

[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201711081

www.whxb.pku.edu.cn

金纳米箭的可控生长及其复杂超晶体的自组装

刘鸣华

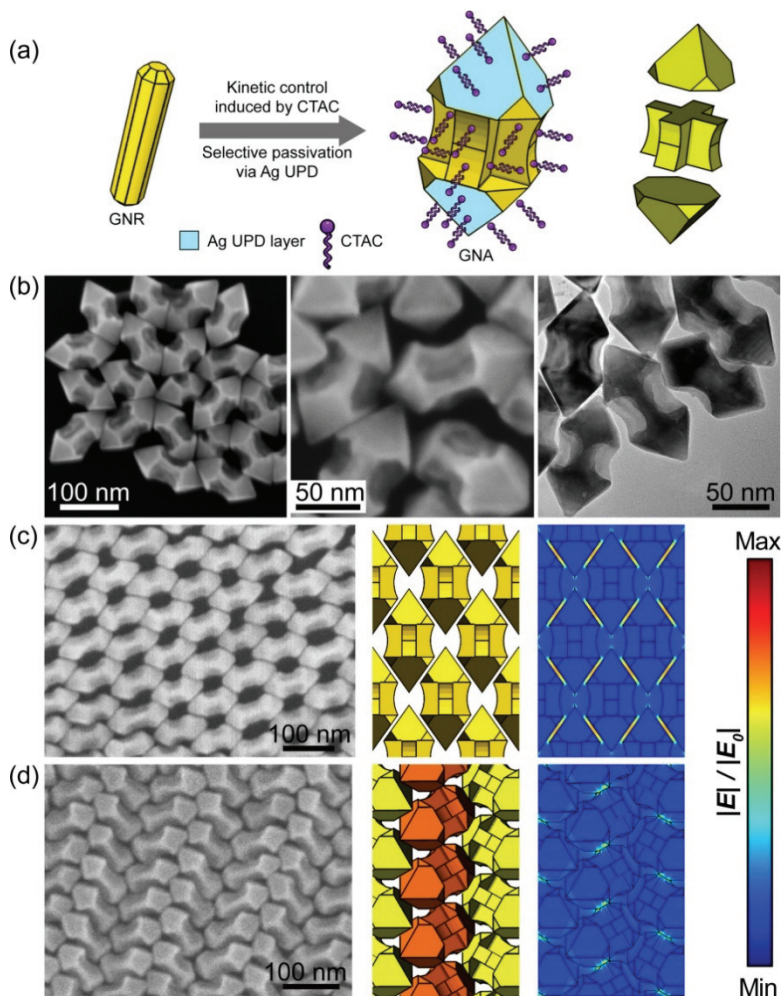
国家纳米科学中心, 北京 100190

Controllable Growth of Exotic Gold Nanoarrows and Their Self-Assembly into Elaborate Supercrystals

LIU Minghua

National Center for Nanoscience and Nanotechnology, Beijing 100190, P. R. China.

Email: liuminghua@nanoctr.cn; liumh@iccas.ac.cn



(a) GNA 的合成机理示意图; (b) GNA 的 SEM 和 TEM 表征;
(c)疏松堆积和(d)紧密互锁的 GNA 单层组装体的 SEM 表征、结构模型和电磁场分布模拟。

将胶体纳米晶组装为复杂有序的超结构不仅是自下而上制备具有独特结构和性能的新材料或功能器件的重要策略之一,而且有助于人们对于原子晶体、胶体晶体以及生物自组装体系的深入探究和了解^{1,2}。在构筑有序超结构的过程中,纳米粒子的几何形貌发挥着极为重要的作用。相对于球形纳米粒子形成的简单组装结构,非球形的各向异性纳米粒子能够形成具有更加复杂结构的超晶体^{3,4}。其中,凸形结构纳米粒子的自组装已经得到广泛的实验研究和计算模拟^{5,6}。但目前凹形结构各向异性纳米粒子的可控制备和大尺度有序组装仍鲜有报道。因此,发展具有特定凹形结构的纳米粒子的可控合成方法并进一步将其组装为复杂有序且结构可调的超晶体仍然是纳米粒子合成与组装领域的一大挑战。

最近,北京大学化学与分子工程学院齐利民教授课题组通过动力学控制生长和选择性表面包覆相结合的策略,利用金纳米棒的二次生长成功合成出具有特殊凹形结构的箭头状金纳米粒子。这种新颖的金纳米箭(gold nanoarrow, GNA)是由两个金字塔型的端部和一个由十字交叉薄片构成的中轴所组成,表现出独特的互锁能力。这种奇特金纳米结构的形成是由溶液中的过量银离子和表面活性剂十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)的共同作用所导致的。银离子的欠电位沉积有助于获得暴露(111)晶面的金字塔形尖端,而CTAC的存在则有助于实现具有特殊凹形结构的中轴的动力学控制生长。复杂的八面体尖端和独特的凹形结构使GNA同时具有疏松堆积和紧密互锁的能力,进而在熵驱动和形貌引导的协同作用下,通过简单的溶剂挥发就能够在目标基底上自组装成为形态复杂多样、堆积结构可调的二维和三维GNA超晶

体。电磁场模拟结果显示,GNA组装得到的等离子超晶体具有结构依赖的电磁场增强性质,且表现出独特的纳米尺度的电场分布图案和偏振依赖的光学性质,在光学传感和超材料等重要领域具有潜在的应用价值。该工作揭示了凹形结构纳米基元在形貌依赖的自组装过程中所发挥的突出作用。该研究不仅为复杂形貌无机纳米粒子及其超晶体的可控制备提供了新的思路,而且为发展具有新颖组装结构和新奇光学性质的等离子超材料提供了可能。该研究工作近期已在 *Science Advances* 上正式发表⁷。北京大学物理学院方哲宇教授课题组作为合作方承担了该研究中电磁场模拟方面的工作。

References

- (1) Boles, M. A.; Engel, M.; Talapin, D. V. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 11220. doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00196
- (2) Zeng, C.; Kirschbaum, K.; Lambright, K. J.; Jin, R. *Science* **2016**, *354*, 1580. doi: 10.1126/science.aak9750
- (3) Wang, T.; Zhuang, J.; Lynch, J.; Chen, O.; Wang, Z.; LaMontagne, D.; Wu, H.; Wang, Z.; Cao, Y. C. *Science* **2012**, *338*, 358. doi: 10.1126/science.1224221
- (4) Henzie, J.; Grünwald, M.; Widmer-Cooper, A.; Geissler, P. L.; Yang, P. *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 131. doi: 10.1038/NMAT3178
- (5) Damasceno, P. F.; Engel, M.; Glotzer, S. C. *Science* **2012**, *337*, 453. doi: 10.1126/science.1220869
- (6) Gong, J.; Newman, R. S.; Engel, M.; Zhao, M.; Bian, F.; Glotzer, S. C.; Tang, Z. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14038. doi: 10.1038/ncomms14038
- (7) Wang, Q.; Wang, Z.; Li, Z.; Xiao, J.; Shan, H.; Fang, Z.; Qi, L. *Sci. Adv.* **2017**, *3*, e1701183. doi: 10.1126/sciadv.1701183