

基于 Logistic 函数模型的纳米自组装动力学分析

闫昭 赵文静 王荣瑶

Kinetic study of nanorods self-assembly process based on logistic function model

Yan Zhao Zhao Wen-Jing Wang Rong-Yao

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 65, 126101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.126101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.126101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I12>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[B/N掺杂类直三角石墨烯纳米带器件引起的整流效应](#)

[Rectifying behaviors induced by B/N-doping in similar right triangle graphene devices](#)

物理学报.2015, 64(19): 196101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.196101>

[GaAs\(111\)表面硅烯、锗烯的几何及电子性质研究](#)

[Atomic and electronic structures of silicene and germanene on GaAs\(111\)](#)

物理学报.2015, 64(18): 186101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.186101>

[虹彩环形结构色氧化铝薄膜的制备与研究](#)

[Preparation and study of anodic alumina thin films with rainbow rings](#)

物理学报.2015, 64(7): 076102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.076102>

[水热法合成纳米花状二硫化钼及其微观结构表征](#)

[Synthesis and characterization of flower-like MoS₂ microspheres by hydrothermal method](#)

物理学报.2015, 64(1): 016102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.016102>

[低聚壳聚糖几何结构和物理化学属性的理论研究](#)

[Theoretical study on geometry and physical and chemical properties of oligochitosan](#)

物理学报.2014, 63(7): 076102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.076102>

基于Logistic函数模型的纳米自组装动力学分析*

闫昭[#] 赵文静[#] 王荣瑶[†]

(北京理工大学物理学院, 北京 100081)

(2016年2月13日收到; 2016年4月5日收到修改稿)

利用快速混合停流吸收(stopped-flow absorption)技术, 研究了半胱氨酸分子介导的金纳米棒线性自组装过程的动力学性质。通过观测金纳米棒的表面等离激元动态吸收光谱, 分析其自组装动力学行为及其与组装结构之间的关系。研究表明, 传统的二阶反应动力学理论模型在描述金纳米棒自组装动力学行为上存在明显的局限性。由此, 我们提出了基于Logistic函数的新的动力学分析模型。与传统的理论模型相比, 新的理论模型具有更好的普适性, 不仅适用于定量分析不同速率的金纳米棒自组装动力学特征, 还提供了一种更加准确地描述组装初期动力学行为的方法。此外, 这种新的动力学分析方法还有助于理解和建立金纳米棒组装动力学特征与组装体结构之间的关联。

关键词: 软物质, 自组装动力学, 表面等离激元纳米结构, 金纳米棒

PACS: 61.46.-w, 73.20.Mf, 81.16.Dn, 82.20.-w

DOI: [10.7498/aps.65.126101](https://doi.org/10.7498/aps.65.126101)

1 引言

以形状各异的金属纳米颗粒为组装基元, 通过自下而上的自组装方法构建的表面等离激元微纳结构, 已经在生命、材料、信息等领域展现出了巨大的应用前景^[1]。在表面等离激元微纳结构的设计和制备中, 分子介导的纳米颗粒自组装体系最为常见。在这种由有机分子和纳米微粒组成的软物质体系, 有序自组装在本质上涉及各种长程/短程相互作用力的竞争和平衡, 而其间复杂的动力学效应在各种尺度的自组装/自组织结构的形成中起决定性作用^[2,3]。最近, 有关分子介导的金属纳米颗粒自组装线性链的复杂动力学研究取得了很大进展^[4,5]。结合表面等离激元共振(surface plasmon resonance, SPR)光谱方法与电子显微结构分析技术, Liu等^[4,5]研究了金纳米棒线性链的形成动力学。基于分子聚合反应动力学理论模型, 该工作成功预言在缓慢的金纳米棒自组装过程中产生的各种线性链结构, 并建立起组装动力学特征与线性链

结构之间的定量关系。

然而, 我们注意到目前的纳米颗粒自组装动力学研究在实验方法和理论分析模型方面存在明显的局限性。例如, 大多数实验观测采取在手动混合链接分子和纳米颗粒溶液数分钟后, 再实施定点^[6]或全谱^[7] SPR光谱扫描来获得组装动力学数据, 如此滞后的光谱探测导致初始的组装动力学信息丢失; 而人为操作的不确定性也降低了实验观测结果的可重复性。在理论模型方面, 简单地把纳米颗粒的组装过程类比于分子的化学反应过程, 由此提出的基于质量作用定理的一阶或二阶动力学理论分析模型, 被证明可以有效地分析缓慢形成的金纳米棒线性结构的动力学行为^[6-8]。然而, 这种传统的分子反应动力学模型是否也能用于描述快速的纳米颗粒组装动力学, 尤其是组装初期的动力学过程, 还仍是一个未解决的问题。

在本文中, 我们提出用停流吸收(stopped-flow absorption)光谱技术研究金纳米颗粒线性组装的动力学行为。相比于人工操作情形, 通过机械操作可实现在很小的样品体积(10 μL)中链接分子与纳

* 国家自然科学基金面上项目(批准号: 11174033)和大学生创新项目(批准号: 201410007069)资助的课题。

† 通信作者。E-mail: wangry@bit.edu.cn

对本工作有同等贡献。

米颗粒的快速且均匀的混合, 极大地改善了实验观测的可重复性。此外, 快速混合停流的 SPR 光谱技术的一个突出优点是可以获得在毫秒量级的初始组装动力学信息^[9]。另一方面, 我们的研究表明, 传统的分子反应动力学理论模型并不适合描述快速的纳米颗粒组装动力学行为, 特别是组装初期的动力学行为。在此我们提出了一种基于 Logistic 函数的动力学理论模型。基于这一新的理论模型, 我们定量分析了金纳米颗粒的快速和慢速组装速率下的动力学行为, 并建立金纳米棒线性组装动力学特性参数与组装体结构特征之间的关联。

2 实验部分

2.1 实验方法

我们选择半胱氨酸分子 Cysteine (Cys) 介导的金纳米棒组装线性链作为模型体系^[10], 通过快速混合停流吸收技术测量单体金纳米棒 SPR 纵模吸收峰值强度在组装过程中的动态变化, 来实时观测纳米棒线性组装动力学行为。本实验中金纳米棒由种子生长法制备而成^[11]。金纳米棒平均长度为 51 nm, 平均直径为 15 nm, 表面包覆带正电的十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)分子。以上所用化学试剂购于 Sigma-Aldrich 公司。Cys 分子通过形成 Au—S 键吸附在纳米棒表面(主要在端部位置, 此处包覆的 CTAB 分子具有较低的分布密度), 其末端基团在中性溶液环境下呈现为两性离子($-\text{COO}^-$, $-\text{NH}_3^+$), Cys 分子之间的静电相互作用可用于实现金纳米棒头尾相接的线性组装结构^[12]。常温下, 对于固定浓度的金纳米棒和链接分子 Cys, 纳米棒线性组装速率依赖于带正电的 CTAB 分子在其侧面的分布密度(决定着纳米棒的表面电荷产生的静电排斥力)。在此, 我们通过定量调节 CTAB 分子与金纳米棒的摩尔比(在 3.7×10^3 — 8.0×10^4 范围)来调控金纳米棒的快速或慢速组装速率。我们的早期研究发现^[13], 不同的纳米棒组装速率可导致最终形成的线性链组装体呈现一维线性链或锯齿链形貌。在本研究中, 我们分别研究了典型的纳米棒快速和慢速组装动力学行为及其与最终组装结构的联系。典型的慢速和快速组装情形分别定义如下: 当 CTAB 分子在金纳米棒表面形成致密的稳定结构使得纳米棒间呈现较强的静电斥力, Cys 分子介导的纳米棒组装结构的形成较为缓慢, 观测到稳定的组装结构的形成时

间通常大于 800 s; 当 CTAB 分子稳定层结构相对稀疏使得金纳米棒间静电斥力较弱时, 表现为相对快速的金纳米棒组装结构的形成过程, 观测到稳定的组装结构的时间通常在约 200 s 以内。

2.2 实验仪器与结构表征

停流吸收光谱图由停流装置(SFM-300, Biologic)在标配 5 mm 光程石英池(FC-50/10)中测定, 其对初始组装动力学过程的探测极限为 2.2 ms。测量所用的金纳米棒溶液(浓度为 0.9 nM)和半胱氨酸分子溶液(浓度为 27 μM), 两者以体积比 2 : 1 混合。此时溶液中金纳米棒和半胱氨酸分子的浓度分别为 0.6 nM 以及 9 μM 。通过观测单体金纳米棒的 SPR 吸收光谱在波长 680 nm 处的峰值随时间的变化, 获得线性组装动力学数据。此外, 紫外/可见吸收光谱仪(UV-1601)用于金纳米棒线性自组装过程中的 SPR 吸收全谱扫描, 扫描电子显微镜(JSM-7500F, 2 kV)用于观察形成的金纳米棒组装体的结构和形貌。

3 组装动力学理论分析模型

根据早期研究, 从金纳米棒单体到二聚体的形成可类比于分子的聚合反应过程($A + A \rightarrow B$)。按照化学反应中的二阶速率定律, 纳米棒线性组装可以表示为 $dA/dt = -kA^2$, 其中, k 为组装速率常数, A 表示单体金纳米棒的浓度。将上式积分和变形后得到二阶动力学理论模型:

$$A_t = \frac{A_0}{1 + t/T_0}, \quad (1)$$

式中, A_t 为金纳米棒单体在 t 时刻的浓度; A_0 为金纳米棒的初始浓度, T_0 表征组装速率 k 的大小($T_0 = 1/kA_0$)。在测量光程和纳米棒的摩尔消光系数为常数的情况下, (1) 式中纳米棒浓度值可以替换为测量的消光系数值。根据(1)式, 金纳米棒浓度的改变量 $(A_0 - A_t)/A_0 A_t$ 与时间 t 满足线性关系, 斜率为 k 。由此, 上述二阶动力学模型通常用于分析获得纳米颗粒组装速率这一动力学特征参数^[14]。然而, 实验研究表明, 纳米棒的整体组装过程(包括组装初期)以及较为快速的组装情形, 反应物浓度的改变量随时间通常呈现非线性变化趋势, 凸显了二阶动力学理论模型的局限性。为了解决这个问题, 我们在此提出基于 Logistic 函数的优化动力学理论模型。

基于 Logistic 函数的动力学理论模型被广泛应用于研究分析微生物发酵生长^[15] 和人口增长^[16] 等涉及的复杂动力学过程。在二阶动力学理论模型的基础上, 我们通过引入指数参数 p , 提出一个基于 Logistic 函数的新的组装动力学分析模型, 即

$$A_t = \frac{A_0}{1 + (t/T_0)^p}. \quad (2)$$

相比于二阶动力学理论模型, 应用新的理论模型分析实验观测的 A_t 随时间的变化得到两个动力学特征参数, 即 T_0 和 p 。分别用于定量分析金纳米棒组装速率, 和建立组装动力学特征与组装体结构特征之间的联系。

4 结果与讨论

4.1 金纳米棒线性组装的动态 SPR 全谱扫描

光激发金纳米棒单体产生两个共振吸收带(图 1, 黑线), 峰值分别在 520 和 680 nm。前者归属为金纳米棒的 SPR 横模(T-SPR), 后者为 SPR 纵模(L-SPR)^[17]。在金纳米棒通过头尾组装形成线性链的过程中, 纳米棒之间的等离激元耦合使 L-SPR 共振波长发生红移和展宽^[18], 如图 1 所示。以前的组装动力学研究表明, 采用波长定点扫描单体 L-SPR 峰值或者组装体的耦合 SPR 峰值随时间变化, 都可以有效获得组装动力学信息^[6]。在此我们采用前一种方法, 即通过观测单体金纳米棒在 680 nm 处的 L-SPR 吸收峰随时间的变化, 获得金纳米棒线性组装体的形成动力学信息。

4.2 实验数据的拟合与分析

典型的金纳米棒慢速和快速组装的动力学测量数据如图 2 所示。在相对缓慢的组装情形

(图 2(a)), 无论是二阶动力学理论模型还是 Logistic 函数理论模型都可以较好地描述实验观测的组装动力学行为, 其曲线拟合的可决系数 R^2 分别为 0.9671 和 0.9989。然而, 如果仔细考察组装初期($t < 100$ s, 图 2(b))的情形, 基于 Logistic 函数的理论模型比二阶动力学模型更符合动力学的实验观测规律。进一步考察快速组装情形(图 2(c)), 我们看到二阶动力学模型与实验观测数据存在较大的差异, 相比之下, 基于 Logistic 函数的理论模型在描述这类快速组装动力学行为上具有明显的优势, 可以很好地拟合实验观测的金纳米棒组装动力学全过程。

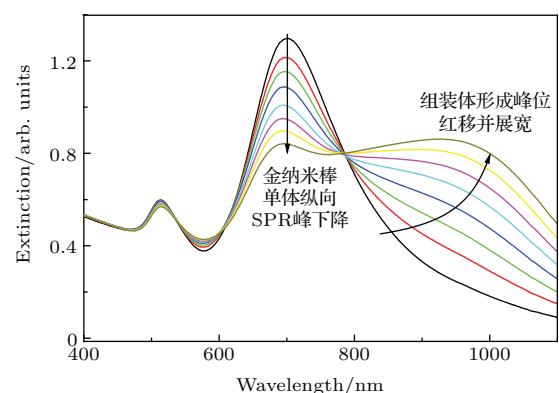


图 1 (网刊彩色) 半胱氨酸分子介导的金纳米棒线性组装过程中消光光谱随时间的变化(相邻谱线间时间间隔为 10 min) 左箭头表示溶液中金纳米棒单体的 SPR 纵模峰值, 右箭头表示金纳米棒组装体的 SPR 耦合模的峰值, 箭头方向表示变化趋势

Fig. 1. (color online) Dynamic extinction spectra acquired during the linear assembly of GNRs mediated by cysteine molecules (the time interval between adjacent spectral lines is 10 min). The Left arrow denotes the dynamic changes of longitudinal SPR peak intensity of individual GNRs; the right arrow denotes the changes of position and intensity of the coupled SPR modes during the linear assembly of GNRs.

表 1 两种理论模型拟合产生的动力学特征参数比较

Table 1. Comparison of the kinetic parameters that are derived separately by using a second-order kinetic model and the Logistic function based kinetic model.

	慢速组装 #				快速组装 ##			
	第一组	第二组	第三组	第四组	第一组	第二组	第三组	第四组
二阶动力学模型	T_0/s	2427.1	846.9	605.1	353.8	—	—	—
Logistic 函数	T_0/s	12785.2	2786.6	1350.8	639.5	227.7	75.4	12.9
模型	P	0.6	1.0	1.0	1.2	1.9	2.2	2.0

注: # 对应溶液中 CTAB 分子与金纳米棒的摩尔比值在 4.3×10^4 — 7.1×10^4 范围, ## 对应溶液中 CTAB 分子与金纳米棒的摩尔比值在 3.7×10^3 — 2.3×10^4 范围。

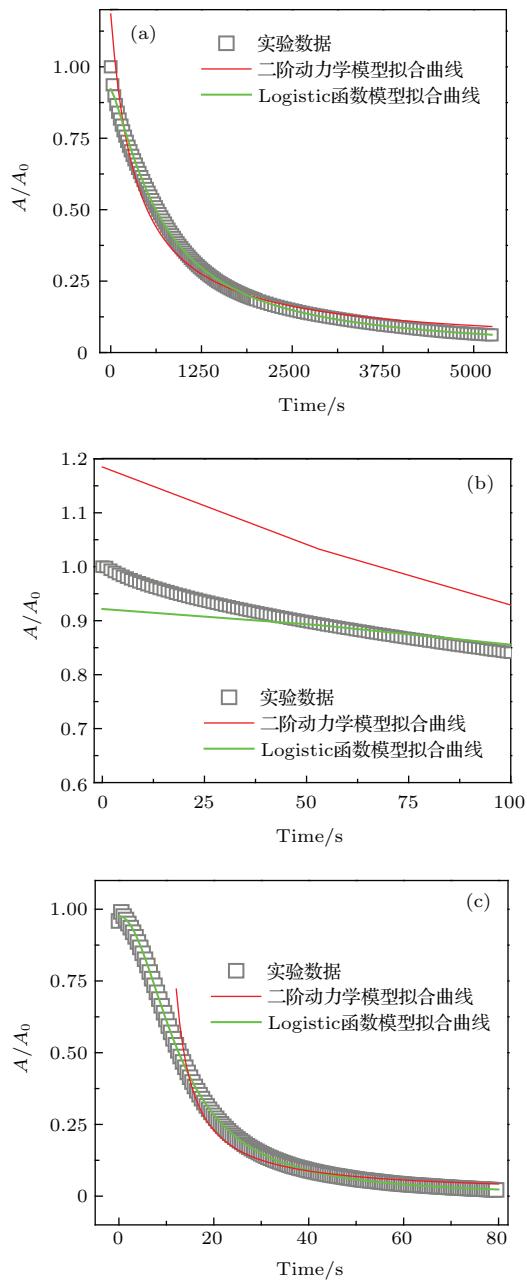


图2 (网刊彩色)两种典型的金纳米棒线性组装过程中纵向SPR峰值随时间变化的动力学测量结果(散点图)以及利用二阶动力学理论模型(红线)和Logistic理论模型(绿线)拟合的曲线 (a) 金纳米棒在慢速组装过程中的动力学测量结果及其理论拟合; (b) 慢速组装过程中初始 100 s 的动力学测量结果及分析; (c) 金纳米棒在快速组装过程中的动力学测量结果及其理论拟合. 图中纵坐标为归一化的消光度测量值

Fig. 2. (color online) Two typical kinetic data acquired during the linear assembly of GNRs via monitoring the change of L-SPR peak intensity as a function of time. Scatter marks: experimental data; solid lines: the fitting curves in terms of the second-order model (red line) and the Logistic model (green line): (a) For a slow assembly process; (b) at the initial assembly stage (within 100 s) of (a); (c) for the fast assembly process. The normalized extinction data is used here.

我们进一步分析了从快到慢的一定组装速率范围内, 多组金纳米棒组装体的形成动力学特征. 对于用两种理论模型拟合实验观测数据得出的参数 T_0 和 p 的数值见表1. 对于相对缓慢的金纳米棒组装情形(4组不同组装速率来自溶液样品中 CTAB 分子与金纳米棒的摩尔比值在 4.3×10^4 — 7.1×10^4 范围), 虽然基于 Logistic 函数的模型和二阶动力学模型拟合的参数 T_0 在数值上存在差异, 但两种模型在定性描述组装速率的变化趋势方面具有良好的一致性. 对于较快速的金纳米棒组装动力学(4组不同组装速率来自溶液样品中 CTAB 分子与金纳米棒的摩尔比值在 3.7×10^3 — 2.3×10^4 范围), 研究发现二阶动力学理论模型与实验观测结果差别巨大, 不能获得具有物理意义的 T_0 参数值, 然而基于 Logistic 函数的模型仍然可以用于定量描述金纳米棒不同的组装速率及其变化. 此外, 我们看到基于 Logistic 函数模型分析得到的快速和慢速组装动力学指数因子 p 具有明显的差异: 对于慢速的组装过程, 指数因子 p 值近似为 1; 而对于快速的组装过程, 指数因子 p 的值近似为 2. 我们试图把这一新的动力学因子与组装体的结构特征关联起来.

图3是金纳米棒组装体两种典型的扫描电子显微成像, 分别对应于相对缓慢和快速的组装条件. 在相对缓慢的组装动力学情形(p 值接近 1), 绝大多数组装体呈现出一维线性链结构. 而在快速组装动力学情形(p 值接近 2), 多数组装体呈现出不规则的锯齿链状结构, 甚至二维团聚结构. 对于这种胶体纳米棒自组装形成的分形结构, 分形维度(fractal dimension, D_f) 通常用于描述其形成的聚集体结构特征 [19,20]. 例如, Mohraz 等 [20] 用动态光散射技术研究长径比为 3.9 的纳米棒聚集体的形成动力学, 获得快速形成的纳米棒聚集体分形结构的 D_f 值为 1.94. 在本文中, 我们研究的长径比为 3.4 的金纳米棒的快速组装情形, 基于 Logistic 函数模型分析得到的组装动力学指数因子 p 值在 2 附近. 这可能意味着组装动力学指数因子 p 与聚集体分形结构特征之间存在关联.

值得注意的是, 本文的研究包括: 1) 快速混合停流技术探测单体金纳米棒浓度(即, 其动态等离激元共振吸收峰值强度)随时间的变化, 间接地获得组装过程中的聚集体形成的动力学数据; 2) 基于一个新的 Logistic 函数模型分析得出与聚集体分形结构关联的动力学指数因子 p . 相比以前的研

究^[4,6,12],这是一种新的简单可行的定量分析纳米颗粒自组装动力学特性的方法。然而需要说明的是,纳米颗粒自组装结构的形成涉及纳米尺度上复杂的颗粒之间相互作用,而颗粒的尺寸、形状以及表面物理化学性质是影响组装结构形成的重要因素^[21]。在此对于特定尺寸、形状的金纳米棒与连接分子Cys混合的体系,虽然我们的初步研究证明基于Logistic函数的动力学模型比传统的二阶动力学模型在分析纳米棒组装体结构的形成动力学行为方面具有更好的有效性,然而这一分析方法是否适用于其他各向异性纳米颗粒的组装动力学分析,还有待进一步的实验研究。

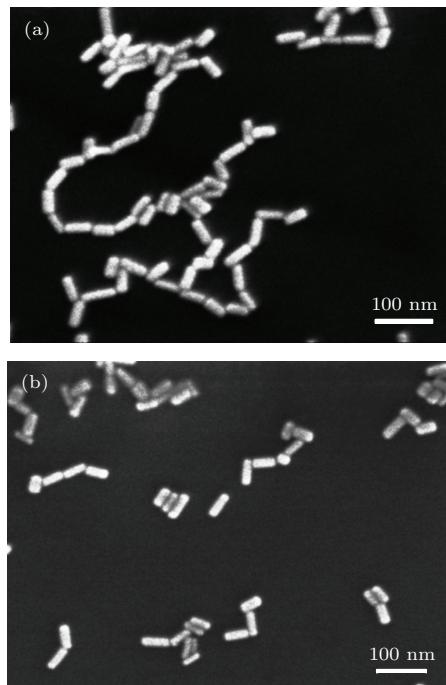


图3 慢速(a)和快速(b)形成的金纳米棒组装体的典型扫描电子显微图

Fig. 3. Representative SEM images of the GNRs assemblies obtained via a slow (a) or fast (b) kinetic process.

5 结 论

本文利用快速混合停流技术研究了半胱氨酸分子介导的金纳米棒线性组装动力学行为,并在二阶动力学理论模型基础上提出一种新的基于Logistic函数的动力学理论模型。通过对实验结果的拟合分析发现,基于Logistic函数的理论模型在描述金纳米棒的组装动力学行为方面,突破了传统二阶动力学理论模型难以准确分析快速组装以及组装初期动力学行为的局限性。更为重要的是,相比于传统二阶动力学模型的理论分析,我们新的理论模

型不仅可以定量描述不同的组装速率特性,而且可能用于建立动力学参数与组装体分形结构特征之间的关联。对于快速组装动力学形成的不规则的锯齿链或二维组装体结构,其动力学特征参数 p 值接近2;而对于慢速组装动力学形成的一维线性链结构, p 的数值接近1。这种动力学-结构关联将有助于理解和应用纳米颗粒自组装结构工程中的动力学调控作用。

感谢国家纳米科学中心吴晓春研究员为本工作提供金纳米棒样品。

参 考 文 献

- [1] Sharon G, Michael S 2007 *Nat. Mater.* **6** 557
- [2] Ma Y Q, Zou X W, Liu J X, Ouyang Z C 2006 *Introduction to Soft Matter Physics* (Beijing: Peking University Press) pp305–415 (in Chinese) [马余强, 邹宪武, 刘寄星, 欧阳钟灿 2006 软物质物理学导论 (北京: 北京大学出版社) 第305—415页]
- [3] Kyle M, Christopher W, Siowling S, Bartosz G 2009 *Small* **5** 1600
- [4] Liu K, Nie Z H, Zhao N N, Li W, Rubinstein M, Eugenia K 2010 *Science* **329** 197
- [5] Liu K, Ahmed A, Chung S, Sugikawa K, Wu G X, Nie Z H 2013 *ACS Nano* **7** 7
- [6] Lim I S, Mott D, Njoki P, Pan Y, Zhou S, Zhong C J 2008 *Langmuir* **24** 8857
- [7] Wang Y L, DePrince A E, Stephen K G, Lin X M, Matthew P 2010 *J. Phys. Chem. Lett.* **1** 2692
- [8] Abdenour A, Ramesh K, Tian L M, Srikanth S 2013 *Langmuir* **29** 56
- [9] Zhang J, Ge Z, Jiang X, Hassan P, Liu S 2007 *J. Colloid Interface Sci.* **316** 796
- [10] Titoo J, Renee R, Nini E, Reeler A, Tom V, Knud J J, Thomas B, Kasper N 2012 *J. Colloid Interface Sci.* **376** 83
- [11] Xiang Y J, Wu X C, Liu D F, Jiang X Y, Chu W G, Li Z Y, Ma Y, Zhou W Y, Xie S S 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 3203
- [12] Lim I S, Derrick M, Mark H 2009 *Anal. Chem.* **81** 689
- [13] Zhai D W, Wang P, Wang R Y 2015 *Nanoscale* **7** 10690
- [14] Joseph S T S, Ipe B I, Pramod P, Thomas K G 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 150
- [15] Zajšek K, Goršek A 2010 *Food Bioprod. Process.* **88** 55
- [16] Roush W B, Branton S L 2005 *Poul. Sci.* **84** 494
- [17] Huang X H, Neretina S, Mostafa A 2009 *Adv. Mater.* **21** 4880
- [18] Chen H J, Shao L, Li Q, Wang J F 2013 *Chem. Soc. Rev.* **42** 2679
- [19] Weitz D A, Huang J S, Lin M Y, Sung J 1985 *Phys. Rev. Lett.* **54** 1416
- [20] Mohraz A, Moler D B, Ziff R M, Solomon M J 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 155503
- [21] Li F, Josephson D P, Stein A 2011 *Angew. Chem., Int. Edit.* **50** 360

Kinetic study of nanorods self-assembly process based on logistic function model*

Yan Zhao[#] Zhao Wen-Jing[#] Wang Rong-Yao[†]

(School of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

(Received 13 February 2016; revised manuscript received 5 April 2016)

Abstract

Understanding the complicated kinetic process involved in nanoparticle self-assembly is of considerable importance for designing and fabricating functional nanostructures with desired properties. In this work, using the stopped-flow absorption technique, we investigate kinetic behaviors involved in gold nanorod assembly mediated by cysteine molecules. Further combining with SEM microstructural analyses of the assembly structure of gold nanorods, we establish the correlations between the kinetic parameter and the assembled structure. The dynamical surface plasmonic absorptions of gold nanorods are monitored during the formation of GNRs chains with different assembly rates. And the acquired kinetic data are analyzed in the frame of the second-order theoretical model, which has been widely used in the literature for linear assembly of gold nanorods. We find that the second-order theoretical model for describing the kinetic behaviors is merely limited to the case of slow assembly process of gold nanorods, but shows large deviation when the assembly process is relatively fast. We, therefore, propose in this work a new kinetic model on the basis of the logistic function, to make kinetic analyses for the different assembly rates of gold nanorods. Compared with the second-order theoretical model, this new logistic function model possesses an extended validity in describing the kinetic behaviors of both the slow and relatively fast nanorods assembly. Particularly, due to introduction of a new parameter, i.e., the exponential parameter p , the logistic function model enables a more accurate description of the kinetic behavior at a very earlier assembly stage (e.g., on a millisecond scale), in addition to quantifying the assembly rate T_0 . More importantly, the value of p derived from the new logistic function model allows us to establish the kinetics-structure relationship. The slow assembly process that produces mainly the one-dimensional linear chains of nanorods, is featured by the value of kinetic parameter p close to 1. By contrast, for the relatively fast assembly process that results in the formations of irregular zigzag chains even two-dimensional assembled structures of nanorods, the value of kinetic parameter approaches to 2. Furthermore, in the present study, the kinetic parameter p based on the logistic model might be related to the fractal dimension (D_f) of the aggregated structures of the gold nanorods self-assembly processes. These results suggest that the logistic function model could provide the kinetic features for directly quantifying the fractal structures of the nanorods assembly. We believe that the new kinetic analysis method presented in this work could be helpful for an in-depth understanding of the kinetics-structure-property relationship in self-assembled plasmonic nanostructures.

Keywords: soft matter, self-assembly kinetic, surface plasmonic nanostructure, gold nanorods

PACS: 61.46.-w, 73.20.Mf, 81.16.Dn, 82.20.-w

DOI: 10.7498/aps.65.126101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11174033) and the Innovation Project of College Students, China (Grant No. 201410007069).

† Corresponding author. E-mail: wangry@bit.edu.cn

These authors contribute equally to this work.