

金纳米棒

金纳米棒是一种尺度从几纳米到上百纳米的棒状金纳米颗粒。金是一种贵金属材料，化学性质非常稳定，金纳米颗粒沿袭了其体相材料的这个性质，因此具有相对稳定，却非常丰富的化学物理性质。金纳米棒拥有随长宽比变化，从可见(550 nm)到近红外(1550 nm)连续可调的表面等离子体共振波长，极高的表面电场强度增强效应(高至 $10e7$ 倍)，极大的光学吸收、散射截面，以及从 50%到 100%连续可调的光热转换效率。由于它独特的光学、光电、光热、光化学、以及分子生物学性质，金纳米棒在材料科学界正受到强烈的关注，并引发众多材料学家、生物化学家、医学家、物理学家、微电子工程师等科研工作者对之进行广泛和深入的研究。

金纳米棒的合成

种子诱导生长法已成为当今化学方法合成高纯度溶剂相金纳米棒胶体溶液的最有效途径。十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)是金纳米棒合成中最常用的表面活性剂之一。

金纳米棒的表征

表面等离子体共振

金纳米棒的表面等离子体共振会引起其对可见与近红外波段特定波长光的散射和吸收，因此，可见、红外消光光谱法可用于表征即时合成的金纳米棒胶体溶液的光学性质，即其中金纳米棒的表面等离子体共振性质。暗场散射法亦常被用于表征单个金纳米棒表面等离子体共振引发的光散射性质。

形貌结构

金纳米棒是一种棒状金纳米颗粒，长度在 20 nm 到 200 nm 范围连续可调，宽度在 5 nm 到 100 nm 范围连续可调。扫描电子显微镜和透射电子显微镜常被用于对金纳米棒的形貌结构进行表征。其中高分辨透射电子显微镜可用于表征金纳米棒的晶格结构和表面晶面分布。

表面晶面结构

在水中由十六烷基三甲基溴化铵稳定的金纳米棒表面可显示出高指数晶面。其化学活性远高于由其他低指数晶面包围的金纳米颗粒。高指数晶面包围的金纳米棒还可以作为模板诱导生成钯的高指数晶面，这种钯的衍生高指数晶面具有极高的催化活性，可用于高通量催化 Suzuki 偶联反应(Suzuki Coupling)。[2]

金纳米棒的应用

在生命科学上的应用

1. 体外诊断：基于金纳米棒的表面等离子体共振性质而开发的生物传感器可被用于生物医学上的体外诊断。详情参见下文“在传感器方面的应用”。[3]
2. 体内成像：金纳米棒在近红外波段对光有强烈的散射，而生物体在这个波段的散射背景较弱，这使得金纳米棒可以作为基于光散射的生物成像对比剂。由于金纳米棒的高稳定性、低毒性，并且其光散射效应没有荧光淬灭类似的失效途径，这些优良的性质使得金纳米棒成为优于传统的基于染料或半导体量子点的染色剂。[4]
3. 体内治疗：金纳米棒总的消光包括散射和吸收两部分，对于直径小于 10 nm 的金纳米棒，光的吸收远大于散射，而吸收的这部分能量最终将通过晶格的弛豫转化为热能。[5]另一方面，对于生物体来说，近红外波段的辐射具有窗口效应，该频段的辐射能够以微弱的损失穿透生物体组织。因此可以利用金纳米棒在近红外波段较高的光吸收截面和优良的光热转换效率来制造光热疗法的试剂。通过在金纳米棒表面包覆一层与体液相容性良好的聚合物分子，金纳米棒可以在生物活体内进行长达 15 小时的流通与传输。科学家已经证明，金纳米棒以及相关的纳米结构可以通过光热疗法，在较小的光照剂量下杀死癌细胞。

在催化领域的应用

在相同温度和化学物理环境下，钯或铂包覆的金纳米棒具有比相同剂量纯钯或纯铂催化剂具有更高的催化活性，同时兼具较好的稳定性。特别是在有光线(例如日光)照射的情况下，这种复合催化剂中的金纳米棒可以吸收光能并转化成热能，这种光热转换使得金纳米棒表面十几个纳米范围内的局域温度提升几十到几百摄氏度。这种局域温度的提升一方面为催化反应在纳米颗粒表面的进行提供温度活化，另一方面又节省了将整个溶液体系加热所需的能量。是一种更绿色、更节能的催化剂。科学家们相信钯或铂包覆的金纳米棒可能具有更高的催化选择性，但这个命题是否成立仍有待实验验证。

在传感器方面的应用

1. 表面增强拉曼散射：单分散、或是耦合的金纳米棒有极强的表面电场增强效应，在表面增强拉曼散射(Surface Enhanced Raman Scattering)的应用中能作为拉曼增强剂使用。金纳米棒拉曼增强剂比传统的银纳米颗粒拉曼增强剂具有更高的物理和化学稳定性，更长的储存时间和使用寿命。这使金纳米棒在基于拉曼散射信号的传感器中拥有极佳的应用机会。

2. 基于折射率敏感度的微量分子探测：金纳米棒周围几个纳米范围内的戒指可以显著影响它的表面等离子体共振性质：随着戒指折射率的增大，金纳米棒表面等离子体共振峰会随之红移。红移的相对大小可用折射率敏感度来衡量。这一性质是的金纳米棒可被用于微量分子的检测。

3. 基于纳米颗粒组装的微量分子、离子探测：在某些特定分子或离子的作用下，裸露的或者具有表面修饰的金纳米棒会以有序的方式进行组装，或者以无序的方式发生团聚。金纳米棒的组装或团聚会引起其特征光谱的变化(某些情况下可凭肉眼直接观察其颜色变化)，基于这种原理可以探测这些特定分子或离子在溶液中的存在，进而确定其含量。

4. 基于能级共振耦合效应的微量分子、离子探测：通过静电相互作用，带电荷的染料分子可被吸附在金纳米棒的表面。当金纳米棒的表面等离子体共振能级与吸附在其表面的染料分子的吸收能级简并时，这个系统会发生能级共振耦合效应，这种共振耦合会造成金纳米棒等离子体共振峰的大幅移动。在溶液中一些其他特定分子或离子的作用下，表面静电吸附的染料分子会脱吸附而离开金纳米棒的表面，从而消除共振耦合效应，并引起等离子体共振峰的回移。基于这种原理，可以探测这些特定分子或离子在溶液中的存在。

在光学元件上的应用

1. 近红外滤光片：由于其在近红外波段强烈的吸收，金纳米棒可用于制作滤光片。

2. 非线性光学元件：表面等离子体共振导致金纳米棒表面电场强度被极大的增强(高至 10^7 倍)，这种电场增强效应降低了达到非线性效应所需的照射光强阈值，从而可被用于制造各种非线性光学元件。

3. 偏振片：金纳米棒拥有一个平行于长轴方向和两个简并的垂直于长轴方向的等离子体共振模式，分别被称为轴向表面等离子体共振模和径向表面等离子体共振模。其中径向表面等离子体共振模处于 500 nm 至 530 nm，调谐范围小，强度弱。而长轴表面等离子体共振模随长径比变化可在可见(550 nm)至近红外波段(1550 nm)连续可调，强度远高于径向模式，并且为平行于长轴方向的线偏振模式。如果将金纳米棒按照一个方向排列起来，则偏振方向平行于这个方向的光场分量将被金纳米棒的轴向等离子体共振模吸收，而偏振方向垂直于这个方向的光场分量则不受影响的透过。基于这个原理可以制成波长范围在 550 nm 到 1550 nm 的金纳米棒偏振片。

吸收增强型薄膜太阳能电池

为了节省半导体原材料的用量，薄膜型太阳能电池的吸收层膜厚可薄至几百个纳米。当半导体吸收层厚度低于微米量级时，其本身已不足以吸收全部入射光线，此时便需要辅以适当的结构和材料来增加半导体吸收层的吸光效率。强散射型金纳米棒，由于其较低的光热能

量损失和在可见及近红外波段极强的场增强效应,可以增加薄膜太阳能电池中吸收层在这个波段的吸光效率,从而增加太阳能电池的整体光伏转换效率。

纳米标准物

通过精确控制的合成手段和后处理手段,可生产出形貌极其均一的金纳米棒胶体溶液。其中金纳米棒的长度可从 20 nm 到 200 nm 连续可调,宽度可从 5 nm 到 100 nm 连续可调。这种个体差异极小的金纳米棒可用作纳米尺度下的标准参照物。

防伪

金纳米棒在从可见(550 nm)到近红外(1550 nm)可以有连续的波长响应。尤其是在近红外波段的光学响应,可使金纳米棒成为绝佳的防伪材料。利用在红外不同波段响应的金纳米棒,可以组成纳米红外条形码,这种肉眼不可分辨的条形码,能在红外显示器件上显示出不同的数字组合,甚至图案组合,以适用于高端防伪需求。

光信息存储

金纳米棒的波长可调性以及偏振依赖特性可以用来制备大容量信息存储设备。2009年5月澳大利亚斯温伯恩科技大学的顾敏教授等人在《自然》杂志上发表论文,阐述了如何利用金纳米棒来制造下一代大容量五维信息存储媒介。制造原理是金纳米棒可因其形状不同而对不同波长的光起反应,研究人员因此能在同一张光盘上录制不同波长的颜色信息,加上原有的空间三维,存储容量便大大扩增,这与现有只能录制单一波长颜色的 DVD 相比是一大进步。而光盘的第五维是利用光的偏振特点制造,这使光盘可录制多层不同角度的信息,而且各层信息之间不会产生干扰。利用该报道的新存储技术,一个现有 DVD 大小的光盘理论上可存储 1600G 的数据。与此相比,现有 DVD 光盘的容量一般在 4GB 左右,而取代 DVD 的蓝光光盘也只能存储 50G 的信息。

纳米光电子学

由于在制造纳米光子集成电路上的无限潜力,基于表面等离子体激元的纳米光子学,即表面等离子体激元学,受到了全球庞大的微电子工业的广泛关注。传统光子学元件的尺寸往往限制在微米以上,但能工作在上百太赫兹(10^{12} Hz)的频率,运行速度极快;而微电子元件的尺寸已能缩小到几十纳米,却最高只能工作在吉赫兹频率(10^9 Hz),运行速度相对较慢。如果能将光子线路整合到微电子线路中,将有可能大大提高传统微电子芯片的处理速度。但是,光子学元件和微电子元件的尺寸差距极大地妨碍了它们的整合,从而阻碍了利用光子学元件提高微电子线路运行速度的可能。正因为此,基于表面等离子体激元的纳米光子集成线路成为解决这个尺寸匹配问题的关键因素。为了实现表面等离子体激元纳米光子集成线路,我们需要那些与基本的微电子元件相对应的表面等离子体激元元件。到目前为止,这方面的突破性工作都集中在被动型表面等离子体激元元件,例如等离子体激元波导,谐振器和耦合器。而关于主动型表面等离子体激元元件的研究却十分有限,例如表面等离子体激元调制器和开关。香港中文大学王建方教授研究[1]组报道了一种基于金纳米棒可控共振耦合的表面等离子体开关。[10]这样一个开关由单个金纳米棒和其周围的光至变色分子组成,大小不到一百纳米,金纳米棒和分子都被封装在一层二氧化硅薄膜中。而它的开关属性则是由紫外光来触发,由暗场散射技术来监测。操纵这样单个表面等离子体激元开关所需要的触发功率和能量只有大约 13pW 和 39pJ,而它的调制深度则可以达到 7.2dB。这种光控等离子体激元开关可以作为纳米光子线路中的一个开关元件,从而能够于微电子元件很好的耦合,解决它们之间的尺寸匹配问题