

Desarrollo de nuevos materiales mediante el ensamblado de nanopartículas

Marek Grzelczak^[1,2]

Resumen: El reciente aumento en la complejidad experimental y el desarrollo teórico en el campo del ensamblado de nanopartículas ha tenido una importante contribución en la mejora sobre el control de la organización de nanoestructuras tanto en sustratos sólidos como en fase líquida, así como en su predicción. En la actualidad, el ensamblado de nanopartículas cambia de rumbo desde la nanofabricación estática, dirigida a la fabricación de nuevos dispositivos en fase sólida, hacia sistemas dinámicos con propiedades más características de la materia viva. Este artículo pretende resumir los últimos avances en ambas áreas, indicando los retos a los que se enfrenta esta línea de investigación en el futuro.

Palabras clave: Auto-organización, Ensamblado, Nanopartículas, Química de materiales, Nanofabricación.

Abstract: Self-assembly of nanoparticles has become increasingly complex on both experimental and theoretical levels. Synthetic methods and the diversity of available building blocks, have contributed to better control and prediction of the spatiotemporal distribution of nanoparticles on solid substrates or in a liquid phase. The innovation perspectives are shifting today from the bottom-up fabrication of solid-state devices for electronics to life-inspired systems with spatiotemporal features. This article discusses two main trends in nanoparticle self-assembly – static and dynamic - with the aim to draw the picture toward future directions.

Keywords: Self-organization, Self-assembly, Nanoparticles, Chemistry of materials, Nanofabrication.

INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas se han desarrollado multitud de materiales a escala nanométrica con diversas propiedades, suscitando un importante interés en áreas como la fotónica, el magnetismo, la catálisis o la medicina.^[1,2] El avance en la optimización de los protocolos de síntesis y los métodos de caracterización han permitido establecer una relación entre las propiedades ópticas, magnéticas e incluso catalíticas de las nanopartículas con la morfología, la estructura cristalina y la composición superficial de las mismas. Aunque el campo dedicado a la fabricación de nanopartículas permanece activo, se ha establecido en paralelo un área de investigación especializada en la organización de las mismas utilizando las herramientas experimentales características de la química física, la química orgánica y la química supramolecular. En la actualidad, se distinguen dos tendencias destacadas dentro de esta línea de investigación. Se está desarrollando una línea de investigación en el contexto de una ciencia aplicada con el objetivo de desarrollar nuevos materiales para su integración en dis-

positivos electrónicos como transistores, celdas solares o sensores.^[3] Por otro lado, se está desarrollando una línea de investigación puramente fundamental con el fin de estudiar las distintas interacciones existentes entre nanopartículas en fase líquida.

Dado que un aumento de entropía conlleva a un mayor desorden del sistema, puede resultar contradictorio que el ensamblado estático de nanopartículas sea un proceso entrópico^[4] puesto que este tipo de organización da lugar a la formación de estructuras cristalinas. La entropía mide el grado de organización de un sistema, y en este caso el sistema está compuesto por nanopartículas y moléculas del disolvente, lo que implica que unas partes del sistema contribuyen en una disminución de la entropía total del sistema, y otras hacen que aumente.^[5,6] Un ejemplo de este fenómeno es el proceso de cristalización coloidal (Figura 1 - izquierda), donde se produce un aumento de la entropía del sistema durante la formación de la fase ordenada (orden visible). Para que el valor de entropía del sistema aumente, el volumen existente entre las nanopartículas debe aumentar también, esto se traduce en una distribución eficiente de las moléculas de disolvente. En otras palabras, el orden al nivel de las nanopartículas (orden visible) se compensa mediante el desorden a nivel molecular.^[7] Este fenómeno explica por qué el tipo de ordenamiento cristalino preferente es el cúbico, en el cual se maximiza el volumen libre de cada nanopartícula. Recientemente D. Frenkel ha publicado un artículo en que estudia el efecto entrópico durante el proceso de ensamblado.^[8]

El ensamblado dinámico es un proceso reversible que tiene lugar mediante la aplicación de un estímulo externo



M. Grzelczak

Donostia International Physics Center (DIPC)
Paseo de Manuel Lardizabal 4
20018 Donostia-San Sebastián
C-e: marek.grzelczak@dipc.org

Recibido: 23/10/2017. Aceptado: 22/12/2017.

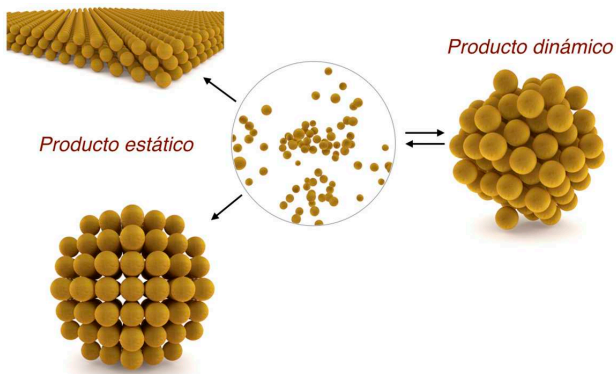


Figura 1. Ensamblado de nanopartículas estático y dinámico. La evaporación del disolvente de la dispersión de nanopartículas conduce a su cristalización en forma de películas o cristales esféricos de forma irreversible. La aplicación de un estímulo externo (aditivos, luz, temperatura) a la dispersión coloidal produce un ensamblado dinámico metaestable, con la capacidad de recuperar el estado inicial mediante la supresión del estímulo externo

como el tipo de disolvente, ciertos aditivos, la temperatura, la luz o el campo magnético. El estado organizado se mantiene mediante un balance entre fuerzas entrópicas y energéticas. En los sistemas dinámicos, la eliminación del estímulo externo dirige el sistema hacia el estado inicial facilitando la dispersión de las nanopartículas.

Ambos procesos de ensamblado, estático y dinámico, se han explorado para nanopartículas de diferente forma y composición, pero en la mayoría de los ejemplos se ha utilizado un solo tipo de nanopartícula, estos sistemas son también llamados unitarios. La complejidad del proceso aumenta mediante la incorporación de otras nanopartículas (sistemas binarios o ternarios), provocando por ejemplo procesos de separación de fase o formación de estructuras amorfas. Las líneas actuales de investigación centradas en el desarrollo de sistemas binarios o ternarios se limitan al estudio de las condiciones experimentales óptimas donde diferentes tipos de nanopartículas se organizan de forma complementaria. La complementariedad de distintos tipos de nanopartículas ofrece múltiples beneficios como por ejemplo la emergencia de nuevas propiedades, frecuentemente no esperadas.^[9]

Este artículo pretende ofrecer una revisión breve de los recientes avances en la organización estática y dinámica de nanopartículas, haciendo énfasis en aquellos ejemplos experimentales cuyos objetivos han sido controlar la formación de estructuras compuestas por más que un tipo de nanopartícula.

ENSAMBLADOS ESTÁTICOS

El método más accesible para la formación de superestructuras es sin duda el ensamblado mediante evaporación del disolvente. Este método tiene su origen en el campo de la cristalización coloidal y se explica mediante el modelo de “esferas rígidas”.^[7] Las esferas (nanopartículas) se repelen a lo largo del proceso de organización, pero mediante la evaporación del disolvente y el consecuente aumento de la concentración tiene lugar la transición de fase de

líquida a cristalina. La analogía entre un cristal coloidal y la red cristalina atómica permite estudiar las nanopartículas como entes análogos a los átomos, facilitando así la proyección de posibles estructuras e incluso predecir la formación de nuevos sistemas binarios. El grupo de investigación coordinado por C. B. Murray ha contribuido en el desarrollo de nuevas estructuras utilizando nanopartículas esféricas de diferentes tamaños y composición, aplicando como método experimental la evaporación de una suspensión coloidal de nanopartículas en hexano sobre la superficie de otro líquido inmiscible como el dietilenglicol.^[10] El producto final es la formación de una película de nanopartículas organizadas en la interfase aire-líquido. El grupo de Murray ha demostrado que para obtener un cristal binario, compuesto por dos subredes cristalinas, es necesario utilizar nanopartículas de diferentes tamaños, por ejemplo, Au (3 nm) y PbSe (6.2 nm). Cabe destacar que solamente estos dos tipos de nanopartículas pueden producir hasta once tipos de redes cristalinas (Figura 2c muestra un tipo). El uso de nanopartículas cuyos diámetros presentan poca diferencia provoca la separación de fases (Figura 2b), donde las nanopartículas más grandes (Au 6.5 nm) forman dominios en la red cristalina de las nanopartículas más pequeñas (PbSe 5.5 nm).^[11] La utilización de nanopartículas cuyos diámetros son similares conduce a la incorporación aleatoria de las nanopartículas

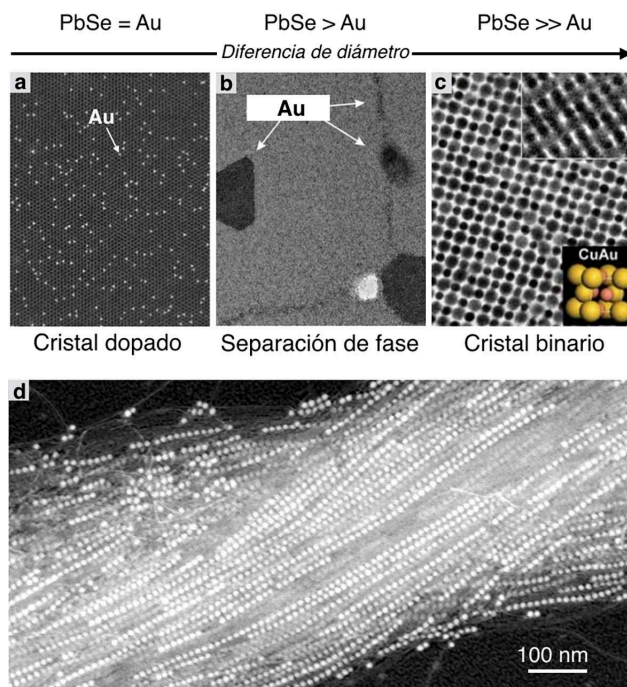


Figura 2. Efecto del tamaño y la geometría de las nanopartículas en la formación de ensamblados binarios mediante la evaporación del disolvente. (a-c) Diversidad de organización estructural obtenida mediante el empleo de nanopartículas de diferentes diámetros. (a) El uso de nanopartículas con diámetros similares permite obtener un cristal dopado donde las nanopartículas que se encuentran en menor concentración actúan como un agente dopante. (b) Una pequeña diferencia entre el valor de los diámetros de las nanopartículas produce separación de fase. (c) Una diferencia superior entre el valor de diámetros de las nanopartículas conduce a la formación de un cristal binario. (d) Ensamblado binario obtenido mediante el uso de nanopartículas de diferentes morfologías: nanohilos y esferas de oro. Durante la evaporación, los nanohilos dirigen la formación de cadenas de nanopartículas esféricas

en baja concentración a la red principal compuesta por el otro tipo en alta concentración (Figura 2a).^[11]

La amplia variedad estructural de películas organizadas obtenidas mediante el control de tamaño de los subcomponentes posibilita su uso en diversas aplicaciones. Por ejemplo, el sistema binario compuesto por nanopartículas magnéticas presenta magnetorresistencia negativa,^[10] lo que permite su utilización en la fabricación de sistemas de almacenamiento de información. Por otro lado, el cristal dopado (Figure 2a) presenta propiedades electrónicas análogas a las de un semiconductor clásico, es decir, elevando la fracción de nanopartículas metálicas hasta el 16 %, la conductividad de la película aumenta en seis ordenes de magnitud,^[11] ofreciendo sin duda un modelo experimental para la fabricación de materiales tipo N o tipo P.

El uso de sistemas binarios permite obtener una gran diversidad estructural, utilizar nanopartículas con una relación de aspecto muy diferente favorece la aparición de un escenario experimental donde un tipo de nanopartículas (relación de aspecto elevada) determina la distribución espacial de las nanopartículas con relación de aspecto menor. Se ha demostrado que nanohilos de oro de longitud superior a 2 micras y 1 nm de diámetro pueden dirigir la orientación de nanopartículas esféricas de 10 nm de diámetro durante la evaporación del disolvente (hexano).^[12] En la estructura binaria organizada (Figura 2d), los nanohilos de oro determinaron la distancia entre las nanopartículas esféricas, afectando esta distancia en las propiedades ópticas de la película.

A pesar de que los ensamblados de nanopartículas en forma de película ofrecen una rápida implementación en dispositivos, estos tipos de organizaciones presentan limitaciones para su aplicación en disolución. No obstante, durante los últimos años se ha aumentado la variedad de ensamblados de tipo estático en forma de estructuras tridimensionales, con la posibilidad de procesado en fase líquida. El método más conveniente para formar microcristales en fase líquida se basa en emulsiones tipo aceite/agua. El grupo de M. Dijkstra ha logrado producir estructuras esféricas con un diámetro de 5 micras compuestas por nanopartículas de óxido de hierro de 6 nm, utilizando la emulsión como un espacio confinado (Figura 3).^[13] La relevancia de este trabajo se basa en la importancia del efecto entrópico durante la formación de estructuras con la simetría icosaédrica, una propiedad poco común para el empaquetamiento de nanopartículas esféricas. Además, se ha demostrado mediante estudios de simulación que el efecto entrópico y no la naturaleza de las atracciones entre nanopartículas (*e.g.* van der Waals) ofrece una herramienta para la formación de estructuras cristalinas de alta simetría en dimensiones micrométricas.

Basándose también en emulsiones, el grupo liderado por T. Kraus,^[14] ha logrado sintetizar sistemas binarios para la formación de agregados esféricos compuestos por dos tipos de nanopartículas de oro (4 y 8 nm de diámetro). Han observado que la organización de nanopartículas dentro del ensamblado depende de la presión externa aplicada durante la evaporación de la emulsión estabilizada por un surfactante polimérico. A presiones bajas (100 kPa), las na-

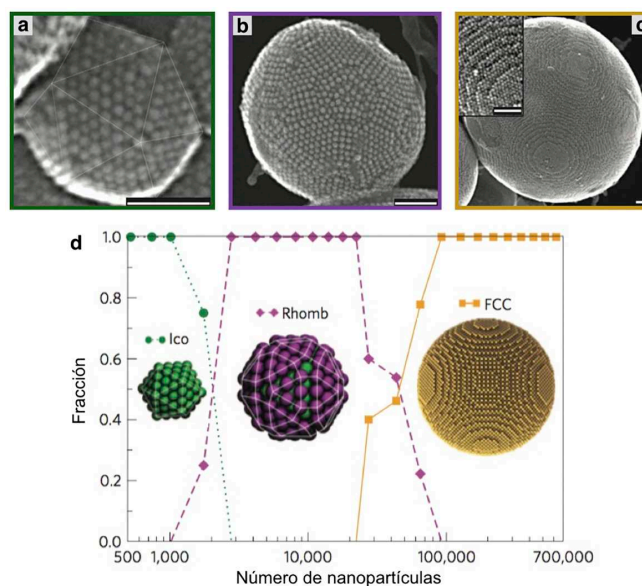


Figura 3. Ensamblado dirigido por efecto entrópico de nanopartículas de CoFe (6 nm) en una emulsión mediante la evaporación del disolvente. A medida que aumenta el número de nanopartículas en el agregado puede observarse la transición estructural que se produce: (a) icosaedro, (b) romboicuboctaedro, (c) estructura en el sistema cristalino cúbico (FCC). (d) Influencia del tamaño del agregado en la estructura del mismo. La aparición de una estructura con mayor simetría (FCC) confirma la importancia del efecto entrópico durante el proceso de ensamblado

nanopartículas forman estructuras asimétricas (tipo “Janus”, Figura 4a), mientras que presiones más altas (300 kPa) conducen a estructuras tipo núcleo-corteza (Figura 4b). Aplicando una presión superior a 1000 kPa, se forman cristales binarios, donde se maximiza la distribución de los dos tamaños de nanopartículas (Figura 4c). El efecto de la presión sobre la estructura final, se ha explicado mediante la aglomeración de forma secuencial de las nanopartículas dentro de la emulsión. A presiones más altas, las nanopartículas exhiben estabilidad coloidal prolongada dentro de la emulsión. Sin embargo, a presiones más bajas, la precipitación de las nanopartículas más grandes tiene lugar antes, provocando la separación de fase.

Aunque la cristalización de nanopartículas dentro de un espacio confinado abre la puerta a nuevos materiales, el

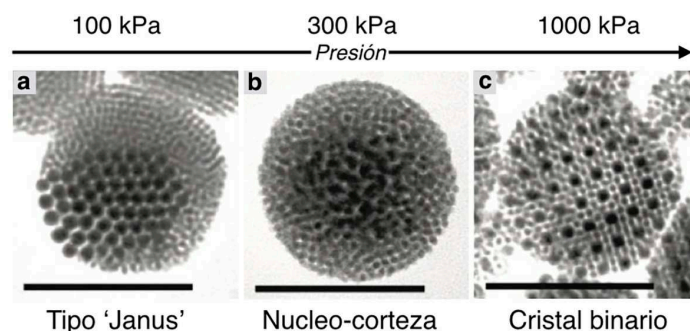


Figura 4. La modulación de la presión externa permite controlar la formación de sistemas binarios en emulsiones. Con el aumento de la presión externa, se prolonga la estabilidad coloidal de las nanopartículas de oro facilitando la formación de diferentes estructuras tales como agregados tipo “Janus” (a), estructura tipo núcleo-corteza (b) o cristales binarios (c).

mayor desafío es sin duda el control sobre la maximización del empaquetamiento de las nanopartículas donde el efecto termodinámico resulta crucial.

ENSAMBLADOS DINÁMICOS

Tal y como se ha mencionado en la introducción del presente artículo, la organización dinámica es un proceso reversible durante el cual el balance entre las fuerzas de repulsión y de atracción entre nanopartículas se modula mediante un estímulo externo. En general, la elección del estímulo externo depende del sistema molecular utilizado para estabilizar las nanopartículas. Por tanto, el desarrollo de este tipo de organización depende de la capacidad de adaptar el comportamiento de los sistemas moleculares (química supramolecular) a la química coloidal. En la práctica, se debe aplicar un “pensamiento molecular” para diseñar y ejecutar un nano-sistema dinámico. Los últimos avances demuestran que la organización dinámica de nanopartículas se ha beneficiado de los conocimientos de la química de polímeros. El grupo de E. Kumacheva ha contribuido en el campo mediante numerosos ejemplos dedicados a la organización de nanovarillas de oro estabilizadas con poliestireno, tratando así las nanopartículas de forma análoga a un monómero polimérico.^[15] La adición de agua a la disolución de nanopartículas en dimetilformamida (DMF) produce la formación de cadenas mediante fuerzas hidrofóbicas (Figura 5a). Las nanopartículas vuelven al estado inicial al desplazar la composición de la mezcla hacia el disolvente orgánico. Curiosamente, la base teórica para explicar la formación de cadenas (“polímero plasmónico”) deriva de las leyes de la polimerización molecular.^[16] El modelo propuesto permite predecir el número de nanopartículas que forma parte de la cadena durante el tiempo de la organización. El mismo modelo experimental se ha utilizado para fabricar “copolímeros plasmónicos” utilizando una mezcla de nanovarillas de oro de diferentes longitudes, produciendo el copolímero en bloque (Figura 5b).^[17]

Con el objetivo de formar cadenas estables con el paso del tiempo se ha aplicado otro concepto perteneciente a la química de polímeros –*terminación de cadena (chain stopper)*–, que permite un control sobre la longitud final del polímero plasmónico.^[18] Este sistema está compuesto por óxido de hierro y oro (partícula tipo Janus), funcionalizado con poliestireno exclusivamente en la región de oro (Figura 5c). De este modo la partícula híbrida frena la formación de cadenas una vez incorporadas en el extremo. Modificando la concentración de nanopartículas es posible controlar la longitud de la cadena del polímero plasmónico.

Además de formar ensamblados mediante el cambio de composición del disolvente, se pueden dividir los mismos de forma controlada. Se ha demostrado que es posible dividir agregados binarios compuestos por nanopartículas de oro de 40 y 10 nm de diámetro encapsuladas en el interior de micelas poliméricas en micelas de tamaño inferior, repartiéndose las nanopartículas de forma equitativa entre

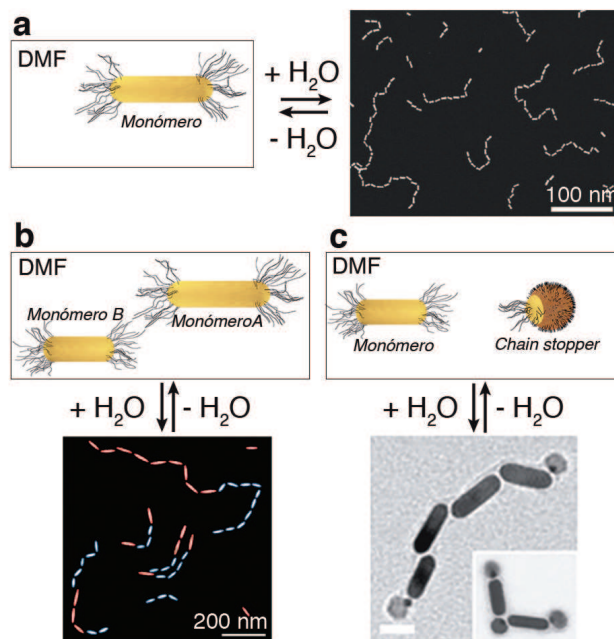


Figura 5. Ensamblado dinámico de nanovarillas inducido por el cambio de mezcla de disolventes. (a) Formación de cadenas de nanovarillas de oro, también denominado polímero plasmónico. (b) Formación de cadenas análogas a un copolímero en bloque. (c) Incorporación de un detenedor de cadena coloidal para inhibir la formación de cadenas de forma controlada

éstas.^[19] El proceso de división ha sido controlado mediante la adición de dioxano en la mezcla de agregados binarios encapsulados en las micelas poliméricas (Figura 6). Según el mecanismo propuesto, el dioxano disminuye la energía superficial de las micelas poliméricas, facilitando el aumento espontáneo de la superficie. Este cambio se manifiesta en el cambio de diámetro de las micelas, produciendo agregados más pequeños.

El control sobre el proceso de organización de los ejemplos anteriores requiere la intervención directa sobre la mezcla mediante la adición de otro disolvente, cambiando las condiciones experimentales y afectando a la reproducibilidad del ensamblado. El uso de otros estímulos externos, como por ejemplo la temperatura, el campo magnético o la

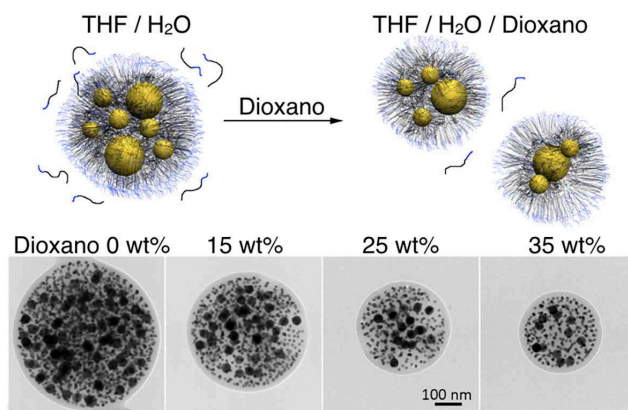


Figura 6. División espontánea de ensamblados binarios mediante el cambio de composición del disolvente

luz, ofrecen un control menos invasivo, que no interfiere o modifica las condiciones iniciales de la mezcla. Debido a su fácil implementación, la temperatura es el estímulo utilizado de forma más habitual en la organización de nanopartículas, siendo el ADN el sistema molecular más adecuado para este estímulo. Las moléculas de ADN inmovilizadas en la superficie de nanopartículas de oro manifiestan una transición repentina de temperatura de fusión (T_m). Las nanopartículas permanecen estables en condiciones de temperatura superiores a T_m , mientras que a temperaturas inferiores, las nanopartículas precipitan mediante la formación de puentes de hidrógeno. Se ha demostrado que un enfriamiento más lento conduce a la cristalización de nanopartículas con una configuración de mínima energía (sistema cristalino cúbico).^[20]

El grupo de C. Mirkin ha dedicado los últimos 20 años al estudio sistemático de la organización de nanopartículas de diferentes tamaños y formas, llegando a la conclusión de que en un sistema binario el desorden interno en un ensamblado se ve incrementado a medida que aumenta la diferencia entre el tamaño de los subcomponentes. La posibilidad de modular experimentalmente la longitud de las cadenas de ADN puede compensar la aparición de defectos durante el proceso de ensamblado. Por ejemplo, el uso de cadenas largas y flexibles permite aumentar el espacio entre las nanopartículas, favoreciendo una mayor acomodación de diferentes formas y tamaños.^[21] Es importante destacar que este efecto se debe exclusivamente a la longitud de cadena y no el número de bases que unen las nanopartículas. La Figura 7a muestra como un aumento de la longitud de la cadena afecta a la distribución interna de las nanopartículas con forma cúbica y de disco, lo que a su vez define la dimensionalidad del cristal. El grupo de Mirkin ha conseguido diseñar un diagrama de fase en el que se definen

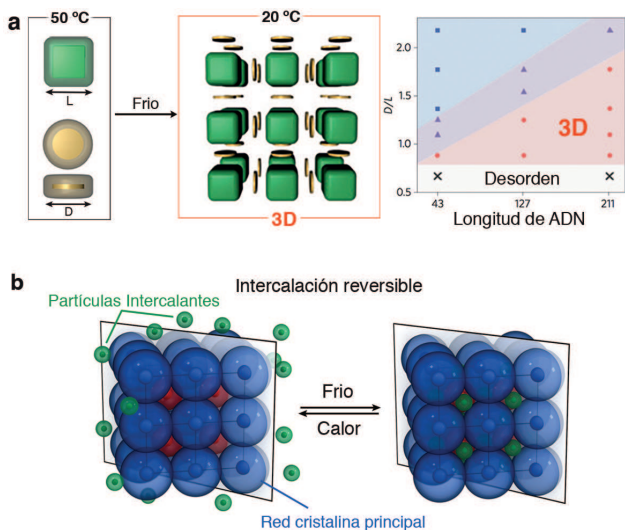


Figura 7. Organización reversible de nanopartículas mediante ADN. (a) El enfriamiento de la mezcla binaria compuesta por cubos y discos conduce a la formación de un cristal binario. La estructura cristalina se controla mediante la longitud del ADN intercalarte. (b) El cambio de temperatura permite intercalar nanopartículas en una red cristalina de forma reversible

los límites experimentales (longitud de cadena de ADN y relación de tamaños) requeridos para la formación de sistemas ordenadas.

Dado que el ADN permite obtener un gran espacio entre las nanopartículas, se pueden intercalar nanoobjetos de forma dinámica mediante el cambio de temperatura.^[22] El mismo grupo ha demostrado que las nanopartículas intercalantes de menor tamaño y T_m inferior difunden hacia el interior de un cristal “madre” compuesto por nanopartículas más grandes y T_m superior (Figura 7b). Las nanopartículas pequeñas ocupan los espacios vacantes formando otra red cristalina. Su desintegración se obtiene mediante el aumento de la temperatura. La intercalación reversible es sin duda un gran avance en el área de los sistemas dinámicos permitiendo el uso de espacios confinados con el fin de ejecutar procesos químicos en el interior de los mismos.

El grupo de R. Klajn ha llevado esta posibilidad hacia el siguiente nivel, demostrando que el espacio confinado entre nanopartículas puede acelerar la cinética y estereoselectividad de reacciones como la hidrólisis de acetal y la dimerización del antraceno.^[23] El grupo ha utilizado la luz como estímulo externo para la organización de nanopartículas de oro (5 nm) estabilizadas con una molécula fotosensible (azobenceno) en cristales de 5 micras (Figura 8). El espacio confinado entre las nanopartículas organizadas facilita la retención de compuestos, aumentando la posibilidad de reacción de los mismos (Figura 8). Una vez finalizada la reacción, el cristal se desintegra mediante el uso de luz visible o temperatura. La alternancia de distintas longitudes de onda posibilita la reversibilidad del proceso. Este tipo de sistema permite mejorar la eficiencia de las reacciones químicas que tienen lugar en el espacio confinado mediante un aumento de la velocidad de la reacción.

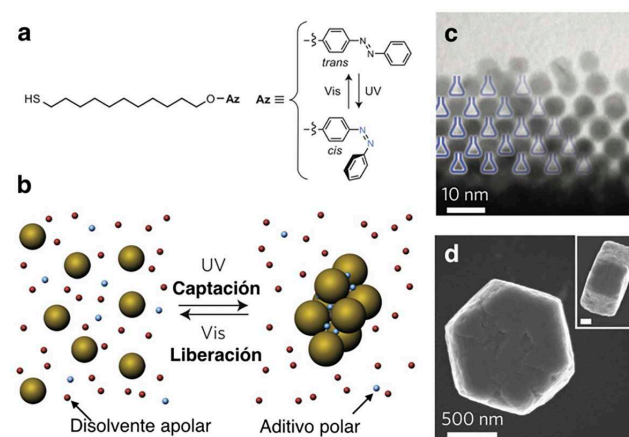


Figura 8. Formación de supracristales compuestos por nanopartículas de oro como plataformas para su uso en catálisis. (a) Estructura química del agente estabilizante dinámico (azobenceno) y su cambio estructural reversible (*trans-cis*) en presencia de luz a diferentes longitudes de onda. (b) Representación del proceso reversible de ensamblado de nanopartículas y captación de moléculas en las cavidades mediante luz ultravioleta, y desintegración del ensamblado en presencia de luz visible. (c) El espacio entre las nanopartículas se asemeja a un “nano-matraz” que facilita las reacciones químicas. (d) Imagen de microscopía electrónica de barrido que muestra un ensamblado compuesto por multitud de nanopartículas de oro

CONCLUSIONES

La capacidad sobre la organización de los nanomateriales es un campo emergente debido a la aparición de nuevas propiedades y futuras aplicaciones, permitiendo a su vez el avance de la química de materiales. Los modelos basados en sistemas moleculares o atómicos dictan los pasos para el progreso y desarrollo de la organización de nanomateriales.^[24]

Los recientes avances en la formación de ensamblados estáticos se dirigen hacia la integración de nuevos materiales organizados en dispositivos en fase sólida como transistores, celdas solares, sensores o diodos.^[25] El mayor desafío es sin duda la obtención de estructuras organizadas en un rango superior al centímetro cuadrado. Para alcanzar con éxito este objetivo es necesario optimizar las condiciones experimentales durante la organización de los nanomateriales.

Por otro lado, los sistemas dinámicos permiten el desarrollo de nuevos materiales inteligentes, capaces de reconfigurar su organización mediante la aplicación de un estímulo externo, dando lugar a un marco experimental idóneo para el estudio de conceptos fundamentales en sistemas fuera de equilibrio.^[26] El ensamblado dinámico puede implementarse para el desarrollo de diversas aplicaciones puesto que ofrece sistemas con propiedades oscilatorias inducidas por estímulos externos como la temperatura, el sonido, la luz, o la presencia de biomoléculas, que permiten activar o desactivar una función como el reconocimiento molecular, la catálisis, la motilidad e incluso la cognición.^[27] La gran ventaja del ensamblado dinámico es la posibilidad de almacenamiento de información mediante la programación previa de sus subcomponentes.^[28] La información puede ser codificada en cada partícula durante el proceso de fabricación, definiendo no solo la morfología del ensamblado, también sus propiedades y funciones. El futuro desarrollo de los sistemas dinámicos se dirige hacia la obtención de características intrínsecas a los sistemas vivos^[29] en forma de estructuras organizadas, como por ejemplo, la capacidad de autocuración o incluso la replicación.^[30]

AGRADECIMIENTOS

El autor del presente artículo agradece la tarea realizada por los colaboradores que han contribuido en el desarrollo de este trabajo: Ana Sánchez-Iglesias y Luis M. Liz-Marzán. También agradece el soporte recibido, en forma proyectos, por parte del Ministerio de Economía y Competitividad del Gobierno de España (MAT2013-46101-R, MAT2013-49375-EXP) y la Fundación Ikerbasque.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Grzelczak, J. Vermant, E. M. Furst and L. M. Liz-Marzán, *ACS Nano*, **2010**, *4*, 3591-3605.
- [2] Z. Nie, A. Petukhova and E. Kumacheva, *Nat. Nanotechnol.*, **2010**, *5*, 15-25.
- [3] D. V. Talapin, J.-S. Lee, M. V. Kovalenko and E. V. Shevchenko, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 389-458.
- [4] M. D. Eldridge, P. A. Madden and D. Frenkel, *Nature*, **1993**, *365*, 35-37.
- [5] G. van Anders, D. Klotsa, N. K. Ahmed, M. Engel and S. C. Glotzer, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2014**, *111*, E4812-E4821.
- [6] B. A. Grzybowski, K. Fitzner, J. Paczesny and S. Granick, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, *46*, 5647-5678.
- [7] M. A. Boles, M. Engel and D. V. Talapin, *Chem Rev.*, **2016**, *116*, 11220-11289.
- [8] D. Frenkel, *Nat Mater*, **2015**, *14*, 9-12.
- [9] C. Yan and T. Wang, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, *46*, 1483-1509.
- [10] A. Dong, J. Chen, P. M. Vora, J. M. Kikkawa and C. B. Murray, *Nature*, **2010**, *466*, 474-477.
- [11] M. Cargnello, A. C. Johnston-Peck, B. T. Diroll, E. Wong, B. Datta, D. Damodhar, V. V. T. Doan-Nguyen, A. A. Herzing, C. R. Kagan and C. B. Murray, *Nature*, **2015**, *524*, 450-453.
- [12] A. Sánchez-Iglesias, M. Grzelczak, J. Pérez-Juste and L. M. Liz-Marzán, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 9985-9989.
- [13] B. de Nijs, S. Dussi, F. Smalenburg, J. D. Meeldijk, D. J. Groenendijk, L. Fillion, A. Imhof, A. van Blaaderen and M. Dijkstra, *Nat Mater*, **2014**, *14*, 56-60.
- [14] T. Kister, M. Mravlak, T. Schilling and T. Kraus, *Nanoscale*, **2016**, *8*, 13377-13384.
- [15] Z. Nie, D. Fava, E. Kumacheva, S. Zou, G. C. Walker and M. Rubinstein, *Nat Mater*, **2007**, *6*, 609-614.
- [16] K. Liu, Z. Nie, N. Zhao, W. Li, M. Rubinstein and E. Kumacheva, *Science*, **2010**, *329*, 197-200.
- [17] K. Liu, A. Lukach, K. Sugikawa, S. Chung, J. Vickery, H. Thérien-Aubin, B. Yang, M. Rubinstein and E. Kumacheva, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 2648-2653.
- [18] A. Klinkova, H. Thérien-Aubin, R. M. Choueiri, M. Rubinstein and E. Kumacheva, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2013**, *110*, 18775-18779.
- [19] M. Grzelczak, A. Sánchez-Iglesias and L. M. Liz-Marzán, *Soft Matter*, **2013**, *9*, 9094-9098.
- [20] E. Auyeung, T. I. N. G. Li, A. J. Senesi, A. L. Schmucker, B. C. Pals, M. O. de la Cruz and C. A. Mirkin, *Nature*, **2014**, *505*, 73-77.
- [21] M. N. O'Brien, M. R. Jones, B. Lee and C. A. Mirkin, *Nat Mater*, **2015**, *14*, 833-839.
- [22] R. J. Macfarlane, M. R. Jones, B. Lee, E. Auyeung and C. A. Mirkin, *Science*, **2013**, *341*, 1222-1225.
- [23] H. Zhao, S. Sen, T. Udayabhaskararao, M. Sawczyk, K. Kučanda, D. Manna, P. K. Kundu, J.-W. Lee, P. Král and R. Klajn, *Nature Nanotechnol.*, **2016**, *11*, 82-88.
- [24] A. Guerrero-Martínez, M. Grzelczak and L. M. Liz-Marzán, *ACS Nano*, **2012**, *6*, 3655-3662.
- [25] F. Qiao, X. Wang, Q. Wang, G. He and Y. Xie, *Nanoscale*, **2017**, *9*, 8066-8079.
- [26] S. Mann, *Nat Mater*, **2009**, *8*, 781-792.
- [27] B. A. Grzybowski and W. T. S. Huck, *Nat Nanotechnol.*, **2016**, *11*, 585-592.
- [28] L. Cademartiri and K. J. M. Bishop, *Nat Mater*, **2015**, *14*, 2-9.
- [29] R. Merindol and A. Walther, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, *46*, 5588-5619.
- [30] Z. Zeravcic and M. P. Brenner, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2014**, *111*, 1748-1753.