

文章编号:1007-2780(2020)07-0662-13

熵驱动无机纳米棒液晶态自组装

刘晓多, 谢 勇*

(北京航空航天大学 物理学院, 北京 102206)

摘要:针对有机液晶材料在实际应用中存在热稳定性不足和温度区间较窄等问题,结合快速发展的纳米材料合成及组装技术,发挥无机纳米材料富电子、高热稳定的特点,发展新型无机液晶态材料是目前一个热点研究领域。本文从归纳液晶态组装所蕴含的相变规律及调控机理出发,包括 Onsager 硬棒理论、DLVO 理论、胶体系统中的熵作用(如排空吸引和位阻排斥),系统地综述了近年来以熵为主要驱动力的无机液晶态组装的研究进展。进而,以理想的组装单元之一——金纳米棒为例,深入讨论了组装方法、颗粒间相互作用对调控组装结构的影响规律,并例举了所得组装体在光电子器件中的潜在应用。最后,通过总结组装技术用以制备无机液晶态材料仍存在的问题,给出可能的解决方案并对未来的发展方向进行了展望。

关键词:熵作用; 金纳米棒; 自组装; 无机液晶材料

中图分类号:O62 **文献标识码:**A **doi:**10.37188/YJYXS20203507.0662

Entropy-driven liquid crystalline self-assembly of inorganic nanorods

LIU Xiao-duo, XIE Yong*

(School of Physics, Beihang University, Beijing 102206, China)

Abstract: Owing to the existing issues of poor thermal stability and narrow temperature interval in applications of organic liquid crystal materials, developing novel inorganic liquid crystal is an alternative strategy due to the virtues of electron-rich characteristics and high thermal stability of the well-developed inorganic nanomaterials. Starting from the summarization of the phase transition rules and the regulation mechanisms of liquid crystalline self-assembly, including Onsager theory, DLVO theory, and entropy effects on depletion attraction and steric repulsion, this review demonstrates recent progress in entropy-driven liquid crystalline self-assembly of the inorganic nanomaterials. Taking the ideal building block of gold nanorods as an example, the regulations of the advanced self-assembly methods and the interactions between the nanorods on the diverse assembly structures are discussed, and their potential applications in optoelectronic devices are illustrated. Finally, future developments are prospected aiming at the problems in preparing inorganic liquid crystal materials using the self-assembly technology.

Key words: entropy effect; gold nanorods; self-assembly; inorganic liquid crystal materials

收稿日期:2020-04-04; 修订日期:2020-05-10.

基金项目:国家自然科学基金(No.11774018);北京市自然科学基金(No.2202026);中央高校基本科研业务费专项资金

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.11774018); Beijing Natural Science Foundation (No. 2202026); Fundamental Research Funds for the Central Universities

* 通信联系人, E-mail: xiey@buaa.edu.cn

1 引言

21世纪是信息化时代,信息显示技术作为其中重要的一环,在人类知识的获取和生活质量的改善方面扮演着重要的角色。信息显示依靠显示器来实现,因此开发优质显示器是迫切需要的。液晶显示器(LCD)由于体积小、能耗低、无辐射、画面柔和、清晰度高等优点,在我们的生产生活中扮演着不可或缺的角色^[1]。目前,LCD在新型数字显示器应用领域中仍居主流地位,约占市场份额的70%。LCD的像素主要取决于悬浮在两个透明电极间的液晶分子层,一般采用向列相液晶为组成单元,它的分子形状为细长棒形,在电场作用下液晶分子会按规则产生90°旋转,导致透光度的差别,如此在电源的开/关状态下产生明/暗的区别,依此原理控制每个像素,便可构成所需图像^[2]。目前,常用于液晶分子层的材料主要为有机材料,它的分子间作用力比固体弱,容易呈现各种相态,微小的外部能量如电场、磁场、热能等就能实现各分子状态间的转变,从而引起材料光、电、磁等物理性质的变化。但有机材料的耐热性相对较差,一般液晶显示器在长时间使用后会出現画面模糊、色彩丢失等不利现象。为了解决这一问题,科研人员开始发展具有高热稳定的无机液晶材料^[3]。

相对于有机液晶材料,无机液晶材料发展缓慢且十分稀有。无机材料具有特殊的光、电、磁等性质,可以弥补很多有机液晶在应用领域上的空白,因此亟需开展相关领域的研究^[4]。近十年来,随着形状各异无机纳米粒子合成技术的飞速发展,纳米材料的制备成本随之降低,同时,材料的性质也变得更加稳定^[5]。人们已经在多种无机分散体系中发现了溶致液晶相行为。早在1970年,Freiser首次在具有各向异性的分子体系预测了双轴向列相液晶的存在^[6]。后来,Alben和Straley等人通过理论分析发现,当胶体颗粒的形状处于棒状和板状之间时,分散的胶体溶液体系可能会出现液晶的双光轴现象^[7-8]。Vroege团队在实验上验证了这一理论预测,他们在板状的针铁矿(α -FeOOH)颗粒的胶体溶液中发现了具有双光轴的向列相和近晶相液晶态^[9]。荷兰乌得勒支大学的Lekkerkerker等人首次在勃姆石

(AlOOH)纳米棒的分散液中观察到了两种取向的向列相液晶态及三相共存态^[10]。近年来,利用先进的材料加工技术,发展出全新的信息功能材料及器件可应用于更多的领域,比如光通信、光信息处理等方面^[11]。IBM研究中心的Chaudhari等人利用类金刚石碳制备了非晶无机物薄膜,研发出了一款具有高可靠性的显示器并应用于笔记本和台式电脑^[12]。

自组装作为纳米科技一个重要的核心理论和技术,是从分子及以上层次构建新物质的必经之路,是新功能设计和调控的有效手段,满足现代信息、材料、生命等科学技术发展的众多需求^[13]。按照分子组装的理念自下而上的设计并构建复杂、多级的微/纳米结构单元,研究由此而产生的新颖的无机液晶态行为和相应的光电子学性质,并探索自有序成因以及微结构和性能之间的内在联系,这些都为进一步实现应用提供了必要的科学依据和参考^[14]。如《科学》杂志所报道,揭示自组装过程的本质和规律,发展全新的、突破现有技术局限的可控自组装体系,以建立调控生命过程的方法和技术、创造功能集成的新材料和信息处理系统,是人类认识和改造自然,在世界范围内所面临的最重大的科学问题之一^[15]。

本文主要介绍了熵驱动的胶体颗粒间相互作用对实现有序自组装超结构的调控规律,综述了各种无机纳米材料液晶态组装方面的研究进展,然后以高度稳定并具有形状、尺寸依赖等离激元性质的金纳米棒为例,深入地说明了熵驱动相互作用对金棒液晶态组装结构的调控影响,最后针对当前纳米颗粒自组装领域存在的问题,我们提出了几点可能的解决方法并对未来的发展方向进行了展望。棒状颗粒体系从分散的无序状态到有序的液晶态,属于一个熵增过程,同时伴随着丰富的亚稳态自组装构型。通过深入探索熵力是如何驱使胶体颗粒出现液晶态的自组装,并揭示其中的作用机制,可以为自下而上的设计并制备无机液晶态材料提供有效的科学指导。同时,研究这些新颖的无机液晶行为、自组装胶体亚稳态以及对应的光电子学性质,可为开发适用于工程应用前沿的新材料和器件提供技术积累。

2 自组装的基本作用机制

2.1 基于 Onsager 硬棒理论的溶致液晶行为

具有形状各向异性的自组装单元对于溶致液晶相的形成是必要的^[16]。这些组装单元在适当的浓度范围内可产生一致的取向。关于纳米棒形成溶致液晶相的主要物理机制,早在 1949 年奥地利物理学家 Onsager 就给出了科学的解释^[17]。他提出,只有当硬棒在溶液中的体积分数达到一定数值时才会发生有序相变,它和硬棒的长径比相关。这主要是由棒的形状各向异性所引起的熵增所致,如图 1(a~b)所示,当分散在溶液中的硬棒浓度很高时,棒之间的距离会减少,使得单个棒的转动熵减少,同时,平移熵增大,使得总熵增加,由此硬棒体系实现从各向同性到向列相的转变。Onsager 理论已成功预言了硬棒分散体系的相变规律,并且在五氧化二钒(V_2O_5)的棒状胶体溶液中得到了验证^[18]。Onsager 硬棒理论强调纳米棒在溶液中有足够高的体积分数是胶体颗粒体系出现有序相变的前提。

溶致液晶的相变过程通常由各向同性 I、向列相 N(包括两相区域)、层状相(SmA 或 SmC)和柱状相(六角 Col_h 或四方 Col_l)等组成。随着棒状颗粒体积分数达到某个临界值 φ_1 ,液晶畴开始显现,进一步增加体积分数,液晶畴将逐渐扩大;直到体积分数达到另一个临界值 φ_N ,所有的颗粒将全部取向,整个系统的熵达到最大,液晶态最终形成。溶致液晶态行为通常会受到溶质浓度、长径比、溶剂品质和温度的影响^[19]。仅用 Onsager 硬棒理论还不足以预测所有无机液晶体系的相变行为。各种复杂的非共价相互作用(如范德华作用力、静电相互作用以及溶液中的活性剂分子作用等)影响着自组装的过程和最终形态^[20]。

2.2 DLVO 理论指导的自组装

对于一个稳定的胶体纳米棒单分散体系,纳米棒表面往往会被大量的活性剂分子修饰^[21-22]。这些分子在水溶液中的电离使纳米棒表面覆盖一定数量的电荷。人们通常采用 DLVO 理论(以 B. Deryagin, L. Landau, E. Verwey 和 J. Overbeek 的姓名首字母命名)来描述带电胶体溶液的分散稳定性^[23-24]。该理论指出,通过平衡范氏吸引力和静电排斥力,可以使纳米棒在水溶液中获得良

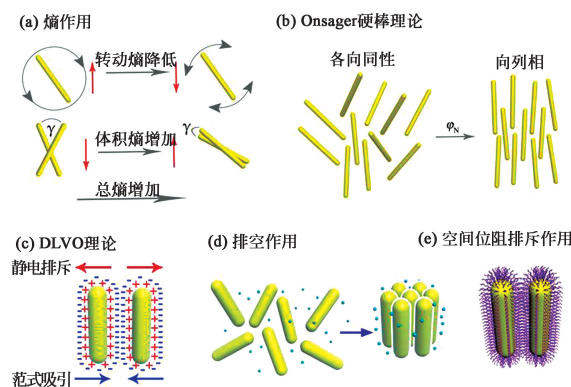


图 1 调控自组装的作用机制示意图。(a~b)熵的相互作用对简单硬棒体系的影响;(c~e)胶体纳米棒颗粒组装中的几种非共价相互作用。

Fig.1 Basic interactions to direct the self-assembly of inorganic nanorods. (a~b) Entropy-driven liquid crystal phase transition of the hard-rod system; (c~e) Mechanism directing gold nanorods self-assembly including DLVO theory, depletion attraction and steric repulsion.

好的分散性(图 1(c))^[25]。

其中,范德华力是一种在纳米尺度上普遍存在的吸引力,其大小依赖于分子间距离。经估算得到,在室温条件下的范德华力作用势远大于热扰动能 kT (约 10~100 倍)^[26]。因此,颗粒间的范氏相互作用力对组装结构的影响不可忽略。静电相互作用是粒子、胶体、大分子甚至是晶体等形成、存在的基础^[27]。静电力的作用强度和作用距离可以通过溶剂的选择、浓度以及化学性质来调控。苏黎世联邦理工学院的 Hilvert 团队提出,利用静电力在胶体纳米颗粒表面修饰带有相反电荷的分子或壳层,可以有效提高颗粒在溶液中的分散性^[28]。

Bates 和 Frenkel 等人在理论上通过蒙特卡罗模拟计算得到了棒状胶体颗粒的两种相变行为,说明了在 DLVO 理论的指导下,纳米棒会优先选择侧对侧平行的组装方式^[29]。当纳米棒的长径比大于 7 时,在较高的浓度下会呈现出向列相;而对于长径比小于 7 的短棒来说,则表现为无序状态,在局域上存在一定的位置和取向的关联性^[30]。由此说明,对于高度各向异性的纳米棒分散体系,棒与棒之间会优先选择侧对侧平行的组装方式。浙江大学的王志宇团队在二氧化钛(TiO_2)纳米棒的溶致液晶相实验中观测到的结果验证了这一理论预测,当长径比大于 5 时,高浓

度的纳米棒会倾向于平行排列并组装成带状结构。这种平行组装阵列可以延展到几个微米,同时,受范德华力的调控,带状组装之间会进一步产生二级组装,形成近晶相的阵列结构^[31]。

2.3 熵力作用诱导的自组装

大多数情况下,无机纳米棒表面包覆的分子或壳层以及组装原液中活性剂的添加都会对自组装行为产生一定的影响^[32-33]。除了前面提到的范德华吸引作用、静电相互作用外,活性剂分子在高浓度下自发团聚形成的胶束微球、颗粒表面接入的链状分子都可以通过熵的作用对组装过程实现调控^[34]。

2.3.1 排空相互作用

由非吸附性聚合物胶束作为消耗剂所产生的排空吸引作用(也称为消耗力)就是熵作用的一种表现形式。依据 Asakura 和 Oosawa 提出的理论(AO 理论),当相邻较大尺寸的纳米棒彼此靠近时,较小尺寸的聚合物胶束将无法进入颗粒之间的空隙,从而产生胶束分子的空间密度差,引起颗粒间区域与体相区域的渗透压,促使纳米棒之间产生向内的吸引作用^[35]。从物理的角度,即相邻纳米棒的排空体积的重叠有利于胶束分子空间熵的最大化,满足热力学上的熵最大原理,从而使整个系统达到平衡状态(图 1(d))^[36]。当金纳米棒间距小于胶束分子的直径时,排空力就会产生。排空力的大小与胶束分子的直径以及纳米棒的尺寸等参数相关,且大于热扰动能^[37]。因此,排空作用也是影响自组装过程的一种重要的非共价相互作用。例如,美国加州大学洛杉矶分校的 Mason 等人就利用消耗剂诱导实现了胶体纳米盘颗粒的一系列自组装结构^[38]。

表 1 胶体纳米颗粒间相互作用比较

Tab.1 Interactions between colloidal nanoparticles

	力程/nm	强度/ $k_B T$
范德华力	0.3~10	0~1 000
静电力	0.3~1 000	0~100
排空力	0~300	0~20
位阻力	5~50	0~50
重力	—	0.001
粘滞力	—	0.01

2.3.2 空间位阻排斥效应

当纳米棒表面的 ζ 电势很低时,静电排斥无法平衡范德华吸引力^[39]。在这种情况下,若纳米棒表面修饰上一定的聚合物分子链,在一个良好溶剂里当它们彼此靠近时,就会相互挤压,从而达到分散的作用。分子链会产生类似于刷子的结构(图 1(e)),它和溶剂之间存在渗透压差^[40]。当纳米棒表面的“刷子”相互挤压就会导致“刷子”空间内部产生更大的渗透压,这需要额外的能量来克服。因此,这种分子链间的作用可等价作为一种排斥力^[41]。从热力学的角度,压缩后的聚合物链局域浓度增加,导致聚合物链的构象数目减少,从而使体系的熵减少,自由能增加,阻止了聚合。空间位阻排斥是短程的相互作用,只有当纳米棒之间的距离小于聚合物分子链长度(几个纳米)时才会起作用。为了调控纳米颗粒的自组装结构,可以通过修饰长链聚合物分子(如 PEG 等)来调节空间位阻排斥效应和静电相互作用之间的平衡^[42]。西班牙维戈大学的 Liz-Marzán 团队在哑铃形状的金纳米棒表面修饰聚苯乙烯长链分子,利用空间位阻排斥效应诱导了交叉形态自组装的产生^[43]。

除以上几种相互作用外,分散于水溶液中的纳米粒子体系,还会受到重力和粘滞力的影响。但重力和粘滞力的作用强度同以上几种相互作用相比弱得多,其对自组装过程的影响可忽略不计^[44]。

3 无机纳米材料液晶态组装的研究进展

3.1 一元液晶态自组装

利用无机纳米颗粒作为基础单元,研究其复杂的液晶态行为已逐渐成为一个新兴的热点领域^[45]。研究人员已可将大长径比纳米棒通过熵诱导的方式实现了一系列的自组装形态并表现出溶致液晶相行为。例如,肯特州立大学液晶研究所的 Lavrentovich 团队研究发现,在浓度足够高时,金纳米棒和色甘酸二钠可通过自组装手段产生溶致液晶态,如向列相、六角柱状相等^[46]。

我们在镧系上转换纳米棒体系的组装研究工作中,通过研究不同长径比和熵力作用下的颗粒组装相态随体积分数的变化规律,得到一种“双主

轴”的新颖向列相织构和类近晶相的自组装膜结构,如图 2(a)所示。由于极化发光颗粒的一致取向,提高了整体的发光效率,因此在彩色显示等方面将具有潜在应用^[47]。

浙江大学的王志宇团队利用自组装技术得到

了锐钛矿 TiO_2 纳米棒的有序液晶相,随着 TiO_2 纳米棒溶液中颗粒浓度的增加,依次出现了向列相、球晶相以及层状相的织构。其中,球晶相织构对环境温度十分敏感,因此可作为一种潜在的温度传感单元(图 2(b))^[48]。

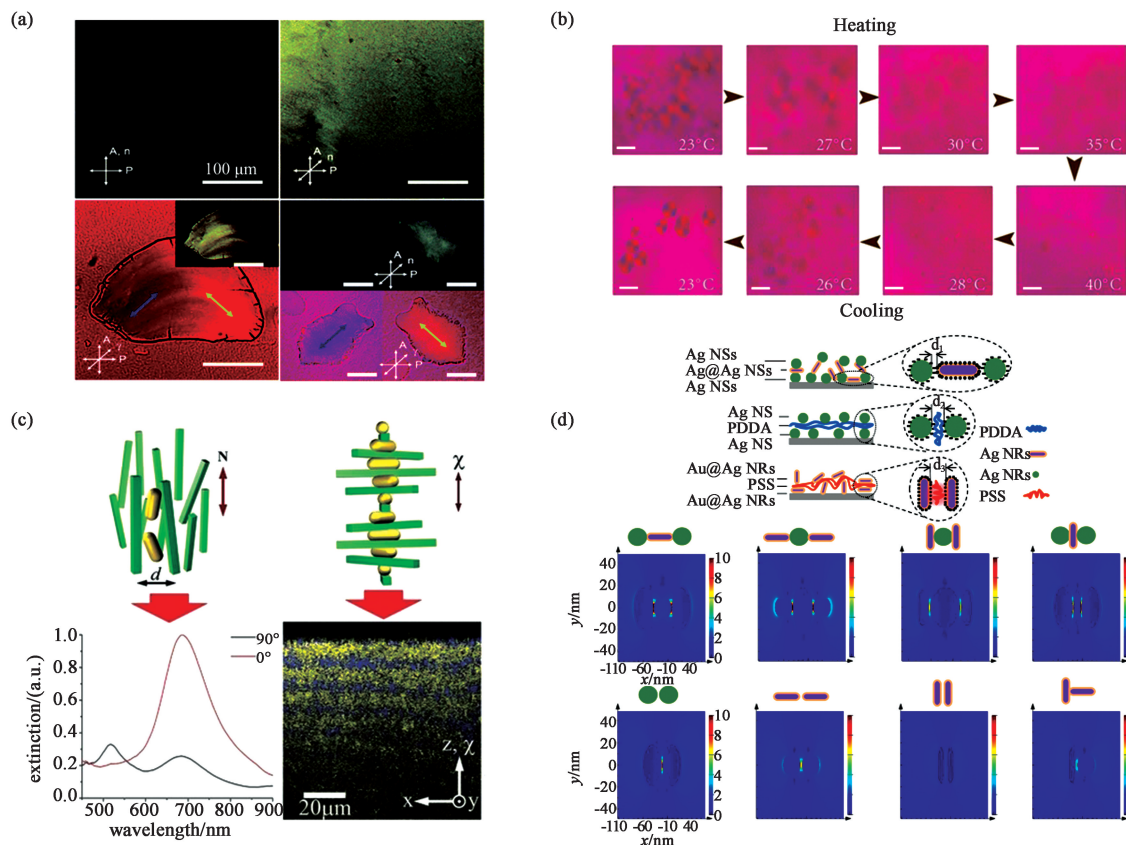


图 2 无机纳米材料液晶态组装。(a)上转换纳米棒的液晶态组装^[47],比例尺均为 $100\ \mu\text{m}$; (b) TiO_2 纳米棒的球晶组装织构及其对温度的响应^[48],比例尺均为 $40\ \mu\text{m}$; (c)纤维素液晶中掺入金纳米棒出现的取向有序的金棒组装结构^[49]; (d)球形和棒状的银纳米颗粒自组装体作为 SERS 增强衬底的应用^[50]。

Fig.2 Inorganic-liquid-crystal self-assembly. (a) Liquid crystalline self-assembly of upconversion nanorods^[47], the scale bars are $100\ \mu\text{m}$; (b) Influence of temperature variation to the self-assembly spherulites of TiO_2 nanorods^[48], the scale bars are $40\ \mu\text{m}$; (c) Orientationally ordered self-assembly of gold nanorods dispersed into cellulose liquid crystal^[49]; (d) Application of self-assembly of Au@Ag nanorods and Ag nanospheres as SERS substrates^[50].

3.2 复合液晶态自组装

在现有合成技术成熟的液晶态材料中利用自组装技术掺杂一些性能优异的无机纳米材料,可以提升复合液晶态材料的光学、电子学等性能。科罗拉多大学的 Smalyukh 团队将金纳米棒分散于纤维素液晶介质中,利用熵诱导的方式实现了向列相、胆甾相等结构,在具有生物相容的等离子体器件中具有潜在的应用(图 2(c))^[49]。

Hegmann 等人通过在向列相液晶中掺杂 CdSe 和 CdTe 量子点后,大幅地提升了材料的发光性能^[51]。这种量子点掺杂的液晶态材料可用于进行生物检测或细胞成像^[52-54]。此外,南昌大学的陈义旺等人利用碟型液晶配体(二硫醇功能化的三苯乙烯,TR-S)来修饰氧化锌(ZnO)纳米颗粒,通过超分子自组装的方式得到了混合型的太阳能电池,增强了光电转化效率^[55]。

科研人员还利用纳米球和纳米棒或纳米片之间的二元自组装制备出了复合液晶态材料并应用于相关领域。例如:浙江大学的潘新花等人通过静电相互作用将 ZnO 纳米棒组装到氧化石墨烯纳米片上获得了具有优良耐光性和光催化性能的纳米复合材料^[56]。

东南大学的王著元团队利用静电相互作用让带有相反表面电荷的 Au@Ag 纳米棒和 Ag 纳米球逐层地组装到中空光纤探针的顶端,由于纳米球和纳米棒之间非常窄的间隙可以获得更强的热点信号,从而导致显著的表面增强拉曼散射(SERS)信号,如图 2(d)所示,提升了材料远程探测的灵敏度^[50]。

3.3 手性液晶态自组装

早在 1848 年, Louis Pasteur 就在酒石酸铵钠盐的晶体中分离出两种旋光性相反的对映晶体^[57],由手性结构所带来的独特光学性质吸引了大量的研究兴趣。在自然界的许多动植物组织中,人们发现一种特殊的显色现象(图 3(a)):由组成它们结构的不同手性导致了对特定旋性圆偏振光的选择性反射。这类具有螺旋结构的生物聚合物的光学性质类似于胆甾相液晶^[58]。手性液晶类型一般分为胆甾相或近晶相,具有独特的光学性质,如旋光性、偏光选择性和圆二色性等,因此手性一直是液晶领域研究的一个重要特征。与有机手性液晶相比,无机手性液晶由于具有较大的尺寸和与外界光场的强耦合,显示出更强的手性响应,在液晶领域受到了广泛关注^[59-60]。

近期, Srinivasarao 团队在色甘酸二钠(DSCG)类晶团聚体中发现了手性液晶相的织构^[61-62]。他们基于 Onsager 硬棒理论分析得出:对于有弹性的纳米棒,在溶液达到临界体积分数时,会出现向列相的液晶态。同时,由于这些棒具有各向异性的弹性常数,可以驱动它们形成手性双扭曲态;而自发对称性破缺则会导致不同手性出现的概率相同。吉林大学的于吉红团队在具有大长径比的银纳米棒的自组装结构中也发现了手性向列相的液晶态^[63],他们通过在银纳米棒表面包覆 Cu₂O 壳层,在增加包覆层的厚度时,实现了液晶相的手性从左旋到右旋的转变;由此推断 Cu₂O 包覆层厚度的增加会减少纳米棒的弯曲曲率,诱导纳米棒的扭曲常数(Twist constant)和弯曲弹性常数(Bend elastic constant)的变化,最终

导致手性液晶相的转变,如图 3(b)所示。由于该材料强烈的手性光学响应,有望在生物传感器、显示器、光学器件等领域获得应用^[64-65]。

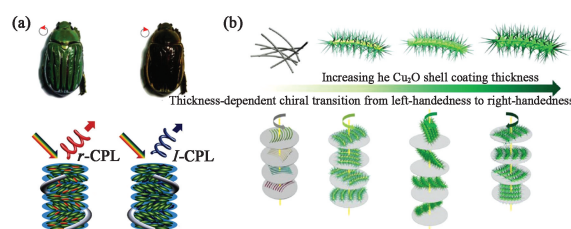


图 3 手性液晶态材料。(a)甲虫体内生物聚合物的天然胆甾结构及自组装螺旋超结构的光定向手性反转^[58]; (b)包覆 Cu₂O 壳层的银纳米棒的液晶态自组装及其手性随壳层厚度增加而改变的行为^[63]。

Fig.3 Chiral liquid crystal materials. (a) Natural cholesteric organization of biopolymers found in beetles and the light-directed chirality inversion of the self-organized helical superstructure^[58]; (b) Liquid-crystal self-assembly of Ag@Cu₂O and their thickness-dependent chiral transition^[63].

4 金纳米棒液晶态组装的研究进展

金纳米棒具有独特的表面等离子共振(SPR)特性、高度的稳定性、生物相容性等优点,是目前无机液晶态研究领域的首选材料^[66-68]。当调控金棒的有序阵列间距同颗粒的半径尺寸相当时,SPR 耦合会使金棒间产生强烈的局域电磁场增强,出现所谓的热点信号^[69]。而信号的强度敏感地依赖于颗粒的间距和空间阵列结构。特别地,当形成相互平行排列的金纳米棒有序阵列时,由于等离子体振荡取向上的一致性,会导致显著的集体耦合增强效应^[70]。因此,相互平行且具有一定间隔排列的金纳米棒有序阵列被看作是构建光电子器件的一种理想构造^[71]。另外,调控组装阵列间距和空间结构还有利于达到电子转移所需要的荧光共振能级,从而产生荧光淬灭效应^[72-73]。近年来,利用这一效应已实现对铅、汞离子和生物标记分子的检测^[74-75]。

4.1 常规六角密堆积组装膜结构

液滴蒸发法由于简单易行,是目前实现金纳米棒自组装的常用实验手段。在液滴蒸发过程

中,受 Marangoni 对流的影响,会导致金棒在衬底上的无序组装及实验结果的不可重复性^[76]。针对这一问题,我们提出了一种产出稳定的可控两步液滴蒸发方法,即通过预设的环境温湿度对液滴挥发状态施加影响,先通过快速挥发形成液滴的边缘定扎,再降低挥发速率使得纳米颗粒进入非平衡的准静态,从而实现对组装过程的重现和可控^[77]。利用此方法,结合前述组装机制,我们获得了具有器件尺度的金纳米棒自组装单层膜结构(图 4(a))。进一步的理论分析发现,引入的排空相互作用加深了导致纳米棒形成组装的二级能量极小态,其对组装的产生和稳定起到了决定性作用。

对于这种密排的金纳米棒站立组装阵列,清华大学的张政军团队从理论上利用有限元模拟方法得出了该阵列结构所产生的等离子耦合热点分布,如图 4(b)所示,说明此组装结构是一种理想的 SERS 增强衬底^[78-79]。进一步,河南大学的白

峰团队利用这种组装结构实现了对微量分子的高灵敏度检测(图 4(c))^[80]。

在发展的可控液滴方法基础上,我们进一步利用一种弱极性的羟基端硫醇分子(EG_6OH)调控颗粒间的静电势垒,得到了一种几何对称(圆或半圆)的多层组装结构,如图 4(d)所示^[81]。通过改变 EG_6OH 的添加量,可一定程度上调控所得组装阵列的空间构型^[82]。在应用方面,西班牙的 Liz-Marzán 团队在制得的具有 15 层且间距为 3 nm 的金纳米棒类似多层组装阵列上,实现了在复杂生物媒介中如血液环境对朊病毒的快速检测(图 4(e))^[83]。

同时,这种金纳米棒的垂直组装阵列还可用来增强半导体量子点(QDs)的光致发光效率^[84]。例如,新加坡南洋理工的 Demir 团队就利用金纳米棒的单层组装和量子点单层结构相耦合,以 SiO_2 膜为隔层组成三明治结构,将量子点的发光效率提升了 10.4 倍(图 4(f))^[85]。

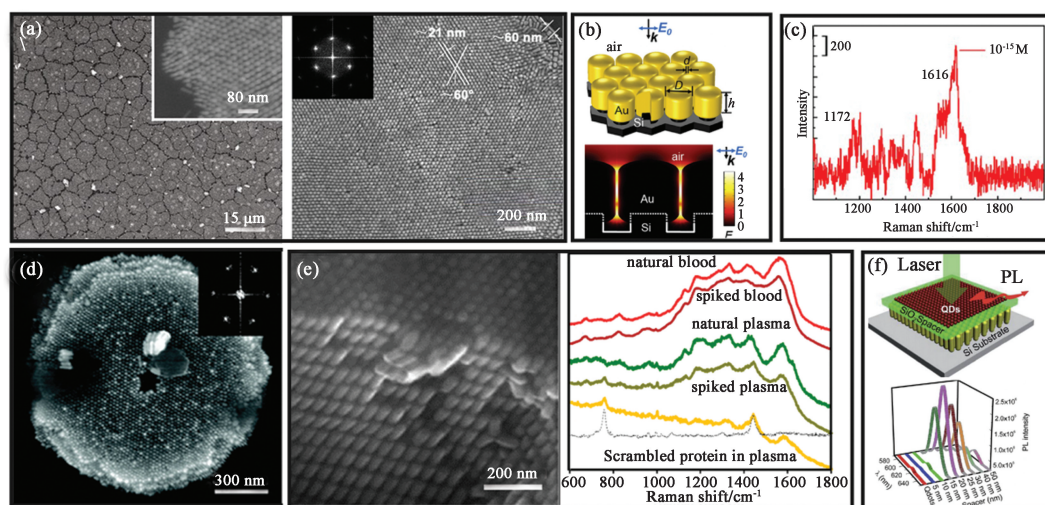


图 4 (a)金纳米棒常规六角密堆积组装^[77]; (b)三维有限元法对金纳米棒六方密堆积结构的理论模拟^[78]; (c)作为 SERS 衬底的增强效应^[80]; (d) EG_6OH 分子诱导的金纳米棒多层自组装^[81]; (e)金纳米棒多层组装及在生物媒介中 SERS 检测^[83]; (f)金纳米棒组装阵列用于光致发光增强^[85]。

Fig.4 (a) Common gold nanorods self-assembly with the hexagonal close packing arrangement^[77]; (b) Theoretical simulation of plasmon coupling in GNRs array^[78]; (c) Enhanced effect as a SERS substrate^[80]; (d) EG_6OH molecules induced the multilayer self-assembly of gold nanorods^[81]; (e) Ultra-sensitive detection of prion in human blood using GNRs vertical arrays^[83]; (f) Plasmon enhanced luminescence using GNR arrays^[85].

4.2 非常规自组装超结构

在液滴蒸发过程中,我们结合组装的临界条件和金纳米棒的双折射特性,利用加红外滤光片的近

冷光显微成像对组装动态进行了原位、实时观察,揭示出 3 种可类比于晶体生长的非常规组装超晶格的生长模式,分别为位错导致的螺旋生长,点

缺陷或台阶导致的岛状生长以及扩散限制诱导的枝状生长[图 5(a)]^[86]。这一组装动态研究对面向无机液晶态材料的研制具有参考意义。

在上述常规六角组装的基础上,我们还将金纳米棒的组装单层转移至铜网的碳支持膜上,进而发现了手性对称的精细组装结构,如图 5(b)所示。这一手性结构并不依赖于颗粒本身的手性,而由熵驱动的组装瞬态的结构性对称破缺所致^[87]。通过有限元模拟,进一步预测了这种结构所具有的 SPR 聚焦效应,有望在新型光响应器件等方面产生潜在应用。

金纳米棒表面包覆着一层由稳定剂 CTAB 分子构成的“软壳层”结构,会阻碍纳米颗粒间相互作用的调控。我们和国家纳米科学中心的刘前等人合作通过在金纳米棒表面引入一种由 R6G 分子形成的非共价耦合作用力,利用纳米颗粒间不同晶面的互补调控机制获得了一种非常规的四方相组装超结构,如图 5(c)所示^[88]。该四方组装相比于常规的六方组装在热稳定性方面表现出更好的性质,多尺度计算模拟和光谱测试进一步揭示出 R6G 分子间的 π - π 耦合是导致这一非形状依赖组装和高热稳定性的主因。

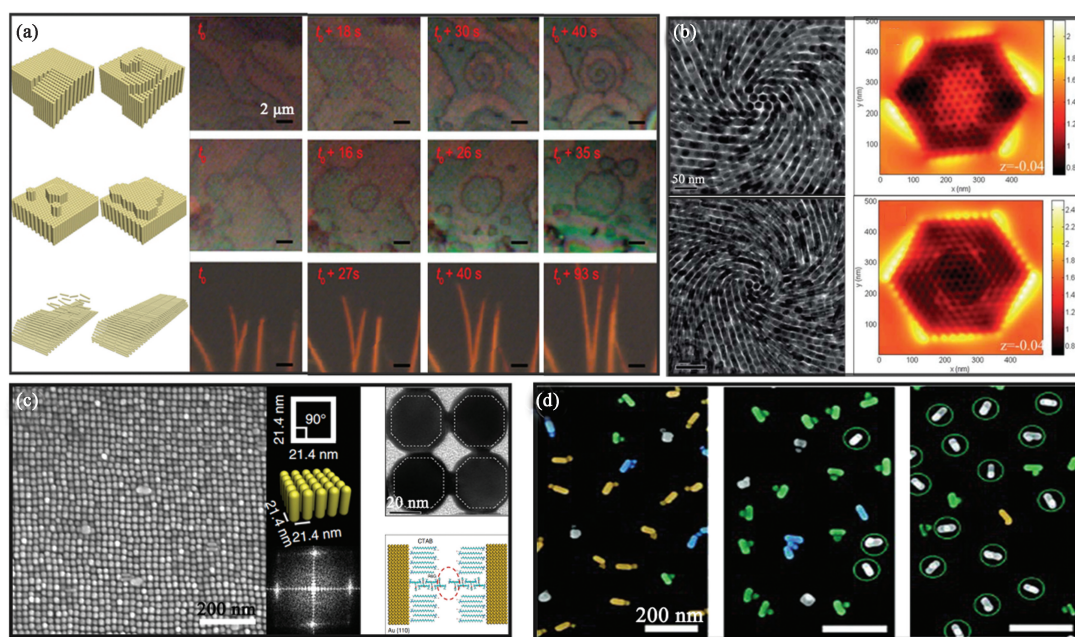


图 5 (a)金纳米棒组装的 3 种生长模式:螺旋、层状和枝状^[86],比例尺均为 2 μm;(b)金纳米棒手性组装结构^[87],比例尺均为 50 nm;(c)金纳米棒四方组装超结构^[88];(d)金纳米棒和纳米球的二元自组装^[89],比例尺均为 200 nm。

Fig.5 (a) Three growth models of gold nanorods self-assembly that spiral, lamellar and dendritic^[86], the scale bars in (a) are 2 μm; (b) Vortical superlattices in a gold nanorods' self-assembled monolayer^[87], the scale bars in (b) are 50 nm; (c) Assembled tetragonal superlattice^[88]; (d) Binary self-assembly of gold nanorods and nanoparticles^[89], the scale bars in (d) are 200 nm.

4.3 二元自组装超结构

除了以上一元纳米粒子的组装外,科研人员还利用颗粒间相互作用的调控实现了纳米球和纳米棒的二元组装超结构^[90]。理论上已证明,对于带相反电荷的纳米球和纳米棒在组装的过程中,当德拜长度小于纳米棒的尺寸时,纳米球会优先组装到纳米棒的侧面而不是端面;相反,当德拜长度较大时,纳米球会优先组装到纳米棒的端面。

在实验上,位置可控的金纳米球和金纳米棒之间的二元自组装结构已被成功制备。例如,墨尔本皇家理工大学的 Bach 团队通过调控衬底的带电性以及球形和棒状带电金纳米颗粒之间的静电排斥和吸引作用,最终在衬底上获得了 3 种不同几何结构的组装,按照金纳米球和金纳米棒的相对位置分为“tip-on”、“side-on”和“on-top”结构[图 5(d)]^[89]。这类位置可控的二元组装结构对于传

感器以及光化学等方面具有潜在的应用。

无机材料的自组装,已被广泛应用于各个技术领域,在电子显示装置、光通信、光信息处理、化工的公害测定、高分子反应的定向聚合、航空机械及冶金产品的无损探伤和微波测定、医学上的皮癌检查、体温测量等方面,都显示出了优越性^[91-92]。

5 展 望

通过梳理近年来无机液晶材料自组装方面的发展,分析并总结了其中蕴含的组装及调控机理,包括 Onsager 理论、DLVO 理论以及由熵驱动的排空作用、空间位阻作用等。利用这些组装机理已能获得结构丰富的无机纳米材料,尤其以性能稳定的金纳米棒为组装基元,可以制得多样化的液晶态自组装结构/材料并表现出了良好的光电子性能,实现其在 SERS 检测和材料性能耦合增强等方面的应用。尽管由熵驱动无机纳米材料液晶态组装已取得了相当的进展,但现有的液晶态自组装技术对实现规模化、可靠的器件应用和面向工程应用前沿的转化仍有很大距离。例如,性能良好的无机纳米棒表面都会包覆一定的活性

剂,无法作为理想的 Onsager 硬棒体系;在浓度较高时,范德华力会使纳米棒优先组装成阵列结构,其液晶性质会被削弱等。如何利用新的组装技术突破现有的瓶颈,实现面向某一特定应用的无机液晶态材料是当前研究人员面临的主要挑战之一。我们通过归纳无机液晶态组装材料的发展,提出可以利用流场限制、晶面互补以及熵诱导的可能发展策略,主要为:(1)可以通过设计的单向蒸发流场来限制溶液中棒状胶体颗粒的取向组装进而实现取向可控的组装超结构/材料;(2)利用任意表面可设计的、模式化的粗糙区域以增强纳米颗粒与衬底表面间的吸引相互作用,从而实现由空间熵力调控的复杂组装结构;(3)考虑到纳米颗粒在制备过程中会受合成方法、合成条件等因素的影响,会出现不同的晶面大小和晶面指数,因此还可以利用颗粒间的晶面互补机制(如高指数、大晶面的部分更容易相互结合)来调控组装的微结构,以实现组装结构的多样化等。随着纳米材料合成技术以及材料微加工手段的不断发展和成熟,无机纳米材料液晶态自组装将可以获得更稳定的结构、更良好的性能,并能实现在信息显示技术领域的实际应用,进而更好地为人类发展服务。

参 考 文 献:

- [1] JIA H P. Who will win the future of display technologies? [J]. *National Science Review*, 2018, 5(3): 427-431.
- [2] IM Y, BYUN S Y, KIM J H, *et al.* Recent progress in high-efficiency blue-light-emitting materials for organic light-emitting diodes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(13): 1603007.
- [3] CHEN H W, LEE J H, LIN B Y, *et al.* Liquid crystal display and organic light-emitting diode display: Present status and future perspectives [J]. *Light: Science & Applications*, 2018, 7(3): 17168.
- [4] SMALYUKH I I. Liquid crystal colloids [J]. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2018, 9:207-226.
- [5] LI H Z, QIU C L, REN S J, *et al.* Na⁺-gated water-conducting nanochannels for boosting CO₂ conversion to liquid fuels [J]. *Science*, 2020, 367(6478): 667-671.
- [6] FREISER M J. Ordered states of a nematic liquid [J]. *Physical Review Letters*, 1970, 24(19): 1041-1043.
- [7] ALBEN R. Phase transitions in a fluid of biaxial particles [J]. *Physical Review Letters*, 1973, 30(17): 778-781.
- [8] STRALEY J P. Ordered phases of a liquid of biaxial particles [J]. *Physical Review A*, 1974, 10(5): 1881-1887.
- [9] VAN DEN POL E, PETUKHOV A V, THIES-WEESIE D M E, *et al.* Experimental realization of biaxial liquid crystal phases in colloidal dispersions of boardlike particles [J]. *Physical Review Letters*, 2009, 103(25): 258301.
- [10] VAN BRUGGEN M P B, LEKKERKERKER H N W. Metastability and multistability: gelation and liquid crystal formation in suspensions of colloidal rods [J]. *Langmuir*, 2002, 18(19): 7141-7145.
- [11] ZHAO N N, YAN L M, ZHAO X Y, *et al.* Versatile types of organic/inorganic nanohybrids: from strategic design to biomedical applications [J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(3): 1666-1762.
- [12] CHAUDHARI P, LACEY J, DOYLE J, *et al.* Atomic-beam alignment of inorganic materials for liquid-crystal displays [J]. *Nature*, 2001, 411(6833): 56-59.

- [13] ONG L L, HANIKEL N, YAGHI O K, *et al.* Programmable self-assembly of three-dimensional nanostructures from 10,000 unique components [J]. *Nature*, 2017, 552(7683): 72-77.
- [14] FREEMAN R, HAN M, ÁLVAREZ Z, *et al.* Reversible self-assembly of superstructured networks [J]. *Science*, 2018, 362(6416): 808-813.
- [15] SERVICE F R. How far can we push chemical self-assembly? [J]. *Science*, 2005, 309(5731): 95.
- [16] FAN J A, WU C, BAO K, *et al.* Self-assembled plasmonic nanoparticle clusters [J]. *Science*, 2010, 328(5982): 1135-1138.
- [17] ONSAGER L. The effects of shape on the interaction of colloidal particles [J]. *Annals of the New York Academy of Science*, 1949, 51(4): 627-659.
- [18] ZOCHER H. Über freiwillige strukturbildung in solen. (Eine neue art anisotrop flüssiger medien.) [J]. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 1925, 147(1): 91-110.
- [19] JANA N R, GEARHEART L, MURPHY C J. Seed-mediated growth approach for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template [J]. *Advanced Materials*, 2001, 13(18): 1389-1393.
- [20] BISHOP K J M, WILMER C E, SOH S, *et al.* Nanoscale forces and their uses in self-assembly [J]. *Small*, 2009, 5(14): 1600-1630.
- [21] LIU Q K, SENYUK B, TANG J W, *et al.* Plasmonic complex fluids of nematiclike and helicoidal self-assemblies of gold nanorods with a negative order parameter [J]. *Physical Review Letters*, 2012, 109(8): 088301.
- [22] JIANG G Q, HORE M J A, GAM S, *et al.* Gold nanorods dispersed in homopolymer films: Optical properties controlled by self-assembly and percolation of nanorods [J]. *Acs Nano*, 2012, 6(2): 1578-1588.
- [23] KALSIN A M, KOWALCZYK B, WESSON P, *et al.* Studying the thermodynamics of surface reactions on nanoparticles by electrostatic titrations [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(21): 6664-6665.
- [24] DONG Y H, LAAKSONEN A, CAO W, *et al.* AFM study of pH-dependent adhesion of single protein to TiO₂ surface [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6(14): 1900411.
- [25] ZHENG Y H, ROSA L, THAI T, *et al.* Asymmetric gold nanodimer arrays: electrostatic self-assembly and SERS activity [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(1): 240-249.
- [26] MURRAY C B, KAGAN C R, BAWENDI M G. Self-organization of CdSe nanocrystallites into three-dimensional quantum dot superlattices [J]. *Science*, 1995, 270(5240): 1335-1338.
- [27] KALSIN A M, FIALKOWSKI M, PASZEWSKI M, *et al.* Electrostatic self-assembly of binary nanoparticle crystals with a diamond-like lattice [J]. *Science*, 2006, 312(5772): 420-424.
- [28] SASAKI E, DRAGOMAN R M, MANTRI S, *et al.* Self-assembly of proteinaceous shells around positively charged gold nanomaterials enhances colloidal stability in high-ionic-strength buffers [J]. *Chembiochem*, 2020, 21(1/2): 74-79.
- [29] BATES M A, FRENKEL D. Phase behavior of two-dimensional hard rod fluids [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2000, 112(22): 10034-10041.
- [30] AUER S, FRENKEL D. Numerical prediction of absolute crystallization rates in hard-sphere colloids [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2004, 120(6): 3015-3029.
- [31] YE B, QIAN G D, FAN X P, *et al.* Self-assembled superlattices from colloidal TiO₂ nanorods [J]. *Current Nanoscience*, 2010, 6(3): 262-268.
- [32] MURPHY C J, JANA N R. Controlling the aspect ratio of inorganic nanorods and nanowires [J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(1): 80-82.
- [33] KHANAL B P, ZUBAREV E R. Rings of nanorods [J]. *Angewandte Chemie*, 2007, 46(13): 2195-2198.
- [34] WEI W B, BAI F, FAN H Y. Surfactant-assisted cooperative self-assembly of nanoparticles into active nanostructures [J]. *IScience*, 2019, 11: 272-293.
- [35] ASAKURA S, OOSAWA F. On interaction between two bodies immersed in a solution of macromolecules [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1954, 22(7): 1255-1256.
- [36] ABBAS S, LODGE T P. Depletion interactions: a new control parameter for the self-assembly of diblock copoly-

- mer micelles [J]. *Physical Review Letters*, 2007, 99(13): 137802.
- [37] KAPLAN P D, ROUKE J L, YODH A G, *et al.* Entropically driven surface phase separation in binary colloidal mixtures [J]. *Physical Review Letters*, 1994, 72(4): 582-585.
- [38] ZHAO K, MASON T G. Directing colloidal self-assembly through roughness-controlled depletion attractions [J]. *Physical Review Letters*, 2007, 99(26): 268301.
- [39] ITO K, YOSHIDA H, ISE N. Void structure in colloidal dispersions [J]. *Science*, 1994, 263(5143): 66-68.
- [40] LALATONNE Y, MOTTE L, RICHARDI J, *et al.* Influence of short-range interactions on the mesoscopic organization of magnetic nanocrystals [J]. *Physical Review E*, 2005, 71(1): 011404.
- [41] FINNEGAN J R, LUNN D J, GOULD O E C, *et al.* Gradient crystallization-driven self-assembly: cylindrical micelles with “patchy” segmented coronas via the coassembly of linear and brush block copolymers [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(39): 13835-13844.
- [42] BICKELHAUPT F M, BAERENDS E J. The case for steric repulsion causing the staggered conformation of ethane [J]. *Angewandte Chemie*, 2003, 42(35): 4183-4188.
- [43] GRZELCZAK M, SÁNCHEZ-IGLESIAS A, MEZERJI H H, *et al.* Steric hindrance induces crosslike self-assembly of gold nanodumbbells [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(8): 4380-4384.
- [44] SHARMA V, PARK K, SRINIVASARAO M. Colloidal dispersion of gold nanorods: Historical background, optical properties, seed-mediated synthesis, shape separation and self-assembly [J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2009, 65(1/3): 1-38.
- [45] CHOI J H, WANG H, OH S J, *et al.* Exploiting the colloidal nanocrystal library to construct electronic devices [J]. *Science*, 2016, 352(6282): 205-208.
- [46] TORTORA L, PARK H S, KANG S W, *et al.* Self-assembly, condensation, and order in aqueous lyotropic chromonic liquid crystals crowded with additives [J]. *Soft Matter*, 2008, 6(17): 4157-4167.
- [47] XIE Y, LI Y Y, WEI G Q, *et al.* Liquid crystal self-assembly of upconversion nanorods enriched by depletion forces for mesostructured material preparation [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(9): 4218-4227.
- [48] REN Z M, CHEN C, HU R, *et al.* Two-step self-assembly and lyotropic liquid crystal behavior of TiO₂ nanorods [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 2012: 180989.
- [49] LIU Q K, CAMPBELL M G, EVANS J S, *et al.* Orientationally ordered colloidal co-dispersions of gold nanorods and cellulose nanocrystals [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(42): 7178-7184.
- [50] LI L, DENG S X, WANG H, *et al.* A SERS fiber probe fabricated by layer-by-layer assembly of silver sphere nanoparticles and nanorods with a greatly enhanced sensitivity for remote sensing [J]. *Nanotechnology*, 2019, 30(25): 255503.
- [51] KINKEAD B, HEGMANN T. Effects of size, capping agent, and concentration of CdSe and CdTe quantum dots doped into a nematic liquid crystal on the optical and electro-optic properties of the final colloidal liquid crystal mixture [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(3): 448-458.
- [52] 严平, 李在均. 双功能石墨烯量子点的制备及在 pH 荧光检测和细胞成像中的应用 [J]. *分析化学*, 2018, 46(5): 670-677.
- YAN P, LI Z J. Synthesis of bifunctional graphene quantum dots and its application in fluorescence detection of pH and cell imaging [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2018, 46(5): 670-677. (in Chinese)
- [53] 邹小波, 史永强, 郑悦, 等. 基于荧光共振能量转移的金纳米粒子/碳量子点荧光纳米探针检测精氨酸 [J]. *分析化学*, 2018, 46(6): 960-968.
- ZOU X B, SHI Y Q, ZHENG Y, *et al.* Detection of arginine by AuNPs/CQDs nanoprobe based on fluorescence resonance energy transfer [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2018, 46(6): 960-968. (in Chinese)
- [54] 王明丽, 孙亚楠, 郭佳怡, 等. 硫化镉量子点对三联吡啶钌电化学发光的增敏作用及用于邻苯二酚的检测 [J]. *分析化学*, 2018, 46(5): 780-786.
- WANG M L, SUN Y N, GUO J Y, *et al.* Amplification effect of CdS quantum dots on electrogenerated chemiluminescence of Ru(bpy)₃²⁺ and its application in determination of catechol [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2018, 46(5): 780-786. (in Chinese)

- [55] CHEN X, CHEN L, CHEN Y W. Self-assembly of discotic liquid crystal decorated ZnO nanoparticles for efficient hybrid solar cells [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(7): 3627-3632.
- [56] WANG F Z, ZHOU Y S, PAN X H, *et al.* Enhanced photocatalytic properties of ZnO nanorods by electrostatic self-assembly with reduced graphene oxide [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(10): 6959-6969.
- [57] PASTEUR L. On the relations that can exist between crystalline form, and chemical composition, and the sense of rotary polarization [J]. *Annales de Chimie et de Physique*, 1848, 24: 442-459.
- [58] BISOYI H K, LI Q. Light-directed dynamic chirality inversion in functional self-organized helical superstructures [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(9): 2994-3010.
- [59] CHEN P, WEI B Y, HU W, *et al.* Liquid-crystal-mediated geometric phase: from transmissive to broadband reflective planar optics [J]. *Advanced Materials*, 2019, doi: 10.1002/adma.201903665.
- [60] POP F, ZIGON N, AVARVARI N. Main-group-based electro-and photoactive chiral materials [J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(14): 8435-8478.
- [61] FU J X, NAYANI K, PARK J O, *et al.* Spontaneous emergence of twist and the formation of a monodomain in lyotropic chromonic liquid crystals confined to capillaries [J]. *NPG Asia Materials*, 2017, 9(6): e393.
- [62] NAYANI K, FU J X, CHANG R, *et al.* Using chiral tactoids as optical probes to study the aggregation behavior of chromonics [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2017, 114(15): 3826-3831.
- [63] CHENG G Q, YU W, LIU K, *et al.* Entropy-driven self-assembly of chiral nematic liquid crystalline phases of agnr@Cu₂O hyper branched coaxial nanorods and thickness-dependent handedness transition [J]. *Nano Research*, 2017, 11(2): 1018-1028.
- [64] SANG Y T, HAN J L, ZHAO T H, *et al.* Circularly polarized luminescence in nanoassemblies: generation, amplification, and application [J]. *Advanced Materials*, 2019, doi: 10.1002/adma.201900110.
- [65] ZOLA R S, BISOYI H K, WANG H, *et al.* Dynamic control of light direction enabled by stimuli-responsive liquid crystal gratings [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(27): 1806172.
- [66] BIAN K F, SCHUNK H, YE D M, *et al.* Formation of self-assembled gold nanoparticle supercrystals with facet-dependent surface plasmonic coupling [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 2365.
- [67] GONG J X, NEWMAN R S, ENGEL M, *et al.* Shape-dependent ordering of gold nanocrystals into large-scale superlattices [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 14038.
- [68] GONG J X, LI G D, TANG Z Y. Self-assembly of noble metal nanocrystals: fabrication, optical property, and application [J]. *Nano Today*, 2012, 7(6): 564-585.
- [69] HALAS N J, LAL S, CHANG W S, *et al.* Plasmons in strongly coupled metallic nanostructures [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 111(6): 3913-3961.
- [70] TABOR C, VAN HAUTE D, EL-SAYED M A. Effect of orientation on plasmonic coupling between gold nanorods [J]. *ACS Nano*, 2019, 3(11): 3670-3678.
- [71] FUNSTON A M, NOVO C, DAVIS T J, *et al.* Plasmon coupling of gold nanorods at short distances and in different geometries [J]. *Nano Letters*, 2009, 9(4): 1651-1658.
- [72] WANG L, JIN Y, DENG J, *et al.* Gold nanorods-based fret assay for sensitive detection of Pb²⁺ using 8-17dnzyme [J]. *Analyst*, 2011, 136(24): 5169-5174.
- [73] ZENG Q H, ZHANG Y L, LIU X M, *et al.* Multiple homogeneous immunoassays based on a quantum dots-gold nanorods fret nanoplatform [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(12): 1781-1783.
- [74] LIU G L, FENG D Q, QIAN Y L, *et al.* Construction of FRET biosensor for off-on detection of lead ions based on carbon dots and gold nanorods [J]. *Talanta*, 2019, 201: 90-95.
- [75] WU M M, WANG X Y, WANG K, *et al.* Sequence-specific detection of cytosine methylation in DNA *via* the FRET mechanism between upconversion nanoparticles and gold nanorods [J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(54): 8377-8380.
- [76] DEEGAN R D, BAKAJIN O, DUPONT T F, *et al.* Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops [J]. *Nature*, 1997, 389(6653): 827-829.

- [77] XIE Y, GUO S M, GUO C F, *et al.* Controllable two-stage droplet evaporation method and its nanoparticle self-assembly mechanism [J]. *Langmuir*, 2013, 29(21): 6232-6241.
- [78] HUANG Y, ZHANG X, RINGE E, *et al.* Tunable lattice coupling of multipole plasmon modes and near-field enhancement in closely spaced gold nanorod arrays [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 23159.
- [79] REGUERA J, LANGER J, DE ABERASTURI D J, *et al.* Anisotropic metal nanoparticles for surface enhanced Raman scattering [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(13): 3866-3885.
- [80] WEI W B, WANG Y R, JI J J, *et al.* Fabrication of large-area arrays of vertically aligned gold nanorods [J]. *Nano Letters*, 2018, 18(7): 4467-4472.
- [81] XIE Y, GUO S M, JI Y L, *et al.* Self-assembly of gold nanorods into symmetric superlattices directed by OH-terminated hexa(ethylene glycol) alkanethiol [J]. *Langmuir*, 2011, 27(18): 11394-11400.
- [82] GWO S, CHEN H Y, LIN M H, *et al.* Nanomanipulation and controlled self-assembly of metal nanoparticles and nanocrystals for plasmonics [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(20): 5672-5716.
- [83] ALVAREZ-PUEBLA R A, AGARWAL A, MANNA P, *et al.* Gold nanorods 3D-supercrystals as surface enhanced Raman scattering spectroscopy substrates for the rapid detection of scrambled prions [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2011, 108(20): 8157-8161.
- [84] POMPA P P, MARTIRADONNA L, TORRE A D, *et al.* Metal-enhanced fluorescence of colloidal nanocrystals with nanoscale control [J]. *Nature Nanotechnology*, 2006, 1(2): 126-130.
- [85] PENG B, LI Z P, MUTLUGUN E, *et al.* Quantum dots on vertically aligned gold nanorod monolayer: Plasmon enhanced fluorescence [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(11): 5592-5598.
- [86] XIE Y, JIA Y F, LIANG Y J, *et al.* Real-time observations on crystallization of gold nanorods into spiral or lamellar superlattices [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(15): 2128-2130.
- [87] XIE Y, LIANG Y J, CHEN D X, *et al.* Vortical superlattices in a gold nanorods' self-assembled monolayer [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(6): 3064-3068.
- [88] LIANG Y J, XIE Y, CHEN D X, *et al.* Symmetry control of nanorod superlattice driven by a governing force [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1410.
- [89] LLOYD J A, LIU Y W, NG S H, *et al.* Self-assembly of spherical and rod-shaped nanoparticles with full positional control [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(47): 22841-22848.
- [90] SAU T K, MURPHY C J. Self-assembly patterns formed upon solvent evaporation of aqueous cetyltrimethylammonium bromide-coated gold nanoparticles of various shapes [J]. *Langmuir*, 2005, 21(7): 2923-2929.
- [91] BARRIGA H M G, HOLME M N, STEVENS M M. Cubosomes: the next generation of smart lipid nanoparticles? [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(10): 2958-2978.
- [92] MAYER M, SCHNEPF M J, KONIG T A F, *et al.* Colloidal self-assembly concepts for plasmonic metasurfaces [J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(1): 1800564.

作者简介:



刘骁多(1993—),女,辽宁阜新人,学士,博士研究生,2016年于辽宁大学获得学士学位,主要从事贵金属、磁性纳米颗粒液晶态组装以及多孔复合材料制备、应用方面的研究。E-mail: 2596458949@buaa.edu.cn



谢勇(1982—),男,山东淄博人,博士,副教授,2012年于北京航空航天大学获得博士学位,主要从事贵金属、磁性、半导体纳米颗粒制备、液晶态组装、磁性软物质及纳米多孔材料等方面的研究。E-mail: xiey@buaa.edu.cn