的范围涵盖 10^{-10} ~ 10^2 ,基本上包括了计算机双精度计算所能达到的精度.同时,解析的误差上限与数值误差几乎重合,这说明我们发展的误差公式非常高效、准确.

然而,针对受限界面上的严格Ewald2D方法,无论如何优化,其计算效率都无法与传统的Ewald3D/PME方法的计算效率相比.为了继续发展针对界面体系静电相互作用的准确、高效的计算方法,我们完全抛开了Ewald系列方法的思路,从统计力学的原理出发,根据对称性引入近似,定义对称保持算符(symmetry-preserving operator),并由此发展了高效准确的对称保持平均场(symmetry-preserving mean field, SPMF)方法.

SPMF不仅与最严格的Ewald2D方法一样准确,而且计算效率上比Ewald2D方法有数个数量级的提高.同时,相比任何Ewald3D求和方法(如常用的PME方法),SPMF非常准确,且效率上也有一个数量级以上的提高.如图6所示,水在界面体系中各种性质计算结果与Ewald2D方法几乎重合.

为了说明这一理论优于现行的其他平均场理论,我们选取了一维可解的模型做严格测试.众所周知,一般意义上的平均场近似在高维、长程相互作用时表现较好,在低维、短程相互作用时表现较差.我们用严格

图 5 应用Ewald2D公式及误差估计公式计算模型体系马德隆常数的结果^[21] (网络版彩图)

Figure 5 Calculation results of Madlung constant for model system using both Ewald2D summation and error estimation. Reprinted with permission from American Chemical Society [21] (color online).

图 6 针对外场作用下受限水体系, 对称保持平均场方法 (黑色线)、Ewald2D方法 (红色点)、不带无限边界项的Ewald3D方法(e3dtf, 蓝色点)计算结果对比. 可以发现前两种方法的计算结果几乎重合, 但常规Ewald3D-tinfoil方法的计算结果并不准确^[22] (网络版彩图)

Figure 6 The internal electric fields E_{tot} and the survival probabilities $S(\Delta t)$ for $E_0 = 20$ V/nm (solid line, filled circle and cross) and $E_0 = 2$ V/nm (dash line, open square and plus) from SPMF (solid or dash line), the Ewald2D method (filled circle or open square) and the Ewald3D method (cross or plus) respectively. Inset blows up the values of E_{tot} at $E_0 = 2$ V/nm in the middle region. Reprinted with permission from the Royal Society of Chemistry [22] (color online).

的解析解对比三种平均场近似: random phase approximation (RPA)、local molecular field (LMF)近似和SPMF近似的结果, 发现仅有SPMF通过了低维、极短程的极端测试^[24]. 在液相体系统计力学理论的发展过程中, RPA和LMF都扮演着重要的支撑作用. 因此, 我

们有理由相信SPMF方法在发展这类理论方面更值得期待.

3.2 非受限体系的静电相互作用

目前, Ewald3D/PME方法在计算长程静电相互作用的各个主流程中被广泛应用, 但这些事实掩盖了现行Ewald3D方法(锡箔边界条件)原理上的缺陷. 为了更好地理解Ewald3D求和方法, 跳出表面项的假定, 定义无限边界项为体系趋于无限时的渐近项^[25]. 根据这个定义, 我们重新推导了Ewald3D求和且得出无限边界项的极限表达式为

$$-\frac{\pi}{V} \lim_{k \rightarrow 0} \sum_{i,j=1}^N q_i q_j \frac{(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij})^2}{k^2} \quad (1)$$

式(1)把条件收敛的性质表示成一个依赖路径的条件极限公式. 这样, 不同性质的体系可以由不同的路径得出特定的不为0的无限边界项. 此式系统地给出Ewald求和边界项与对称性的关系, 为后续讨论边界项的效应打下了基础^[28].

我们建议以成对相互作用为基础理解Ewald求和. 我们所推导的Ewald求和的成对相互作用表达式不依赖于任何参数的选取, 是给定体系的固有特征. 该表达式有清晰的物理图像和直观的背景电荷的贡献, 适用于任何中性和非中性体系. 如果不以这个成对相互作用为出发点, 评估背景电荷的贡献变得复杂, 所推导的Ewald求和能量公式常依赖于参数的选取^[29]. 我们最近以文献中的连续离散混合电荷分布为例, 说明了成对相互作用表达式的使用方法, 并着重强调成对相互作用的重要性^[27].

3.3 常规e3dtf方法的适用范围及其理论校正

我们推导并分析了不同静电相互作用处理方法的边界效应与对称性的关系^[28]. 对于平面体系的静电相互作用, 常规锡箔边界条件的Ewald3D求和方法(e3dtf)会引入一个额外的电场项, 这一额外电场项会造成违反热力学的分子模拟结果. 基于e3dtf方法与较为严格的Ewald2D方法计算结果差别的分析, 我们发现从保对称平均场近似出发可以解析地校正边界效应, 得到与连续静电力学一致的介电响应. 这一校正公式具有一定的普适性, 对广泛的液体、电解质溶液界面体系的分子模拟都适用. 同时我们发现, 同样的边

界效应用于体相或球对称性的分子模拟时会趋于零, 这解释了e3dtf方法可应用于广泛的体相体系的静电相互作用计算的原因. 图7给出了理论所预测的校正项大小与界面体系尺寸的关系, 与针对SPC/E水体系的模拟结果吻合较好.

4 接枝聚合物纳米粒子的设计与表征

接枝聚合物纳米粒子指的是聚合物链通过共价键接枝到无机或有机纳米粒子表面所形成的改性纳米粒子. 目前, 许多实验都聚焦于制备高接枝密度的纳米粒子^[30-35]. 聚合物接枝纳米粒子作为更大尺度上的超分子自组装基元, 精确调控其形貌和链分散性等因素是控制其自组装结构的关键所在. 近年来, 计算机模拟对接枝聚合物纳米粒子的设计与表征起了重要作用^[36].

4.1 纳米粒子表面接枝的反应模型及链长分布

我们利用粗粒化分子动力学方法系统研究了纳米粒子表面接枝的分散性聚合物链的构象^[37], 如图8所示. 结合其几何特征和空间特点, 发现通过控制合理的纳米粒子尺寸、接枝密度和合成路线, 可以制备特定链长、链构象和分散性的接枝链. 该工作对改进接枝纳米粒子合成工艺, 从而进一步提高其纳米复合材料的性能有一定的理论指导意义.

基于上述研究, 我们进一步构建了对纳米粒子进行修饰的表面引发聚合反应模型^[38], 如图9所示. 在相同的聚合反应条件下, 重点关注了引发密度和接枝表面曲率两个因素对接枝聚合物链长与构象的影响. 通过表征垂直表面方向的接枝单体的密度分布, 发现在这种多分散性体系中密度的衰减与单分散性体系中所预测的类似星形分子的行为并不相同. 此外, 平板体系中已生长的链对未饱和引发剂的“屏蔽效应”在球形纳米粒子体系中明显减弱, 链的互穿程度随着曲率的增大也明显减小. 在低引发密度条件下, 对大多数体系均可得到类似泊松分布的链长分布结果, 这也表明了这类体系是竞争性缺乏的链增长体系. 在高引发密度的体系中存在从自由链增长过程到受限链增长过程的明显转变. 模拟结果揭示了对对纳米粒子进行表面修饰的过程中, 设计合理的纳米粒子尺寸或尺寸分布, 即构造合理范围内的接枝表面曲率, 对于控制接枝链的分散性是至关重要的, 这也将进一步影响其作为自

图7 针对单一液相界面体系边界效应校正项与界面体系尺寸的关系. 静电界面间距并不依赖于外场强度^[28]. 4个彩色数据点为针对介电常数为78的水体系(SPC/E水分子模型)的数值模拟结果. 其对应界面间距 $D=4$ nm, L_z 值分别取 6, 9, 12 和 15 nm(网络版彩图)

Figure 7 Predicted relative corrections to the applied electric field, E_{corr}/E_0 plotted as a function of L_z/D , the ratio of L_z to the distance between the two planar walls for a liquid with its dielectric constant of $\epsilon_r=78$ (black solid line), 20 (red solid line), 5 (blue solid line) and ∞ (black dash line). These predictions are valid for D much larger than the interaction range of the wall potential. Filled circles are the computed values for the $L_z=D$ values of the confined water system at $\epsilon_r=78$; $D=4$ nm; and $L_z=6$ nm (red), 9 nm (blue), 12 nm (green), and 15 nm (orange). Reprinted with permission from the PCCP Owner Societies^[28] (color online).

组装构筑基元的组装行为. 这些结果为更好地设计接枝聚合物纳米粒子及调控纳米复合材料的稳定性提供可靠的理论帮助.

我们进一步设计了利用grafting-to反应在纳米粒子表面接枝配体链的模拟模型^[39], 如图10所示. 研究结果显示, 对于常规尺寸的纳米粒子, 当位点数量较少时, 纳米粒子对配体链几乎没有选择性, 即最终接枝上的配体链的多分散指数(polydispersity index, PDI)几乎与初始投放的配体链的PDI相同; 而当纳米粒子尺寸变大时, 会整体呈现出对短配体链的选择性, 即更容易接枝较短的配体链, 同时接枝配体链的链长分布与初始投放链的链长分布相比变窄, 且PDI明显降低. 这个结果可归结为接枝过程中空间位阻的影响, 即对于大尺寸的纳米粒子体系, 短配体链在纳米粒子周围的排空效应明显弱于长链体系, 因此运动更自由, 单位时间内与纳米粒子活性位点的碰撞几率要明显高于长链体系, 因此短链更容易被纳米粒子选择性接枝. 此外, 当已接枝上的配体链占据一定的纳米粒子表面空间后, 将对剩余未接枝的表面活性位点造成影响. 而由于空间位阻的存在, 这些活性位点接下来更容易选择接枝短链而非长链. 因此, 投料聚合物链的分散

图 8 多分散性聚合物链接枝的纳米粒子的构象示意图 (网络版彩图)

Figure 8 The schematic of chain configuration of polymer grafted on nanoparticle surface (color online).

图 9 通过表面引发聚合反应实现对纳米粒子表面修饰^[38] (网络版彩图)

Figure 9 Modifying nanoparticle surface properties via grafting polymer chains on the surface. Reprinted with permission from the PCCP Owner Societies [38] (color online).

性相对较高有利于提升grafting-to方法制备纳米粒子表面接枝链的接枝密度. 这一结果对于更好地理解接枝链长分散性的特征以及调控接枝链长分散性有一定的理论帮助.

4.2 纳米粒子表面接枝链的数量分布

在制备聚合物接枝纳米粒子时, 通常存在具有不同接枝聚合物-纳米粒子比率的纳米粒子的分布. 为了

图 10 多分散性配体链通过grafting-to反应接枝到纳米粒子表面的过程示意图^[39] (网络版彩图)

Figure 10 Schematic showing the process of grafting ligand chains with certain chain length distribution to nanoparticle surface. Reprinted with permission from the PCCP Owner Societies [39] (color online).

实现更好的材料设计, 不仅要知道纳米粒子上接枝的聚合物链的平均数量, 还要了解接枝在纳米粒子上的聚合物链的数量分布(polymer number distribution, PND). 了解和控制纳米粒子的PND对于理解纳米粒子自组装行为和设计具有先进功能的新材料至关重要. 通过理论分析, 我们认为PND应为二项式分布函数^[40], 如图11所示. 为了验证这个分布, 我们通过聚乙二醇-*N*-羟基琥珀酰亚胺(PEG-NHS)与氨基官能团的非特异性反应来实现聚乙二醇链与胰蛋白酶分子的接枝实验. 进一步利用分子动力学模拟, 通过引入随机反应模型来重现接枝的动力学过程. 实验和模拟结果都证明了PND应为二项式分布的正确性. 该分布函数易于使用, 无需任何拟合参数或昂贵的仪器分析和表征. 只需要测量聚合物链的转化率, 即可得到PND的输入变量. 模拟结果同时表明, 这个PND在grafting-from的情况下仍然适用. 在以前的实验中观察到的泊松分布可能是由于它们各自系统中的接枝效率较低而造成的. 即使聚合物链长度、结合位点密度和聚合物浓度增加, PND的二项式函数形式仍然适用.

5 聚合物/纳米粒子复合物自组装结构

近年来, 高分子纳米粒子复合材料已成为新型材料领域研究的热点. 相比于传统高分子材料, 高分子纳米粒子复合材料展现出更优越的光学、力学等性能^[41-48].

这类体系中由于组分比较复杂, 往往涉及氢键、静电相互作用等超分子作用力, 同时纳米粒子也会形成各种不同的组装结构. 目前普遍认为在纳米粒子表

图 11 纳米粒子表面接枝配体链的示意图及其数量分布的二项式函数表达式和曲线^[40] (网络版彩图)

Figure 11 The grafted chain number distribution for polymer grafted nanoparticles. Reprinted with permission from American Chemical Society [40] (color online).

面接上与高分子基底化学性质相近或相同的高分子链, 可以很好地改变纳米粒子与高分子基底的相容性^[49]. Leibler等^[50]对平板接枝高分子刷在分子基底中的行为进行了系统研究, 指出尽管高分子刷和基底

高分子链具有相同的化学性质, 由于不同的链长、接枝密度等影响, 高分子刷会和基底高分子链产生“熵”驱动的吸引或排斥力, 称为润湿/去润湿效应. 他们认为, 接枝密度(σ)、接枝链长(N)和基底链长(P)与润湿/去润湿效应的边界为 $\sigma N^{0.5} = (P/N)^{-0.5}$. Archer等^[51]指出, 相对于接枝平板, 接枝高分子纳米粒子因受曲率影响, 其润湿/去润湿效应边界为 $\sigma N^{0.5} = 2$. Kumar等^[49]对稀疏接枝的纳米粒子在聚合物基底中的组装行为进行了研究, 他们发现纳米粒子-纳米粒子亲合作用和接枝链-接枝链排斥作用的竞争关系决定了自组装结构. Rungta等^[52]采用两分散聚合物对纳米粒子表面进行了接枝修饰, 发现在两分散接枝纳米粒子与高分子基底的复合物中, 长接枝链组分与高分子基底链的润湿作用可以提高纳米粒子分散性, 短接枝链组分能很好地屏蔽纳米粒子内核, 从而避免纳米粒子互相靠近, 两方面共同作用大幅提高了接枝纳米粒子在分子基底中的相容性.

图 12 良好分散纳米粒子(WD) (a), 条状聚集体(Str) (b), 连通/片层状自组装结构(C/S) (c1, c2), 虚线方框标记处为二维六方堆积片状结构, 小聚集体结构(SC) (d), 相分离结构(PS) (e), 纳米粒自组装相图(f), 横坐标为 P/N , 纵坐标为 $\sigma N^{0.5}$; (g) 沃罗诺伊体积示意图, 其中隐去了接枝链与熔体链粒子^[53] (网络版彩图)

Figure 12 (a) Color map of the SSL values plotted in the $\sigma N^{0.5}$ space. The color bar values are normalized as $x = (x - x_{\min}) / (x_{\max} - x_{\min})$, where $x_{\min}$ and $x_{\max}$ are the Well dispersed (WD) nanoparticles (a), string-like (Str) clusters (b), connected/sheet (C/S) structure (c1, c2), where dash squares indicates the hexagonally packed sheet structures, small clusters (SC) (d), phase diagram of NP self-assembly structures (f), abscissa is P/N and Y-axis is $\sigma N^{0.5}$; (g) An schematic view of the Voronoi cell volume distribution, where polymer chains are not shown for clarity. Reprinted with permission from the PCCP Owner Societies [53] (color online).

5.1 单分散接枝的纳米粒子在分子基底中的自组装结构

我们对单分散以及两分散接枝的纳米粒子在分子基底中的自组装行为进行了耗散粒子动力学(DPD)模拟研究, 构建了完整的纳米粒子组装形貌相图, 并对不同接枝状态的纳米粒子的组装机理进行了分析. 为了更好地表征自组装结构以及接枝纳米粒子的分布, 我们计算了单分散接枝纳米粒子的沃洛诺伊体积(Voronoi cell volume, VCV) (图12(g))及其分布(VCV distribution, VCVD)对应的L-矩, 给出其偏度、宽度和峰度以及它们的加和(sum of scaled L-moments, SSL)^[53]. 如图13(b)所示, 随着纳米粒子在分子基底中的相容性增高, 纳米粒子的沃洛诺伊体积分布会变得集中, 分布偏度、宽度和峰度均降低. 当纳米粒子与分子基底发生相分离时, 纳米粒子的沃洛诺伊体积趋向二分分布, 此时VCVD的峰度和偏度会偏大. 随着纳米粒子相容性的增高, 纳米粒子逐渐分散, 此时VCVD尾部变小, 最可几体积向体系平均值靠拢. 在纳米粒子聚集程度相对较高的连通/片状(connected/sheet, C/S)与小聚集体(small cluster, SC)体系中, VCVD的峰度接近但有明显偏度与分散度的不同. 当纳米粒子组装体为更加分散的条状聚集体(string, Str)或完全分散(well dispersed, WD)时, 随着纳米粒子在空间中分布均匀性的提高, SSL会进一步减小(图13).

5.2 两分散接枝的纳米粒子在分子基底中的自组装

在此基础上, 我们对两分散接枝纳米粒子的自组装行为进行了研究, 发现在接枝链链长、接枝密度均相同的情况下, 在纳米粒子表面接枝短链会大幅提高纳米粒子的相容性. 在单分散短链接枝体系中, 我们发现随着接枝密度的增大, 纳米粒子一直处于相对聚集的状态(图13(a), $P/N=10$), 同时SSL没有明显变化. 这说明接枝短链对纳米粒子分散性的影响存在一定的局限; 当存在长接枝链时, 随着短接枝链接枝密度的增高, 纳米粒子的相容性一直增加, 短接枝链对提升纳米粒子相容性起到的作用不仅仅是屏蔽作用: 两分散接枝纳米粒子长接枝链组分会受到表面短接枝链的排斥从而与分子基底链体现出更好的润湿作用(图14). 从长接枝链相对纳米粒子的径向分布函数(图14(f, g))中观察到, 对于 $P/N>1$ 的两分散接枝体系, 即使长接枝

图13 (a) 纳米粒子沃洛诺伊体积分布的L-矩加和(SSL)对 $\sigma N^{0.5}$ 作图, SSL为归一化数值^[53]. 图中虚线为纳米粒子相容/不相容界限. (b) 各典型纳米粒子聚集结构的沃洛诺伊体积分布, 黑色虚线为平均体积 (网络版彩图)

Figure 13 (a) Color map of the SSL values plotted in the $\sigma N^{0.5}$ space. The color bar values are normalized as $x=(x-x_{\min})/(x_{\max}-x_{\min})$, where $x_{\min}$ and $x_{\max}$ are the minimum and maximum SSL values, respectively. After normalization, the color bar values are located between 0 and 1. The dashed line describes the immiscible boundary and the marked values are (3.03, 2.03), (4, 2.3) and (5, 2.69). (b) The Voronoi cell volume distributions (VCVDs) of different morphologies. The vertical dashed line indicates the average VCV of each NP in the system, defined by V/n , where V is the total volume of the simulation box and n is the number of NPs in the system. Reprinted with permission from the PCCP Owner Societies [53] (color online)

链链长小于基底链链长而处于非润湿状态, 随着短接枝链接枝密度的增加, 长接枝链在纳米粒子附近的密度降低, 在远离纳米粒子处增高, 纳米粒子最终都会达到分散状态^[53].

6 总结与展望

本文主要介绍了非共价相互作用的量子化学计

图 14 (a, b) 两分散接枝纳米粒子自组装结构^[53]. (a) $\sigma_{\text{long}}=0.1061$, $P/N_{\text{long}}=2$, $\sigma_{\text{short}}=0$, (b) $\sigma_{\text{long}}=0.1061$, $P/N_{\text{long}}=2$, $\sigma_{\text{short}}=0.1061$. (c~e) 两分散体系自组装相图, 颜色为归一化SSL. (c) $\sigma_{\text{long}}=0.0354$, (d) $\sigma_{\text{long}}=0.0707$, (e) $\sigma_{\text{long}}=0.1061$. (f~i) 长接枝链相对纳米粒子的径向分布函数 $g(r)$, (f) $P/N_{\text{long}}=2$, (g) $P/N_{\text{long}}=1.43$, (h) $P/N_{\text{long}}=1$, (i) $P/N_{\text{long}}=0.5$, 图例数字表示短链接枝密度(网络版彩图)

Figure 14 (a, b) The NP self-assembly structures observed in systems with (a) $\sigma_{\text{long}}=0.1061$, $P/N_{\text{long}}=2$, $\sigma_{\text{short}}=0$, (b) $\sigma_{\text{long}}=0.1061$, $P/N_{\text{long}}=2$, $\sigma_{\text{short}}=0.1061$. The aggregation in structure (a) is clearly more apparent than in structure (b); (a) is a C/S structure and (b) is a string structure. (c~e) Color map of the SSL values for bimodal grafted NPs with different σ_{long} values; (c) $\sigma_{\text{long}}=0.0354$, (d) $\sigma_{\text{long}}=0.0707$, (e) $\sigma_{\text{long}}=0.1061$. There are 1, 2 and 3 long chains in each system, respectively. (f~i) The pair correlation function $g(r)$ of long grafted chain monomers with respect to the NP centers in systems with (f) $P/N_{\text{long}}=2$, (g) $P/N_{\text{long}}=1.43$, (h) $P/N_{\text{long}}=1$, (i) $P/N_{\text{long}}=0.5$. The numbers in the legends indicate the grafting densities of the short grafted chains (σ_{short}). Reprinted with permission from the PCCP Owner Societies^[53] (color online).

算、分子模拟中静电长程相互作用的正确处理、接枝聚合物纳米粒子的微观特征以及聚合物/纳米粒子复合物自组装结构的调控等方面的一些研究进展。

为了精确调控超分子自组装基元之间的相互作用, 仍需要协同考虑微观层面上各种非共价键相互作用的竞争与耦合, 需要在自组装构筑基元尺度上认识这些微观非共价键相互作用协同的效果。原则上, 可以通过计算平均力势(potential of mean force)的办法描述自组装基元间各种相互作用在选定的自组装路径上协同的效果。然而由于超分子自组装构筑基元的结构往往非常复杂, 具有明显的非球对称性。此外, 常见的高分子链具有不可忽视的构象熵, 这些因素使得精确计算平均力势非常困难, 甚至不可行。因此, 如何高效且精确地描述不同尺度上自组装基元形成特定自组

装结构的驱动力, 仍是理论模拟研究的一大挑战。

另外, 由于超分子自组装基元的多样性与复杂性, 其自组装过程往往涉及不同亚稳态结构之间的可逆转变。因此, 为了更好地设计自组装构筑基元, 不但需要正确了解其自组装的驱动力, 还要对其自组装结构形成的动力学过程有充分的认识。马尔科夫态模型可以描述选定坐标空间中的亚稳态以及它们之间转变的几率, 因此在认识自组装结构形成的动力学过程中有重要作用。

在未来的研究中, 需要进一步发展描述自组装驱动力的理论模拟方法, 同时需要通盘考虑自组装结构之间的转变动力学, 从而不但从热力学而且从动力学角度更好地认识超分子自组装结构形成及调控规律。

参考文献

- Whitesides GM, Boncheva M. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2002, 99: 4769-4774

- 2 Shen J, Sun J. *Bull Chin Acad Sci*, 2004, 19: 420–424 (in Chinese) [沈家骢, 孙俊奇. 中国科学院院刊, 2004, 19: 420–424]
- 3 Lehn JM. *Supramolecular Chemistry, Concept and Perspectives*. Germany: Wiley VCH, 1995
- 4 Jeffrey GA. *An Introduction to Hydrogen Bonding*. New York: Oxford University Press, 1997
- 5 Tsuzuki S. *Annu Rep Prog Chem Sect C-Phys Chem*, 2012, 108: 69–95
- 6 Hunter CA, Sanders JKM. *J Am Chem Soc*, 1990, 112: 5525–5534
- 7 Winterton RHS. *Contemporary Phys*, 1970, 11: 559–574
- 8 Politzer P, Lane P, Concha MC, Ma Y, Murray JS. *J Mol Model*, 2007, 13: 305–311
- 9 Zahn S, Frank R, Hey-Hawkins E, Kirchner B. *Chem Eur J*, 2011, 17: 6034–6038
- 10 Wang W, Ji B, Zhang Y. *J Phys Chem A*, 2009, 113: 8132–8135
- 11 Moszynski R, Wormer PES, Jeziorski B, van der Avoird A. *J Chem Phys*, 1995, 103: 8058–8074
- 12 Bader RFW. *Chem Rev*, 1991, 91: 893–928
- 13 Reed AE, Weinhold F, Curtiss LA, Pochatko DJ. *J Chem Phys*, 1986, 84: 5687–5705
- 14 Savin A, Silvi B, Colonna F. *Can J Chem*, 1996, 74: 1088–1096
- 15 Huang Z, Sun H, Zhang H, Wang Y, Li F. *J Comput Chem*, 2011, 32: 2055–2063
- 16 Zhou F, Han J, Liu R, Li P, Zhang H. *Comput Theor Chem*, 2014, 1044: 80–86
- 17 Zhou F, Liu R, Li P, Zhang H. *New J Chem*, 2015, 39: 1611–1618
- 18 Vatamanu J, Borodin O, Bedrov D. *J Chem Theor Comput*, 2018, 14: 768–783
- 19 Zhou F, Liu R, Tang J, Li P, Cui Y, Zhang H. *J Mol Model*, 2016, 22: 29
- 20 Lowe BM, Skylaris CK, Green NG, Shibuta Y, Sakata T. *Jpn J Appl Phys*, 2018, 57: 04FM02
- 21 Pan C, Hu Z. *J Chem Theor Comput*, 2014, 10: 534–542
- 22 Hu Z. *Chem Commun*, 2014, 50: 14397–14400
- 23 Pan C, Hu Z. *Sci China Chem*, 2015, 58: 1044–1050
- 24 Yi S, Pan C, Hu L, Hu Z. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 18514–18518
- 25 Hu Z. *J Chem Theor Comput*, 2014, 10: 5254–5264
- 26 Yi SS, Pan C, Hu ZH. *Chin Phys B*, 2015, 24: 120201
- 27 Yi S, Pan C, Hu Z. *J Chem Phys*, 2017, 147: 126101
- 28 Pan C, Yi S, Hu Z. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 4861–4876
- 29 dos Santos AP, Girotto M, Levin Y. *J Chem Phys*, 2016, 144: 144103
- 30 Zhao B, Zhu L. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 4574–4575
- 31 Li D, Sheng X, Zhao B. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 6248–6256
- 32 von Werne T, Patten TE. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 7497–7505
- 33 Chen X, Armes SP. *Adv Mater*, 2003, 15: 1558–1562
- 34 Pyun J, Jia S, Kowalewski T, Patterson GD, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2003, 36: 5094–5104
- 35 Perruchot C, Khan MA, Kamitsi A, Armes SP, von Werne T, Patten TE. *Langmuir*, 2001, 17: 4479–4481
- 36 Akcora P, Liu H, Kumar SK, Moll J, Li Y, Benicewicz BC, Schadler LS, Acehan D, Panagiotopoulos AZ, Pryamitsyn V, Ganesan V, Ilavsky J, Thiagarajan P, Colby RH, Douglas JF. *Nat Mater*, 2009, 8: 354–359
- 37 Xue YH, Quan W, Qu FH, Liu H. *Mol Simul*, 2015, 41: 298–310
- 38 Xue YH, Zhu YL, Quan W, Qu FH, Han C, Fan JT, Liu H. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 15356–15364
- 39 Xing JY, Lu ZY, Liu H, Xue YH. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 20: 2066–2074
- 40 Liu H, Zhao HY, Müller-Plathe F, Qian HJ, Sun ZY, Lu ZY. *Macromolecules*, 2018, 51: 3758–3766
- 41 Akcora P, Kumar SK, Moll J, Lewis S, Schadler LS, Li Y, Benicewicz BC, Sandy A, Narayanan S, Ilavsky J, Thiagarajan P, Colby RH, Douglas JF. *Macromolecules*, 2010, 43: 1003–1010
- 42 Moll JF, Akcora P, Rungta A, Gong S, Colby RH, Benicewicz BC, Kumar SK. *Macromolecules*, 2011, 44: 7473–7477
- 43 Chen Q, Gong S, Moll J, Zhao D, Kumar SK, Colby RH. *ACS Macro Lett*, 2015, 4: 398–402
- 44 Maillard D, Kumar SK, Fragneaud B, Kysar JW, Rungta A, Benicewicz BC, Deng H, Brinson LC, Douglas JF. *Nano Lett*, 2012, 12: 3909–3914
- 45 Papakonstantopoulos GJ, Yoshimoto K, Doxastakis M, Nealey PF, de Pablo JJ. *Phys Rev E*, 2005, 72: 031801

- 46 Papakonstantopoulos GJ, Doxastakis M, Nealey PF, Barrat JL, de Pablo JJ. *Phys Rev E*, 2007, 75: 031803
- 47 Yoshimoto K, Jain TS, Van Workum K, Nealey PF, de Pablo JJ. *Phys Rev Lett*, 2004, 93: 175501
- 48 Li Y, Tao P, Viswanath A, Benicewicz BC, Schadler LS. *Langmuir*, 2013, 29: 1211–1220
- 49 Kumar SK, Jouault N, Benicewicz B, Neely T. *Macromolecules*, 2013, 46: 3199–3214
- 50 Ferreira PG, Ajdari A, Leibler L. *Macromolecules*, 1998, 31: 3994–4003
- 51 Srivastava S, Agarwal P, Archer LA. *Langmuir*, 2012, 28: 6276–6281
- 52 Rungta A, Natarajan B, Neely T, Dukes D, Schadler LS, Benicewicz BC. *Macromolecules*, 2012, 45: 9303–9311
- 53 Shi R, Qian HJ, Lu ZY. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 16524–16532

Interactions between self-assembly building blocks and their theoretical design in supramolecular systems

Hong Liu, Houyu Zhang, Zhonghan Hu, Hujun Qian, Zhongyuan Lu*

State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, Jilin University, Changchun 130012, China

*Corresponding author (email: luzhy@jlu.edu.cn)

Abstract: One of the most important applications in supramolecular systems is to design self-assembly building blocks and fine-tune their interactions in a cooperative way, and then fabricate function materials with unusual electro-optical or self-healing properties. To meet this challenge, it is indispensable to understand different types of non-covalent interactions at a microscopic scale, accurately describe the system with enough knowledge on its free energy, and suitably design self-assembly building blocks. In this article, we review our recent progress on the quantum chemistry calculations of several types of non-covalent interactions, the new theoretical treatment on electrostatic interaction in molecular modeling, the microscopic characteristics of polymer-grafted nanoparticles, and the factors controlling the self-assembly structure in polymer/nanoparticle composites.

Keywords: supramolecular system, interaction, self-assembly structure, polymer-grafted nanoparticle

doi: [10.1360/N032018-00172](https://doi.org/10.1360/N032018-00172)