

# 磁响应智能光学纳米材料研究进展

吴之怡, 张城城, 李超然, 何 乐

(苏州大学 功能纳米与软物质研究院 江苏省碳基功能材料与器件重点实验室, 江苏 苏州 215000)

**摘 要:** 智能光学纳米材料也称为响应性光学纳米材料, 是一类能够响应外界刺激产生光学性质变化的新兴材料, 在国防军事、显示、传感、防伪、人工智能等领域具有广泛的应用前景。其中, 以磁场为刺激手段的磁响应光学纳米材料因其响应速率快、灵敏度高、可逆性好、无接触式操控等优点受到了广泛的关注。经过研究者们多年的努力, 已经发展出多种类型的磁响应智能光学纳米材料, 实现了利用磁场调控结构色、透光率、表面等离子共振等多种光学性质, 并探索了在多个领域的应用。综述了近年来磁响应智能光学纳米材料的研究进展, 从磁场调控球形纳米粒子组装结构和非球形纳米粒子取向的原理出发, 分类介绍了调控单一光学性质的磁响应智能光学纳米材料, 然后概述了具有多重磁光效应的新型智能光学材料, 最后对该领域的挑战和未来发展进行了展望。

**关键词:** 智能光学材料; 磁光效应; 磁响应光子晶体; 磁响应液晶; 光功能纳米材料

**中图分类号:** O482.55; TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2021)05-0321-10

## Research Progress on Magnetically Responsive Smart Optical Nanomaterials

WU Zhiyi, ZHANG Chengcheng, LI Chaoran, HE Le

(Jiangsu Key Laboratory for Carbon-Based Functional Materials & Devices, Institute of Functional Nano & Soft Materials (FUNSOM), Soochow University, Suzhou 215000, China)

**Abstract:** Smart optical nanomaterials, also known as responsive optical nanomaterials, can allow the modulation of their optical properties in response to external stimuli and thus hold great promise for emerging applications in military camouflage, display, sensing, counterfeiting, artificial intelligence, etc. Among them, magnetically responsive optical nanomaterials have attracted tremendous attention owing to their fast response to external magnetic fields, high sensitivity, full reversibility of tuning, and contactless control. During the past two decades, intensive efforts have been made to develop various types of magnetically responsive optical nanomaterials and explore their applications in diverse areas. These studies have enabled magnetic tuning of different optical properties such as structural color, transmittance, and localized surface plasmon resonance. In this review, we summarize recent advances in the developments of various magnetically-responsive smart optical nanomaterials. Mechanisms of magnetically tuning the structure of colloidal assemblies and the orientation of non-spherical colloids are first introduced. We then describe several examples of magnetically responsive smart optical materials based on magnetic tuning of a single optical property, such as the diffraction, transmittance, and plasmonic excitation. Recent breakthroughs in the development of smart optical materials with multiple magneto-optical responses are also highlighted. Finally, perspectives in terms of challenges and future research in this area are discussed.

**Key words:** smart optical materials; magneto-optical effects; magnetically responsive photonic crystals; magnetically responsive liquid crystals; functional optical nanomaterials

收稿日期: 2021-02-04 修回日期: 2021-04-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21902113)

第一作者: 吴之怡, 男, 1994年生, 博士,

Email: 20184014021@stu.suda.edu.cn

通讯作者: 何 乐, 男, 1987年生, 教授, 博士生导师,

Email: lehe@suda.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202102005

## 1 前 言

智能光学纳米材料也称为响应性光学纳米材料, 是一类能够响应外界刺激产生光学性质变化的新兴材料, 在国防军事、显示、传感、防伪、打印、人工智能等诸多领域具有广泛的应用前景<sup>[1-8]</sup>。经过几十年的发展, 研究者们开发了种类丰富的智能光学纳米材料, 实现了

利用外界刺激调控材料的衍射、发射、吸收、旋光和折射等光学性质<sup>[9-16]</sup>。现有的智能光学纳米材料的刺激手段主要包括温度、湿度、磁场、电场、机械应力、化学环境等<sup>[17-24]</sup>。其中,以磁场为刺激手段的磁响应光学纳米材料因其响应速率快、灵敏度高、可逆性好、无接触式操控等优点引起了广泛关注。此外,磁场诱导胶体粒子自组装提供了一种快速构建光学结构的高效方法。磁组装的原理是利用永磁体或者电磁铁产生的外部磁场诱导胶体粒子产生偶极-偶极或偶极-磁场相互作用,从而驱动粒子快速组装。相比其他组装方法,磁组装具有效率高、过程可逆、组装结构复杂度高、空间定位精准等突出优势,为磁响应光学纳米材料的发展奠定了基础。

经过多年的努力,研究者们不仅发展出多种类型的磁响应智能光学纳米材料,实现了利用磁场调控其结构色、透光率、表面等离子共振等多种光学性质,还探索了其在多个领域的应用。为了推动该领域的发展,本文综述了近年来磁响应智能光学纳米材料的研究进展,从磁场调控球形纳米粒子组装结构和非球形纳米粒子取向的原理出发,分类介绍了调控单一光学性质的磁响应智能光学纳米材料,然后概述了具有多重磁光效应的新型智能光学材料,最后对磁响应智能光学纳米材料领域的挑战和未来发展进行了展望。

## 2 磁组装与调控机制

目前,磁响应智能光学纳米材料大多基于磁性胶体粒子及其组装结构,通过施加外加磁场,调节粒子-磁场或粒子-粒子之间的相互作用,改变组装体的结构、周期性或者各向异性粒子的取向,进而实现光学性质的调控。因此,首先简要介绍磁组装与调控的机制。

磁响应智能光学纳米材料主要采用磁性较强的超顺磁性和铁磁性胶体粒子(统称为磁性胶体粒子)。磁性胶体粒子的磁诱导组装是由磁偶极子之间以及磁偶极子与外场之间的作用力来驱动的。当施加外部磁场时,磁性胶体粒子被诱导磁偶极矩 $\mu(\mu=\chi HV)$ 磁化,其中 $\chi$ 为颗粒的体积磁化率, $H$ 为局部磁场强度, $V$ 为颗粒体积。

在外界磁场作用下,两个超顺磁性粒子的相互作用力示意图如图 1,粒子之间的磁偶极子作用力可表示为式(1):

$$F = 3\mu^2(1 - 3\cos^2\alpha)/d^4 \quad (1)$$

其中, $\mu$ 是诱导磁偶极矩, $\alpha$ 是外磁场和偶极球心连线之间的夹角, $d$ 为两个偶极球心的距离。当两个磁偶极子沿垂直磁感线方向排列时, $F = 3\mu^2/d^4$ ,偶极-偶极作用力为排斥力;当两个偶极沿磁场方向排列时, $F = -6\mu^2/d^4$ ,偶极-偶极作用力为吸引力。具体而言,当 $0^\circ \leq \alpha < 54.09^\circ$ 时,超顺磁性粒子间表现出磁性吸引力,当 $54.09^\circ < \alpha \leq 90^\circ$ 时,则表现出排斥作用。因此磁性颗

粒之间的磁性相互作用具有各向异性的特征。该相互作用与颗粒之间的相对位置有关。当粒子沿着磁场方向排列时,两个粒子相互吸引,肩并肩排列时则相互排斥。当偶极间作用力强到足以克服热运动时,将会诱导粒子组装成一维链状结构。当颗粒间的磁吸引力与静电或位阻排斥力达到平衡时,颗粒自组装形成周期性排列的有序结构。当磁场强度改变时,颗粒间距发生变化以达到新的平衡。

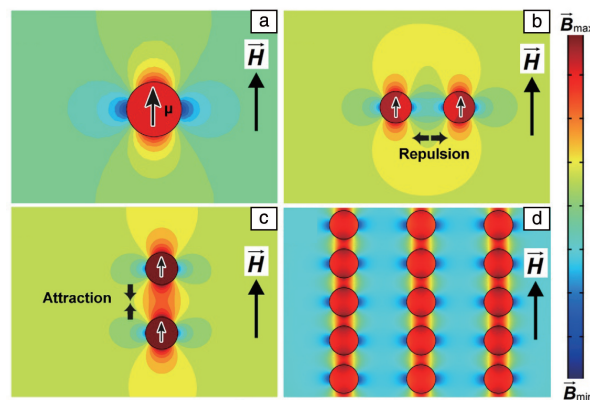


图 1 磁场中磁性粒子的相互作用力示意图<sup>[18]</sup>: (a) 颗粒之间产生的偶极矩和相应磁场分布, (b) 颗粒之间产生的排斥力, (c) 颗粒之间产生的吸引力, (d) 纳米颗粒组装成的链状结构

Fig. 1 Magnetic field distribution around a superparamagnetic particle with a dipole moment in the same direction as the external field (a); the repulsive (b) and attractive (c) dipole-dipole forces in different particle configurations drive the formation of particle chains along the magnetic field; the color bar on the right shows the relative strength of the local magnetic field (d)<sup>[18]</sup>

随着颗粒浓度增加与磁作用力增强,磁性胶体粒子将从一维链状结构演化成二维及三维胶体晶体。此外,磁性相互作用力还能导致三维有序结构发生相变(例如 fcc-hcp 转变),从而改变组装体的光学性质<sup>[25]</sup>。在非均匀外加磁场中,颗粒-磁场之间的作用力驱使磁性粒子往高磁场区域迁移,导致局部颗粒浓度的变化,进而导致组装体的光学性质发生变化。

除了诱导产生偶极-偶极相互作用力,磁场还经常被用来控制非球形磁性纳米粒子的取向<sup>[26]</sup>。各向异性磁性粒子在受到磁场作用被磁化时会自发产生取向,产生的退磁场方向与磁化相反, $H_{\text{demag}} = \mu_0 \cdot N \cdot m$ ,其中 $N$ 为退磁因子张量, $m$ 为感应磁矩。然后积分得到粒子在自身退磁场中的能量如式(2):

$$E_{\text{demag}} = -\frac{1}{2} \int H_{\text{demag}} \cdot m \cdot dV = -\frac{1}{2} \int \mu_0 (N \cdot m) \cdot m \cdot dV \quad (2)$$

假设趋向于无穷,表达式可以进一步简化为:

$$E_{\text{demag}} = \frac{1}{4} \mu_0 \cdot m^2 \cdot \sin^2 \beta \quad (3)$$

其中,  $\beta$  是各向异性颗粒主轴与磁场方向之间的夹角。根据式(3)可以得知, 当各向异性胶体粒子长轴取向与外加磁场方向一致时, 其磁场能量小, 因此可以通过改变外加磁场方向调节各向异性磁性颗粒的取向, 为磁控光学调控提供额外的手段。

### 3 单一磁光效应的磁响应光学纳米材料

#### 3.1 磁响应光子晶体

1987年, Yablonovitch E 和 John S 发现不同的介电材料周期性排列后会改变电磁波的散射, 导致某些波段的电磁波在其中无法传递, 进而形成了类似半导体禁带的“光子带隙”, 这类材料被称为光子晶体 (photonic crystals, PCs)<sup>[27, 28]</sup>。光子晶体的带隙位置或衍射波长一般由材料的介电常数和空间排列规律决定如式(4):

$$\lambda = 2nd \sin \theta \quad (4)$$

其中,  $\lambda$  是入射光的波长,  $n$  为体系的平均折射率,  $d$  为晶格中各平面之间的间距,  $\theta$  为入射光与衍射晶面之间的夹角。当施加磁场改变光子晶体的对称性、晶格常数或取向时, 就会导致带隙位置变化。响应型光子晶体是目前被研究最广泛的智能光学材料。

由于较强的磁响应和良好的胶体分散性, 超顺磁性纳米粒子是构筑磁响应光子晶体的主要单元。例如, 以超顺磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  胶体纳米晶体簇 (CNCs) 为组装单元, Yin 等发展了响应速率快、可变范围宽、完全可逆调控的磁响应一维链状光学结构<sup>[29, 30]</sup>。CNCs 的直径在 100~200 nm 之间, 由 10 nm 大小的超顺磁  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米晶组成, 这种团簇结构不仅增强了粒子的磁响应和磁相互作用, 而且避免了尺寸增加导致颗粒从超顺磁性向铁磁性的转变。在较弱的外部磁场作用下,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  CNCs 在 1 s 内快速组装形成规则排列的一维光子晶体结构, 其光子带隙 (或结构色) 由链内相邻颗粒之间的间距  $d$  决定, 通过改变磁场强度, 实现了在整个可见光谱内调控光子带隙 (图 2)<sup>[18, 31]</sup>。

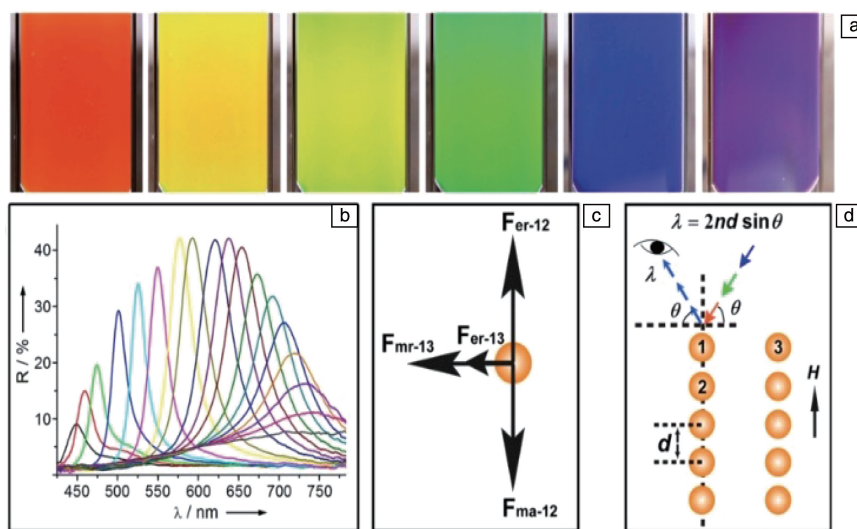


图2 封装在毛细管中的 CNCs 水分散液颜色随磁场强度增加发生蓝移的照片 (a), 同一样品在不同磁场下的反射光谱 (b), 链内和链间磁性粒子相互作用力的示意图 (c), CNCs 链的 Bragg 衍射示意图 (d)<sup>[18]</sup>

Fig. 2 Digital photos showing the diffraction color change in a typical colloidal nanocrystal clusters (CNCs) dispersion encapsulated in a capillary tube in response to a magnetic field with increasing intensity from left to right (a), reflectance spectra of the same sample in different magnetic fields (b), illustration of interparticle forces inside the chain and between different chains (c), scheme of Bragg diffraction from the chains of CNCs (d)<sup>[18]</sup>

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  CNCs 磁控组装和调控的关键在于颗粒间同时存在着磁偶极和静电排斥两种作用力。沿着链的方向, 颗粒间的磁性引力与静电力达到平衡, 而相邻链之间的磁斥力和静电力又会使链彼此保持距离。由于颗粒间距  $d$  受外加磁场强度控制, 链的光学性质可以通过改变外部磁场强度实现动态调控。例如, 增强磁场会产生更强的磁性吸引, 使粒子靠得更近, 从而产生衍射峰的蓝移。

相比于传统密堆积三维胶体光子晶体,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  CNCs

一维光子晶体在很低的颗粒浓度条件下 (水溶液中的体积分数仅为 0.1%) 就能展现出明亮的结构色, 这主要是因为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和水介质的折射系数差别较大, 同时  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  对杂散光的吸收提高了结构色的对比度。CNCs 一维光子晶体链是在磁场诱导下形成的动态结构, 施加磁场时, 颗粒之间瞬间产生较强的磁相互作用, 克服布朗运动, 实现快速组装, 显现结构色; 当撤去磁场时, 布朗运动导致组装结构迅速被破坏, 结构色消失。由于颗粒浓度较



低, CNCs 在溶液中移动的阻力较小, 可以在非常短的时间内实现无序状态与一维有序结构之间的完全可逆切换, 在水溶液体系, CNCs 一维光子晶体的响应速率已经达到了 30 Hz<sup>[4, 22, 32-37]</sup>。

除了控制间距  $d$  外, 也可以利用磁场操控磁性光子晶体的取向( $\theta$ )来构筑磁响应光学结构。例如, Yin 等通过将 CNCs 组装成的一维链状光学结构固定在二氧化硅或光敏高分子中, 获得了响应磁场方向变化从而改变结构色的光子晶体<sup>[38, 39]</sup>。由于相邻粒子之间的偶极相互作用, 为了降低磁性颗粒之间的磁相互作用能量, 链状超顺磁粒子的主轴取向与外加磁场方向保持一致。因此可以通过磁场方向控制该结构与入射光之间的夹角( $\theta$ ), 调节其光学性质。

在外加磁场存在时, 超顺磁纳米粒子和铁磁性纳米粒子的磁偶极矩与外加磁场方向保持一致, 两者的磁作用力并没有本质的区别。在没有外加磁场时, 铁磁性颗

粒之间依然存在着磁相互作用, 在溶液中容易发生团聚, 不利于有序结构的组装和调控。作者团队通过增加铁磁性颗粒的表面电荷, 使颗粒之间产生强的静电排斥力, 从而提高其胶体稳定性, 发展了基于铁磁性颗粒的磁响应光子晶体, 并实现了弱磁场的快速检测<sup>[40]</sup>。相比超顺磁性胶体粒子, 铁磁性粒子对磁场的响应更加灵敏, 能在更弱的外加磁场条件下实现组装与光学性能的调控。

采用各向异性磁性颗粒作为构筑单元, 能够获得具有新颖磁光效应的磁响应智能光学纳米材料。不同于球形磁性胶体颗粒, 非球形颗粒的对称性更低, 组装结构更加复杂多样。例如, Wang 等以铁磁性 Fe@SiO<sub>2</sub> 纳米椭球体作为组装单元(图 3a 和 3b), 构筑了非紧密堆积的三维光子晶体, 利用外加磁场改变纳米椭球的取向, 实现了光子带隙的动态调控<sup>[41]</sup>。通过不断浓缩纳米椭球的胶体分散液, 使粒子间的距离小于静电力的作用范围, 粒子自组装形成三维面心正交晶体。如图 3c 所示,

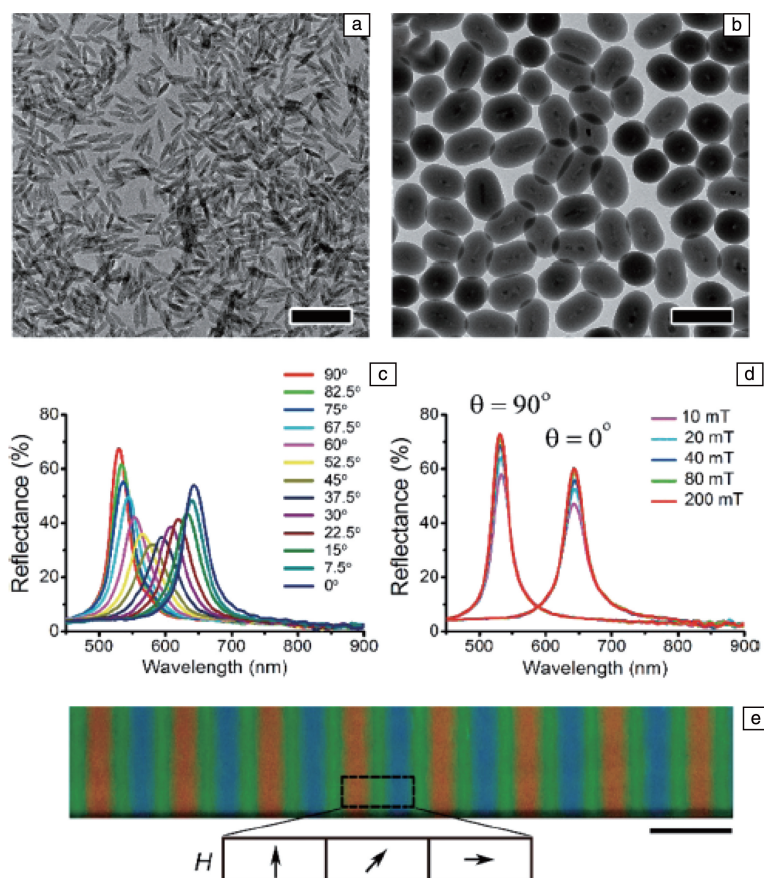


图 3 FeOOH 纳米棒和 Fe@SiO<sub>2</sub> 纳米椭球的 TEM 照片, 比例尺: 200 nm(a, b); 纳米椭球组装结构在不同方向磁场中的反射光谱(c); 不同磁场强度下(磁场方向不变)纳米椭球组装结构的反射光谱(d); 置于冰箱磁铁上面的纳米椭球溶液的数码照片, 外磁场方向如箭头所示, 比例尺: 5 mm(e)<sup>[41]</sup>

Fig. 3 TEM images of FeOOH nanorods and Fe@SiO<sub>2</sub> nanoellipsoids. Scale bar: 200 nm (a, b); reflectance spectra of the as-assembled photonic crystals from Fe@SiO<sub>2</sub> nanoellipsoids under magnetic fields with varying directions (c); reflectance spectra of the as-assembled photonic crystals from Fe@SiO<sub>2</sub> nanoellipsoids under magnetic fields with varying strengths (d); digital image of the as-assembled photonic crystals from Fe@SiO<sub>2</sub> nanoellipsoids under a Halbach array with spatially rotating field directions (as described by the arrows), scale bar: 5 mm (e)<sup>[41]</sup>



随着磁场从垂直到水平方向的变化, 衍射晶面间距逐渐缩小, 衍射峰从 730 nm 蓝移到 510 nm。不同于 CNCs 一维光子晶体, 外加磁场强度对  $\text{Fe}@\text{SiO}_2$  纳米椭球三维光子晶体的带隙位置几乎没有影响, 仅仅改变衍射峰的强度(图 3d)。当置于磁场方向周期性变化的复杂磁场时,  $\text{Fe}@\text{SiO}_2$  分散液呈现出不同颜色的周期性图案, 不同区域分别显示红、绿和蓝 3 种结构色(图 3e)。

### 3.2 磁响应液晶

1883 年, 奥地利植物学家莱尼茨尔观察到胆固醇苯甲酸酯在热熔时有两个熔点, 随后他和德国物理学家雷曼共同利用可加热显微镜研究液晶降温结晶过程, 并在 1888 年出版的《分子物理学》中将具有各向异性晶体双折射性质的脂类化合物命名为“液晶(liquid crystal)”。由于各向异性分子之间的熵相互作用, 液晶的排列顺序可以受到温度、浓度、流动、电场和磁场等外部刺激的影响。受此启发, 各向异性的胶体纳米颗粒也能用来构筑液晶结构, 表现出类似的光学性质。例如, 当各向异性纳米颗粒组装成胶体晶体阵列的时候, 有可能表现出双折射性。当光入射到双折射材料上时, 它会被分成两束具有正交偏振的光线, 其折射率主要取决于光的偏振或传播方向, 此时可以用两个交叉偏振器调制其透射光强度。

虽然传统的液晶材料有可能响应外加磁场, 但是由于材料的低磁化率, 需要极强的磁场才能使分子取向发生改变, 导致其实际应用变得非常困难。虽然研究者们尝试将铁磁性材料直接掺入液晶中, 但通常需要很长的相互作用时间才能诱导出均匀的分子排列。另一种更有效的策略是增强液晶成分的固有磁性, 例如通过将稀土金属离子掺杂到液晶分子中, 或者开发具有更高磁化率的磁响应液晶材料。

Wang 等在 2014 年提出了利用各向异性铁磁性氧化铁纳米棒构筑磁响应液晶的策略, 其工作原理如图 4a 所示<sup>[12]</sup>。研究者以非磁性的  $\text{FeOOH}$  纳米棒作为前驱体, 通过表面二氧化硅包覆增强纳米棒的胶体稳定性, 进而通过高温氢气还原将前驱体转化为 1.5  $\mu\text{m}$  长的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  磁性纳米棒(图 4b)。通过将动态结构固定于光敏高分子中, 证实了  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  磁性纳米棒的取向与外加磁场的方向保持一致。随后利用偏振方向正交的偏振器和检偏器来研究高浓度纳米棒分散液的双折射性质。当外部磁场的方向平行或垂直于偏振器的透射轴时, 透射率接近零, 如图 4d 和 4f 所示。当外部磁场的方向与透射轴的夹角为  $45^\circ$  时, 透射率达到最大值。利用偏振光学显微镜可以观察到最明亮的视野, 如图 4e 和 4g 所示。此外, 结合光刻技术将取向有序的纳米棒固定在聚合物基底中, 获得了双折射光学图案的薄膜, 通过调整磁场

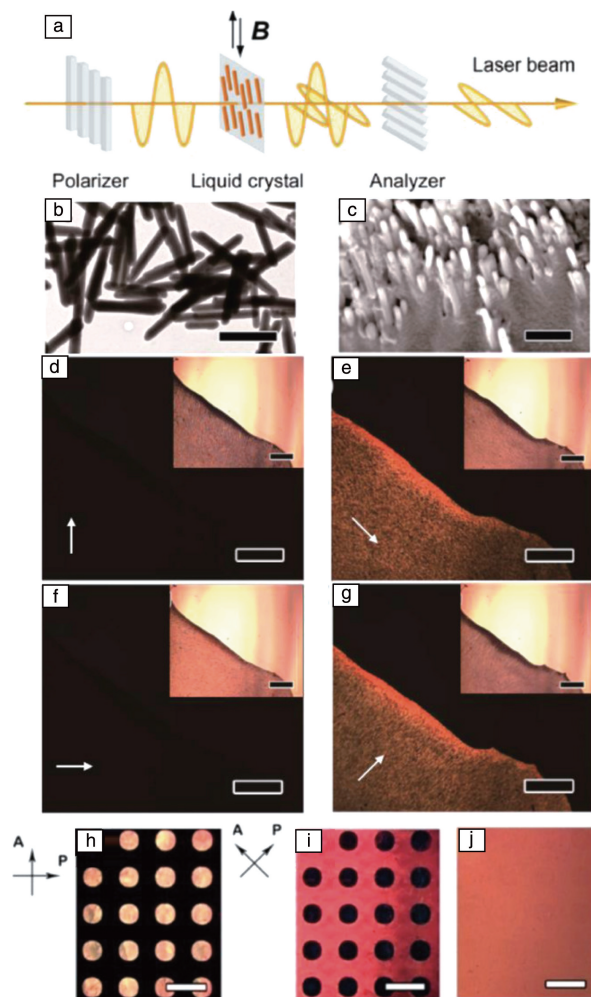


图 4 磁响应液晶的工作原理示意图(a);  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  纳米棒的 TEM 照片(b); 固定在聚合物中的纳米棒液晶 SEM 照片, 比例尺: 1  $\mu\text{m}$ (c); 不同方向的磁场作用下, 液晶样品的偏振光学显微镜(polarized optical microscopy, POM)照片, 磁场方向如白色箭头所示, 插图为相应的明场(optical microscopy, OM)照片(d~g); 封装了不同取向磁性液晶图案的高分子薄膜的 POM 光学照片(h, i)和 OM 光学照片(j)(图 4d~4j 中的比例尺: 500  $\mu\text{m}$ )<sup>[12]</sup>

Fig. 4 Scheme of the basic working principle of magnetically actuated liquid crystals (a); TEM image of the building blocks of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  nanorods (b); SEM image of a fixed magnetic liquid crystal in a polymer matrix, scale bars: 1  $\mu\text{m}$  (c); polarized optical microscopy (POM) images of a liquid crystal sample under magnetic fields with different directions, the transmission axes of the crossed polarizer are in the horizontal and vertical directions, the white arrow indicates the direction of magnetic fields, inset: the corresponding bright-field OM images(d~g); POM (h, i) and OM (j) images of a liquid crystal film under crossed polarizers with different transmission axes, scale bar for (Fig. 4d~4j): 500  $\mu\text{m}$ <sup>[12]</sup>

方向和偏振方向 ( $45^\circ$  和  $0^\circ$ ), 可以产生不同透光率的图案, 如图 4h~4j 所示。这种磁响应液晶的特点是响应速率快、灵敏度高、可逆性强。

### 3.3 磁响应等离子体纳米结构

源于较强的局部等离子体效应 (localized surface plasmon resonance, LSPR), 金、银、铜等金属的纳米结构往往表现出独特的光学性质, 尤其是各向异性的贵金属纳米结构受到广泛的关注。因此利用磁场动态调控贵金属纳米结构的光学性质逐渐成为研究热点。

Wang 等首先提出了利用磁场控制金纳米棒取向进而调节其光学性能的策略<sup>[11]</sup>。由于布朗运动, 分散于溶液中的金纳米棒取向随机分布, 因此溶液表现出各向同性的光学性质。由于金纳米棒本身不具有磁性, 不能通过外加磁场直接控制其取向。针对这一难题, 研究者巧妙地将金纳米棒与磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  纳米棒进行组装, 获得了具有磁响应的贵金属纳米结构 (图 5a), 进而实现了利用磁场控制纳米棒取向, 选择性地激活金纳米棒的一种或者两种 LSPR 模式。如图 5b 和 5c 所示, 当纳米棒长

轴取向与入射光方向一致时, 仅仅激发了横向等离子共振模式 (transverse mode, 沿短轴方向), 溶液呈现出红色; 当纳米棒长轴取向与入射光垂直时, 横向等离子共振和纵向等离子共振 (longitudinal mode, 沿长轴方向) 两种模式同时被激发, 溶液呈现出绿色。除此之外, Goebel 等通过将  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子吸附在金微米片表面也获得了磁响应贵金属光学纳米结构<sup>[42]</sup>。简而言之, 制备等离子体纳米光学材料提供了一种通用的策略<sup>[43, 44]</sup>。

## 4 多重磁光效应的智能光学纳米材料

经过几十年的发展, 研究者们已经开发了种类丰富的智能光学纳米材料, 但是现有体系往往只允许单一光学性质调控, 难以实现同一种材料中的多重光学性质调控, 极大地限制了该领域的进一步发展。最近, 研究者们提出了集成磁响应光子晶体和磁响应液晶特性的新型智能光学纳米材料, 首次实现了利用单一刺激手段 (磁场) 分别调控材料的两种光学性质, 有望开拓磁响应智能光学纳米材料的新应用。

2019 年, Li 等提出了构筑具有各向异性光学性质的磁性纳米棒胶体晶体阵列, 进而利用单一刺激调控多种光学性质的新思路<sup>[45]</sup>。该策略的核心在于选用合适尺寸的均匀磁性纳米棒为组装单元, 组装具有各向异性光学性质的有序结构, 并利用磁场控制纳米棒的取向, 实现光学性能的调控。由于直接制备高质量磁性纳米棒非常困难, 研究者利用模板转化法, 以  $\text{FeOOH}$  纳米棒为模板, 二氧化硅为保护壳层, 制备了胶体分散性好、尺寸形貌均一的核壳结构  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  磁性纳米棒 (图 6a)。值得一提的是, 二氧化硅壳层还提供了磁性颗粒分散和组装所需的表面电荷。当  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  纳米棒在水溶液中的浓度超过临界值时, 颗粒间的强静电排斥作用诱导自组装形成有序排列的胶体晶体阵列结构 (crystalline colloidal array, CCA)。在没有外加磁场存在时, 微晶的取向不一致, 表现出多晶结构。施加磁场后, 微晶的取向与磁场方向保持一致, 发生多晶向准单晶的结构演变。通过改变溶液的离子强度, 验证了静电排斥力是自组装形成胶体晶体阵列结构的驱动力。同时小角度 X 射线散射 (small angle X-ray scattering, SAXS) 原位实验证实了磁场诱导的纳米棒取向控制与结构演变 (图 6b 和 6c)<sup>[37]</sup>。在磁场的作用下, 纳米棒主轴沿磁场方向排列以降低其磁能, 诱导 CCA 从多晶结构转变为准单晶结构。组装后的单斜晶格, 可以视为拉伸的六方密堆积 (hcp) 结构。在形成的单斜结构中, 原始 hcp 晶格中密堆的 (001) 平面沿  $\langle 210 \rangle$  方向转换为新的 (010) 平面。

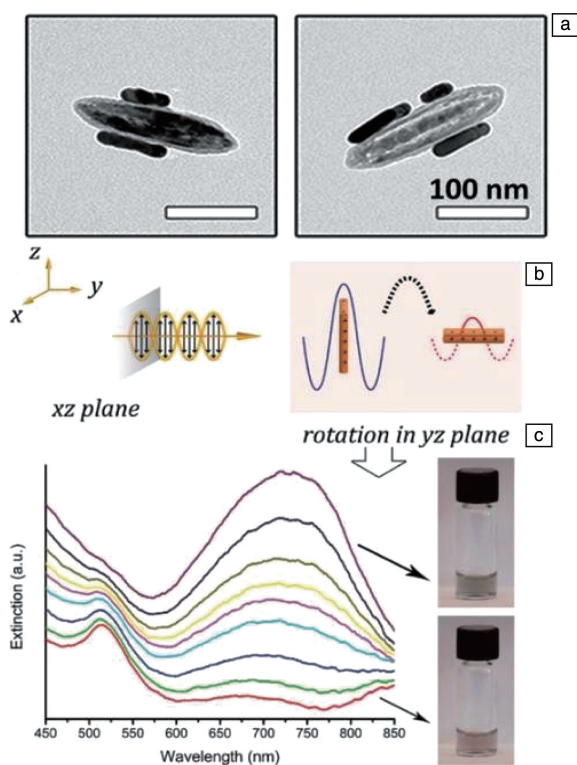


图 5  $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  纳米棒的 TEM 照片 (a), 不同入射光角度条件下激发金纳米棒局部等离子体效应 (LSPR) 模式的示意图 (b), 不同磁场方向条件下,  $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  纳米棒溶液的消光光谱和照片 (c)<sup>[11]</sup>

Fig. 5 TEM images of the  $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  nanorods (a), scheme showing the plasmon excitation of AuNRs under polarized light (b), extinction spectra and photos of a dispersion of  $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  nanorods under a magnetic field of different directions (c)<sup>[11]</sup>



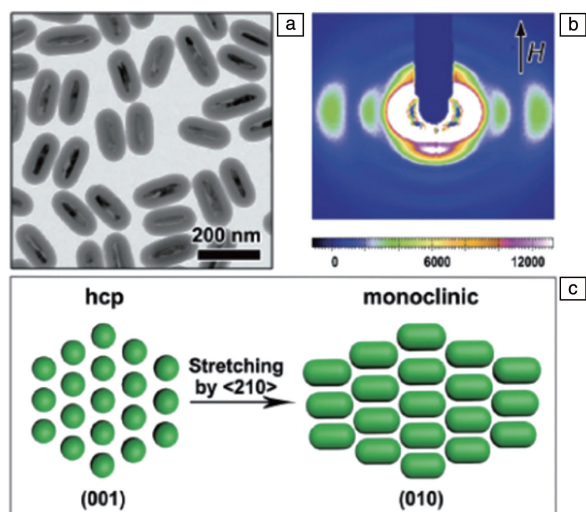


图6  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$  纳米棒的 TEM 照片 (a); 体积分数 21% 的  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$  纳米棒水溶液在 20 mT 的外界磁场下的小角度 X 射线衍射 (SAXS) 图谱, 底部的颜色条展示了相对衍射强度 (b); 晶体结构变化示意图, 在原始 hcp 晶格中密堆的 (001) 平面沿 <210> 方向拉伸并转换为新的 (010) 平面, 形成单斜结构, 纳米棒主轴沿着与磁场方向平行的单斜点阵的 <201> 方向 (c) [37]

Fig. 6 TEM image of the  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$  nanorods (a); small-angle X-ray diffraction pattern of an aqueous suspension of  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$  nanorods (volume fraction  $\phi = 21\%$ ) in the presence of a 20 mT external magnetic field, the color bar on the bottom shows the relative diffraction intensity (b); schematic illustration of the stretching of the hcp lattice along the <210> direction, the (001) facet of the original hcp lattice was transformed into the (010) facet of the new monoclinic structure, the main axis of nanorods is aligned along the <201> direction of the monoclinic lattice, which is parallel to external magnetic fields (c) [37]

纳米棒 CCA 表现出依赖于纳米棒取向的各向异性光学特性, 兼具磁响应光子晶体和液晶的性能。研究表明,

纳米棒取向随磁场方向改变, 导致光子带隙发生变化, 如图 7a 所示。当磁场与入射光平行时, 纳米棒主轴沿入射光线方向排列, 衍射面的晶格间距由纳米棒长轴决定, 此时衍射波长达到最大值, 样品呈现红色结构色。当夹角  $\theta$  为  $45^\circ$  时衍射波长变短, 溶液呈现黄绿色。进一步改变磁场方向使之与入射光方向垂直, 此时纳米棒的短轴决定了衍射晶格的间距, 衍射波长蓝移程度最大, 从而呈现出蓝色。除此之外, 各向异性纳米棒构成的 CCA 还具有磁响应液晶性质, 通过改变磁场和偏振片之间的角度  $\gamma$  可以调节胶体晶体阵列的透光率, 如图 7b 所示, 当  $\gamma$  等于  $0^\circ$  或  $90^\circ$  时, 透射光的强度最小, 在偏光显微镜下观察到最暗的视图。透射光强度在  $\alpha = 45^\circ$  时达到最大, 观察到最亮的视图。值得一提的是, 在较弱的旋转磁场 (5 mT) 作用下, 透射光的强度就能发生周期性变化, 频率达到 50 Hz, 该频率与商业液晶显示器的频率相当。考虑到纳米棒 CCA 优异的胶体稳定性以及可控性, 该材料具有潜在的应用价值。

除了磁性纳米棒以外, 其他的一维磁性纳米粒子也可以作为组装单元, 构筑具有多重磁光效应的智能光学纳米材料。这类材料的关键在于其光学各向异性和磁场可控性, 后者通常是采用磁场控制材料的取向, 改变与入射光的夹角, 从而呈现出不同的光学性质。Liu 等采用类似的模板转化法, 合成了尺寸与形貌均匀的磁性椭圆球形胶体颗粒 (图 8a), 并利用微流控限域组装技术, 制备了具有多重磁光效应的超颗粒 (supraparticles) [46]。磁性纳米椭圆球组装有序结构的关键在于利用外加磁场使其取向保持一致。研究发现磁性椭球的组装行为取决于液滴的表面能和静磁能之间的竞争。在液滴挥发的过程中, 在限域空间的条件下, 组装结构还可能受到动力学控制, 从而获得介稳态组装结构, 例如非密堆二维有序结构, 如图 8b 所示。区别于球形粒子组装而成的传统超颗粒, 该磁性椭圆球超颗粒却展现出各向异性的光学性能,

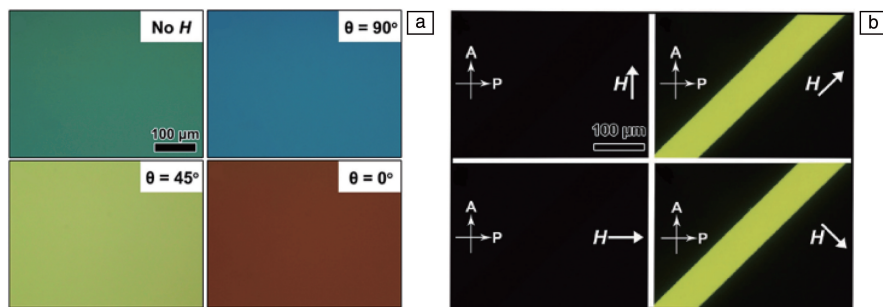


图7  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$  纳米棒胶体晶体阵列样品的暗场光学显微照片, 展示了磁场对体积分数为 21% 的样品结构色的磁场调控 (a); 在不同磁场方向下, 封装在微流控芯片通道下体积分数为 21% 的  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$  纳米棒 CCA 样品的明场光学显微照片 (b) [45]

Fig. 7 Dark-field optical microscopy images showing magnetic tuning of structural color of a  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$  nanorod crystalline colloidal array (CCA) sample (volume fraction  $\phi = 21\%$ ) (a); OM images of bright field showing the magnetic tuning of transmittance of a  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$  nanorod CCA sample (volume fraction  $\phi = 21\%$ ) sealed in a microfluidic channel (b) [45]



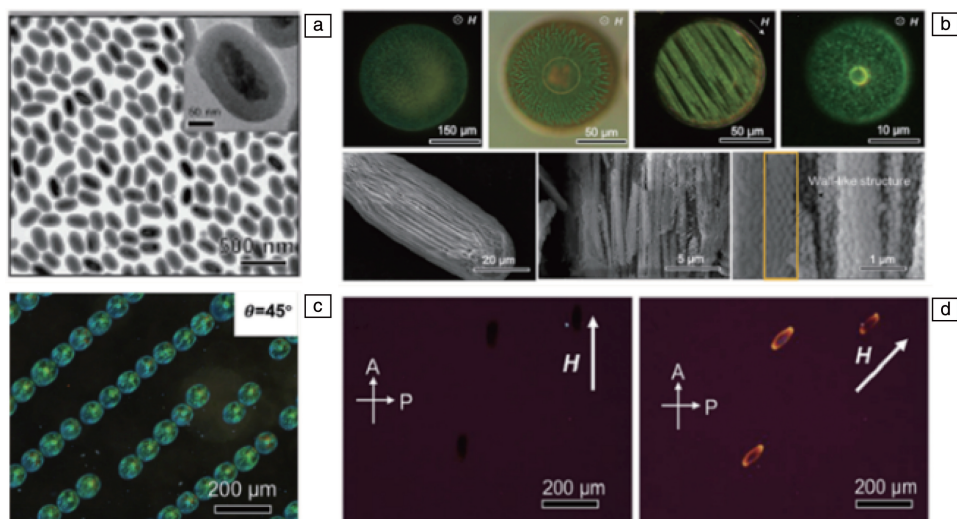


图 8  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  纳米椭球的 TEM 照片 (a); 磁性纳米椭球微流控限域独立性组装过程的暗场光学显微镜图像和 SEM 照片 (b); 利用磁场调控磁性椭球光子晶体超颗粒结构色的暗场光学显微照片 (c); 利用磁场调控磁性椭球光子晶体超颗粒透光率的明场偏振光学显微照片 (d) [46]

Fig. 8 TEM image of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  nanoellipsoids (a); dark-field optical microscope images showing the microfluidic channel assembly of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  nanoellipsoids and SEM images of a broken nanoellipsoid-based supraparticle dried in the presence of an external magnetic field (b); dark-field optical microscope image showing magnetic tuning of structural color of PCSs (c); POM images showing the magnetic tuning of transmittance of nanoellipsoid-based PCSs dispersed in water (d) [46]

并且后续能够利用磁场控制超颗粒取向, 调控其结构色或透光率(图 8c 和 8d)。这也是首次在光子晶体超颗粒中观察到非密集堆积的有序结构, 为限域空间条件下胶体组装理论研究提供了新的实验模型, 同时该组装策略还可以扩展至其他非球形磁性组装单元, 拓宽了光子晶体超颗粒选材范围, 具有重要的理论和应用价值。

尽管单一刺激调控智能光学纳米材料多种光学性质的研究取得了一些进展, 但多重光响应材料的构筑单元仍然局限于一维各向异性纳米结构。相比于一维磁性纳米颗粒, 在三维空间控制二维纳米结构的取向更加困难, 这主要是由于二维结构拥有两个主轴。在溶液中控制纳米片等二维结构取向的研究鲜有报道。因此, 发展基于二维磁性纳米结构的磁响应智能光学材料是很大的挑战。最近, Zhang 等首次探索了以二维磁性纳米盘为组装单元, 构筑多重磁光响应的智能光学纳米材料[47]。由于直接制备磁性纳米盘非常困难, 研究者们以预先制备的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  六方片为模板(图 9a), 利用表面保护转化策略, 获得了胶体分散性好、尺寸形貌均一的  $\text{Ni}@ \text{SiO}_2$  磁性纳米盘(图 9b)[40, 48]。小角度 X 射线散射研究表明, 磁场可以使纳米盘沿磁感线方向取向, 并诱导高浓度纳米盘分散液从随机取向的多晶结构向沿磁场方向均匀排列的多晶结构转变, 如图 9c~9e 所示。利用外加磁场控制纳米盘的取向, 同样实现了单一刺激调控光子带隙和双折射两种光学性质。该研究不仅加深了对二维磁性胶体的组装和取向控制原理的认识, 还扩展了新型智能光学纳米材料的选材范围。

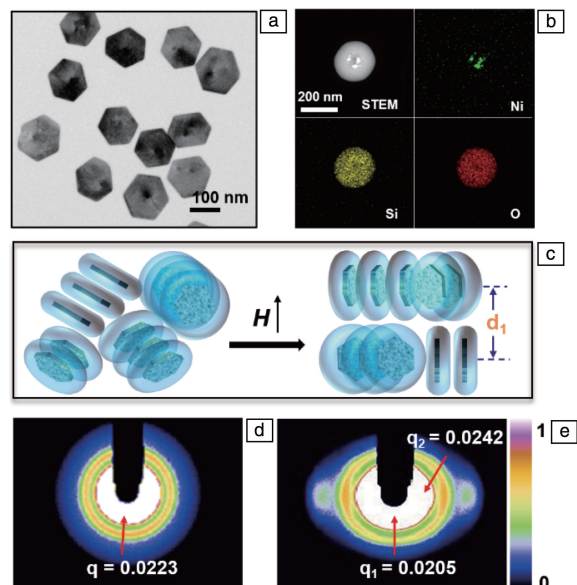


图 9  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米片的 TEM 照片 (a);  $\text{Ni}@ \text{SiO}_2$  纳米盘的元素分布图 (b); 施加垂直磁场后纳米盘组装可能的结构变化示意图 (c); 在没有磁场的情况下, 纳米盘组装的 SAXS 图谱 ( $\varphi = 22\%$ ) (d); 在施加垂直磁场的情况下, 纳米盘的 SAXS 图谱, 右侧的颜色线条显示强度 (e) [47]

Fig. 9 TEM image of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  nanodiscs (a); elemental mappings of  $\text{Ni}@ \text{SiO}_2$  (b); schematic illustration of the possible assembly structural change after applying a vertical magnetic field (c); SAXS pattern of the nanodisc dispersion ( $\varphi = 22\%$ ) without the absence of magnetic field (d); SAXS pattern of the same nanodisc dispersion under a vertical magnetic field with the color bar showing the relative intensity (e) [47]

## 5 结 语

以磁响应智能光学纳米材料的光学调控原理为主线, 简要综述了该领域的研究进展。首先描述了磁场调控球形纳米粒子组装结构和非球形纳米粒子取向的原理, 然后举例分别介绍了调控单一和多重光学性质的磁响应智能光学纳米材料。尽管该领域发展历史还较短, 但是已取得了喜人的进展。考虑到其在多个领域的广泛应用前景, 磁响应智能光学纳米材料的研究将会越来越受重视。未来研究者们在该领域有望取得更多的突破, 但是同时也面临着诸多挑战。

首先, 发现更多的磁场调控光学性质新机制依然是该领域的热点之一。考虑到光学性质的种类非常丰富, 物质与光的作用机制多种多样, 磁场调控光学性质研究还有较大的潜力, 随着越来越多的新兴光学材料被发现, 将为发展新的磁场调控机制和磁响应智能光学纳米材料带来更多的机会。

此外, 发展具有多重磁光响应的智能光学材料是该领域未来研究热点之一。通过集成不同光学性质的调控, 同一种材料有望实现多个功能, 并带来更多的新应用。例如, 在高端防伪领域, 这类材料具有不可比拟的优势。发展可以调控3种或3种以上光学性质的新材料具有诱人的前景, 但也是艰巨的挑战。

尽管研究者们探索了磁响应智能光学纳米材料在多个领域的应用, 但是大部分研究还停留在实验室阶段。推动磁响应智能光学纳米材料走向实际应用依然是一个迫切的任务, 还需要克服诸多瓶颈挑战。未来需要研究者们付出更多的努力, 解决材料的大规模制备, 降低成本的同时保证其性能的可靠性。在应用方面, 需要尽快找到真正走向市场的突破口。尽管如此, 这类新兴智能光学材料将来有望在多个行业大放异彩。

## 参考文献 References

- [1] HOLTZ J H, ASHER S A. *Nature*[J], 1997, 389(6653): 829–832.
- [2] GE J, YIN Y. *Advanced Materials*[J], 2008, 20(18): 3485–3491.
- [3] OZIN G A, ARSENAULT A C. *Materials Today*[J], 2008, 11(7–8): 44–51.
- [4] KIM H, GE J, KIM J, *et al.* *Nature Photonics*[J], 2009, 3(9): 534–540.
- [5] GE J, YIN Y. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2011, 50(7): 1492–1522.
- [6] BAI L, XIE Z, WANG W, *et al.* *ACS Nano*[J], 2014, 8(11): 11094–11100.
- [7] HIRATANI T, KOSE O, HAMAD W Y, *et al.* *Materials Horizons*[J], 2018, 5(6): 1076–1081.
- [8] LI Z, YIN Y. *Advanced Materials*[J], 2019, 31(15): e1807061.
- [9] HE L, HU Y, KIM H, *et al.* *Nano letters*[J], 2010, 10(11): 4708–4714.
- [10] BELOTELOV V I, KREILKAMP L E, AKIMOV I A, *et al.* *Nature Communications*[J], 2013, 4: 2128–2135.
- [11] WANG M, GAO C, HE L, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2013, 135(41): 15302–15305.
- [12] WANG M, HE L, ZORBA S, *et al.* *Nano letters*[J], 2014, 14(7): 3966–3971.
- [13] SANO K, KIM Y S, ISHIDA Y, *et al.* *Nature Communications*[J], 2016, 7: 12559–12567.
- [14] KIM J, MICHELIN S, HILBERS M, *et al.* *Nature Nanotechnology*[J], 2017, 12(9): 914–919.
- [15] FENG J, YANG F, WANG X, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2019, 31(19): 1900789.
- [16] CHEN X, YE Z, YANG F, *et al.* *Applied Materials Today*[J], 2020, 20: 100749–100755.
- [17] MOON H J, KO DU Y, PARK M H, *et al.* *Chemical Society Reviews*[J], 2012, 41(14): 4860–4883.
- [18] HE L, WANG M, GE J, *et al.* *Accounts of Chemical Research*[J], 2012, 45(9): 1431–1440.
- [19] GE J, NEOFYTOU E, CAHILL T J III, *et al.* *ACS Nano*[J], 2012, 6(1): 227–233.
- [20] SCHUMERS J M, FUSTIN C A, GOHY J F. *Macromolecular Rapid Communications*[J], 2010, 31(18): 1588–1607.
- [21] LIU M, YAN X, HU M, *et al.* *Organic Letters*[J], 2010, 12(11): 2558–2561.
- [22] GE J, GOEBL J, HE L, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2009, 21(42): 4259–4264.
- [23] ARSENAULT A C, CLARK T J, VON FREYMAN G, *et al.* *Nature Materials*[J], 2006, 5(3): 179–184.
- [24] ZHAO B, MOORE J S. *Langmuir; the ACS Journal of Surfaces and Colloids*[J], 2001, 17(16): 4758–4763.
- [25] HE L, MALIK V, WANG M, *et al.* *Nanoscale*[J], 2012, 4(15): 4438–4442.
- [26] VOKOUN D, BELEGGA M, HELLER L, *et al.* *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2009, 321(22): 3758–3763.
- [27] YABLONOVITCH E. *Physical Review Letters*[J], 1987, 58(20): 2059–2062.
- [28] JOHN S. *Physical Review Letters*[J], 1987, 58(23): 2486–2489.
- [29] GE J, HU Y, YIN Y. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2007, 119(23): 4420–4423.
- [30] GE J, HU Y, BIASINI M, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2007, 46(23): 4342–4345.
- [31] GE J, HU Y, ZHANG T, *et al.* *Langmuir*[J], 2008, 24(7): 3671–3680.
- [32] CALDERON F L, STORA T, MONDAIN MONVAL O, *et al.* *Physical Review Letters*[J], 1994, 72(18): 2959–2962.
- [33] GE J, HE L, GOEBL J, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2009, 131(10): 3484–3486.

- [34] HE L, HU Y, HAN X, *et al.* Langmuir[J], 2011, 27(22): 13444–13450.
- [35] HE L, HU Y, KIM H, *et al.* Nano Letters[J], 2010, 10(11): 4708–4714.
- [36] KIM J, SONG Y, HE L, *et al.* Small[J], 2011, 7(9): 1163–1168.
- [37] XU X, FRIEDMAN G, HUMFELD K D, *et al.* Advanced Materials [J], 2001, 13(22): 1681–1684.
- [38] GE J, LEE H, HE L, *et al.* Journal of the American Chemical Society [J], 2009, 131(43): 15687–15694.
- [39] HU Y, HE L, YIN Y. Angewandte Chemie International Edition[J], 2011, 50(16): 3747–3750.
- [40] ZHANG S, LI C, YU Y, *et al.* Journal of Materials Chemistry C[J], 2018, 6(20): 5528–5535.
- [41] WANG M, HE L, XU W, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2015, 54(24): 7077–7081.
- [42] GOEBL J, LIU Y, WONG S, *et al.* Nanoscale Horizons[J], 2016, 1(1): 64–68.
- [43] GERYAK R, GELDMEIER J, WALLACE K, *et al.* Nano letters[J], 2015, 15(4): 2679–2684.
- [44] LI Z, FAN Q, WU C, *et al.* Nano letters[J], 2020, 20(11): 8242–8249.
- [45] LI H, LI C, SUN W, *et al.* Advanced Materials [J], 2019, 31(23): e1900388.
- [46] LIU J, XIAO M, LI C, *et al.* Journal of Materials Chemistry C[J], 2019, 7(47): 15042–15048.
- [47] ZHANG C, WU Z, CHEN Z, *et al.* Journal of Materials Chemistry C [J], 2020, 8(45): 16067–16072.
- [48] ZHU Z, ZHANG S, LI C, *et al.* Physical Chemistry Chemical Physics [J], 2018, 20(3): 1440–1446.

(编辑 张雨明)



特约撰稿人何 乐

何 乐:男,1987 年生,苏州大学功能纳米与软物质研究院教授、博士生导师、副院长。2008 年于南京大学获得学士学位,2013 年于美国加州大学河滨分校获得化学博士学位。2013 年至 2015 年在加拿大多伦多大学从事博士后研究,2015 年 9 月加入苏州大学工作。入选国家“四青人才”、江苏省“双创计划”、江苏省“六大人才高峰”高层次



特约撰稿人陈 智

人才,获江苏省优秀青年基金资助、班廷博士后奖学金、美国材料学会杰出研究生银奖、中国政府优秀自费留学生奖学金等。主要研究方向为新型光功能微纳结构的组装、性能调控与应用探索,在 *Nat. Energy*, *Nat. Commun.*, *Acc. Chem. Res*, *Adv. Mater.*, *Angew. Chem. Int. Ed* 等期刊发表文章 80 余篇,论文总引用 3400 余次,SCI H-index 为 33。已获



特约撰稿人卫国英

授权美国发明专利 2 项;撰写国际专著(章)3 部;受邀担任 *Rare Metals* 青年编委以及 20 余个国际主流学术期刊审稿人。

陈 智:男,1977 年生,中国计量大学材料与化学学院副教授。博士毕业于中国科学院上海硅酸盐研究所,在米兰大学、法国国家科研中心、东京工业大学、拉彭兰塔理工大学、康涅狄格大学等留学/访问

近 7 年,从事新材料的开发与设计以及环境应用研究。在 *Applied Catalysis B: Environmental*, *Chemical Engineering Journal*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *Journal of Catalysis*, *Journal of Cleaner Production*, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 等期刊发表论文 60 余篇。申请/授权近 10 项中国发明专利以及 1 项日本发明专利。担任全国非金属矿产品及制品标准化技术委员会委员、CSTM 标准化技术委员会基础与共性技术领域委员、全国新材料测试评价平台钢铁行业中心专家委员会委员。

卫国英:女,1977 年生,中国计量大学材料与化学学院教授。从事材料表面工程、材料循

环利用标准、新材料评价及相关检测技术方面研究。主持了国家项目 4 项(包括 1 项国家科技部国际科技合作重大项目,3 项国家自然科学基金项目);参与了国家项目 4 项;主持了浙江省科技项目 3 项;参与了浙江省科技项目 6 项。参与了浙江省 2007 年科技进步二等奖获奖项目。担任国家新材料测试评价平台钢铁行业中心理事、中国材料与试验团体标准委员会(CSTM)委员、中国标准化协会会员、浙江省材料研究会理事等。主持起草制订国家标准 2 项,先后发表论文 50 余篇,申请/授权国家发明专利 15 项。