

基于DNA的自组装等离子共振纳米结构研究进展

贾若琨^{1†}, 王园宁^{1,2†}, 尚颖旭², 蒋乔², 丁宝全^{2*}

1. 东北电力大学化学与工程学院, 吉林 132012;

2. 国家纳米科学中心, 北京 100190

† 同等贡献

* 联系人, E-mail: dingbq@nanoctr.cn

2018-08-14 收稿, 2018-09-07 修回, 2018-09-17 接受, 2018-11-08 网络版发表

摘要 等离子共振产生的电磁波的近场效应会使金属表面附近产生各种各样的奇特现象. DNA自组装纳米结构能够利用核酸序列的特异性识别能力, 对有机分子和无机纳米颗粒进行纳米尺度的精确排布. 这种自下而上的组装方法为构建等离子共振纳米结构提供了新思路, 进而推动了纳米光学的发展. 本综述讨论了多种以DNA纳米结构引导的新型等离子共振纳米结构的设计和应用, 并对DNA自组装等离子共振纳米结构的发展方向和前景进行了展望.

关键词 DNA 自组装, 等离子共振, DNA 纳米结构

金属纳米颗粒表面的自由电子整体振动会在颗粒表面形成表面等离子体. 当光与金属纳米颗粒相互作用时, 如果入射光子频率与金属纳米颗粒表面等离子体振动频率相匹配, 就会产生局域表面等离子体共振效应. 当多个纳米粒子相互接近时, 不同粒子间的电磁场会产生耦合, 耦合后的电磁场强度及空间分布会发生显著变化. 为实现纳米粒子间多种电磁场耦合形式, 探索表面等离子体共振效应的可能应用领域, 科学家提出了多种基于分子自组装而形成等离子共振纳米结构的方法^[1,2].

要构建具有精确空间构象和可调控光学性质的等离子共振结构, 前提是能够精确控制金属纳米颗粒的空间排布^[3]. 为了达到这个目的, DNA由于其独特的序列特异性成为理想的结构模板材料. 与自上而下的构建等离子共振纳米结构的微加工方法相比, 构建以DNA为模板的等离子体共振纳米结构采用的是具有良好可控性能的自组装方法. 在过去的20年中, DNA纳米结构与金属纳米颗粒相结合, 不仅能够

引导构建以前传统方法不易构建的等离子共振结构, 而且还能实现DNA结构所不具备的特定光学功能. 目前, DNA纳米结构引导的等离子共振纳米组装体发展迅速, 并在生物分子传感, 表面增强拉曼光谱和表面增强荧光光谱等多种领域中显示出优异的应用前景^[4]. DNA分子所固有的特异性识别能力赋予DNA自组装等离子共振纳米结构以纳米级的尺寸精度^[5]. 除此之外, DNA自组装等离子共振纳米结构合成简单^[6], 易于大量制备^[7]. 更重要的是, 将DNA分子组装体引入等离子共振纳米结构中, 利用DNA纳米结构对环境变化(pH、温度、离子强度等)的刺激响应特性, 人们成功制备了空间构型能够发生可逆变化(可重构)的等离子共振纳米结构^[8].

本综述概述了近期DNA自组装等离子共振纳米结构的研究进展. 首先总结了制备DNA自组装等离子共振纳米结构的主要方法, 接下来进一步探讨了其性质和功能, 最后对DNA自组装等离子共振纳米结构的发展方向和前景进行了展望.

引用格式: 贾若琨, 王园宁, 尚颖旭, 等. 基于DNA的自组装等离子共振纳米结构研究进展. 科学通报, 2018, 63: 3772–3782

Jia R K, Wang Y N, Shang Y X, et al. DNA-assembled advanced plasmonic nanostructures (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 3772–3782, doi: 10.1360/N972018-00833

1 制备DNA自组装等离子共振纳米结构

DNA分子是一种携带遗传信息的生物大分子。DNA分子中不同碱基(腺嘌呤A、胸腺嘧啶T、鸟嘌呤G、胞嘧啶C)可以通过严格的碱基互补配对规则相互杂交形成稳定双链。利用DNA分子的这一特性,通过合理设计,人们可以得到形状多样、尺寸各异的DNA自组装纳米结构^[9,10]。近年来,DNA自组装纳米结构在构建等离子共振纳米结构中扮演了越来越重要的角色^[4-6]。

制备DNA自组装等离子共振纳米结构的重要环节是金属纳米粒子的DNA表面功能化。例如,巯基化的DNA单链能够通过金-硫键稳定修饰在金纳米颗粒表面。当2种表面被互补DNA单链修饰的金纳米颗粒共混时,通过DNA分子的碱基互补配对原则,2种金纳米颗粒即可形成二聚体甚至多聚体^[11,12]。Yan等人^[13]利用这种方法,在DNA组装形成的四面体的顶点处连接4个不同的金纳米颗粒,由4个不同的金纳米颗粒成功构建了具有手性的等离子共振纳米结构,如图1(a)所示。尽管通过此种方法能够形成多种金纳米颗粒的组装体,然而由于缺乏结构刚性,不同粒子之间的距离并不能得到充分精确的控制。同时,由于这种组装体缺乏空间上的可靠定位,粒子通常容易团聚。为了避免这些问题,在纳米粒子的特定位置进行DNA分子的定点修饰引起了越来越多的关注。例如,通过使用Janus粒子或由固体基质的空间限域作用来实现DNA分子的定位修饰^[14]。

实现DNA自组装的等离子共振纳米结构的另一种方法是利用DNA折纸术。DNA折纸的概念是由Rothemund^[16]在2006年提出的。DNA折纸通常由1个

长的脚手架DNA(噬菌体的环状单链DNA)与预先设计的大量订书钉短单链DNA通过加热-退火的过程而形成。利用DNA折纸术,人们可以得到多种二维乃至三维的纳米图案^[17]。以DNA折纸结构作为模板,根据需要在DNA折纸模板上指定位置伸出捕获DNA序列,该捕获序列与金属纳米颗粒表面修饰的DNA序列完全互补。在将DNA折纸模板与表面修饰DNA的金属纳米颗粒进行孵育杂交时,就可以构建形成预先设计的等离子组装结构。Shen等人^[15]利用DNA折纸术制备了3D金纳米颗粒螺旋等离子体纳米结构,如图1(b)所示。由于DNA折纸优异的可寻址性,通过DNA折纸形成的模板能够更加精确地组装金属纳米颗粒,引导其形成螺旋形的手性纳米结构。相较于仅由DNA双链杂交所形成的等离子共振结构,由DNA折纸引导形成的等离子共振结构具有更好的结构刚性和组装产率,从而更好地实现预先的设计。

2 DNA自组装等离子共振纳米结构的性质和应用

金属纳米颗粒在DNA自组装等离子共振纳米结构中可存在多种任意的排列方式。金属纳米颗粒的不同的排列方式赋予了DNA自组装等离子共振纳米结构多种有趣的性质,包括等离子共振杂化、法诺共振、手性效应等^[18,19]。除此之外,DNA自组装等离子共振纳米结构也可以作为表面增强拉曼光谱和表面增强荧光光谱的等离子基底^[20,21]。

2.1 等离子体手性

如果一个几何体的镜像和它本身是不可重叠的,

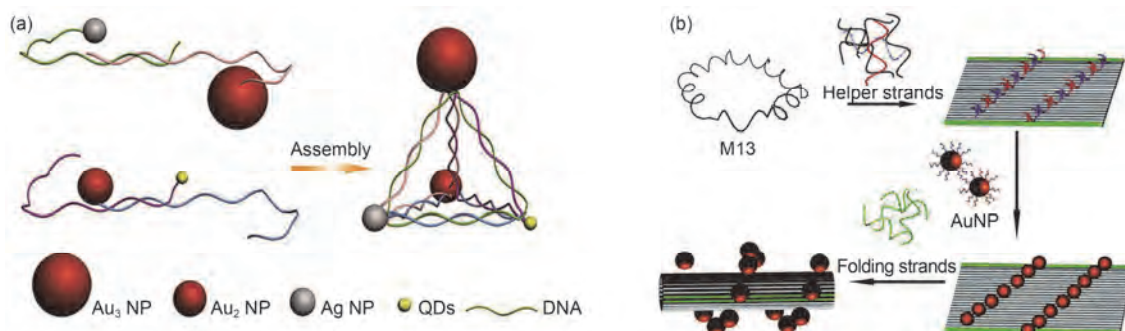


图1 制备DNA自组装的等离子共振纳米结构。(a) 由DNA双链构建的等离子共振纳米结构^[14];(b) 利用DNA折纸术制备3D金纳米颗粒等离子共振纳米结构^[15]

Figure 1 Fabrication of DNA-assembled plasmonic nanostructures. (a) DNA-assembled plasmonic nanostructures by double stranded DNA molecules^[14]; (b) 3D plasmonic nanostructures of gold nanoparticles organized by DNA origami^[15]

那么这个几何体就具有手性. 就像我们的两只手, 是不可重叠的, 很多分子也存在左手(LH)构象和右手(RH)构象, 即所谓的对映体^[22]. 手性在医药学中是至关重要的, 因为对映体分子具有明显差异的生物活性^[21]. 常用的研究手性分子的方法是圆二色光谱(CD). 自然界中存在着诸多天然的手性分子, 如蛋白质和DNA. 它们大多在紫外光谱范围内表现出微弱的CD信号. 如何制作出具有可见-近红外区更强CD信号、具有良好调控性能的人工等离子组装体则是近年来的研究热点^[23].

Kuzyk等人^[24]首先展示了DNA纳米技术在构造刚性等离子体结构方面的能力, 作者设计了2个100纳米长的DNA折纸结构, 并以此为模板组装了10 nm金球, 分别实现了左手螺旋和右手螺旋的组装体, 如图2(a)所示. 由于在三维手性组装体中, 金纳米球之间产生了近场相互作用, 这些等离子体组合纳米结构能够产生类似于手性分子的CD信号. 与手性分子相比, 此种组装体产生的手性信号强度更强, 且在可见光范围内的变化更加易于调控. Shen等人^[25]也实现了一种基于DNA自组装的等离子体四聚体, 每个四聚体都有4个相同的20 nm的金纳米球(AuNPs), 它们是在1个矩形的DNA折纸模板上组装的, 如图2(b)所示. 在此种等离子体四聚体中, 由于4个AuNPs大小相同, 金球表面的电磁场会产生强烈的耦合. 另外, 折纸模板的刚性以及对每个AuNPs的多条捕获链的设计都保证了结构的产率, 方便对RH和LH等离

子体四聚体的不同CD信号进行观察.

制备复杂的等离子共振结构对于自上而下的微加工技术来说是极具挑战性的. DNA折纸术由于模板的多样性, 非常适合用来构建复杂的手性系统, 例如一个等离子体环形结构^[26], 如图2(c)所示. 环形的DNA折纸结构是由4个弯曲的折纸结构相互连接形成. 24个金纳米球(13 nm)通过DNA碱基互补配对连接到环形DNA折纸结构上. 通过环形折纸结构上捕获链位点的设计, 实现了2种具有LH或RH等离子体性质的环形结构, 并在可见光范围内实现了对体系手性信号的调控.

由于其良好的光学响应和各向异性, 具有特定光学功能的金纳米棒同样可以用来组装等离子共振纳米结构. Shen等人^[27]将2根金纳米棒分别固定在长方形DNA折纸的两面, 并形成交叉结构, 如图2(d)所示. 通过碱基互补配对, 2根金纳米棒被准确地排列在预先设计的位置上. 2根交叉的金纳米棒构成了1个三维的等离子体手性结构, 当它们分别与LH和RH圆偏振光相互作用时, 会产生强烈的CD信号. 这类简单的金纳米棒二聚体所产生的手性信号可用Kuhn模型进行理论说明^[29]. 更进一步, Lan等人^[28]还创建了具有多重螺旋结构的金纳米棒组装体, 它包含了由DNA折纸指导的多层扭转的金纳米棒, 如图2(e)所示. 在二维折纸模板的两侧排列了“X”模式型的捕获链, 用互补的DNA序列进行功能化的金纳米棒被定位在折纸上并形成多根金纳米棒螺旋超结构. 通过

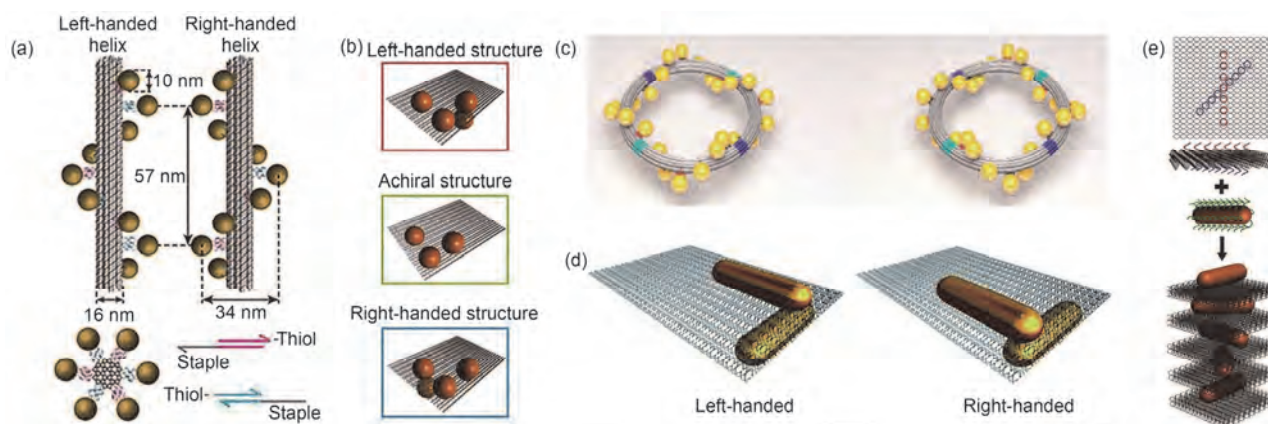


图2 DNA自组装等离子体手性纳米结构. (a) DNA折纸引导的左手和右手金纳米颗粒螺旋体^[24]; (b) DNA折纸引导的金纳米颗粒手性等等离子体四聚体^[25]; (c) DNA折纸引导的金纳米颗粒环形等离子共振组装体^[26]; (d) DNA折纸引导的手性金纳米棒二聚体^[27]; (e) DNA折纸引导的手性金纳米棒多聚体^[28]

Figure 2 DNA-assembled plasmonic chiral nanostructures. (a) LH and RH gold nanoparticle helices guided by DNA origami^[24]; (b) chiral gold nanoparticle tetramers assembled on DNA origami sheets in different handedness^[25]; (c) helical plasmonic toroidal structure guided by DNA origami^[26]; (d) chiral gold nanorod dimers assembled on DNA origami square^[27]; (e) chiral gold nanorod assembly guided by DNA origami^[28]

在折纸上调整捕获链的镜像对称模式,可以很方便地实现了LH和RH金纳米棒螺旋体的构建.这些DNA自组装的等离子共振手性纳米结构在诸如手性可控流体,手性信号放大以及手性荧光光谱等领域中发挥重要的作用.

2.2 表面增强拉曼光谱

利用拉曼(Raman)光谱,人们可以得到分子中各化学键的振动的精细信息.然而,由于被检测分子的拉曼散射截面小,拉曼信号往往存在强度较弱和实验重现性差等问题^[30,31].表面增强拉曼光谱(SERS)能够增强吸附分子的拉曼散射^[31],进而使处于增强场之中的拉曼活性分子的信号得到几个数量级的提升.SERS在环境分析、药物设计、材料科学、爆炸物检测和食品质量检测等诸多领域中扮演着极为重要的角色.通常,单分子的SERS是在待检测分子处于随机排列的金属纳米粒子之间偶然得到的最高增强效应的电磁场中才能观测到^[26].而以DNA引导的精确定位的金属纳米结构的制备方法中,首先通过DNA引导金属纳米颗粒组装,2个纳米粒子的间隙由于等离子共振形成热点,然后将Raman活性分子放置在热点位置.由于热点间的局部电磁场增强效应,分子的拉曼信号被大大增强.研究表明,合理设计的等离子共振纳米组装体可以对拉曼信号产生高达 10^{10} 的增强^[31].为了获得更高更稳定的SERS信号,在过去的几十年里,人们一直在努力合成间距稳定可控,具有较强拉曼信号增强性质的新型纳米粒子组装体^[32].

2010年, Lim等人^[33]报道了一种由具有金银核壳结构的纳米颗粒组装而成的异质纳米颗粒二聚体,如图3(a)所示.通过DNA的杂交作用,单个拉曼染料分子能够被准确放置于纳米颗粒二聚体的间隙中,通过调控金颗粒表面的银层厚度,染料分子的拉曼信号强度能够被有效地控制.由这种DNA引导的纳米颗粒二聚体所产生的拉曼信号具有很强的增强因子,以至于达到了单分子检测的水平.这种结构所产生的拉曼信号同时具有很好的重现性.性能优异的等离子共振二聚体能够被用于诸如蛋白质等生物大分子的检测中.2014年Lee^[1]又展示了一种通过DNA分子构建具有拉曼热点纳米粒子的新方法,如图3(b)所示,该工作展示的纳米雪人以巯基化DNA修饰的40 nm金球为种子,利用不对称生长法在金颗粒的一

端生长出新的银颗粒.这种金银复合的异质纳米结构具有可控生成的狭缝,狭缝间的电磁场会产生显著的增强. DNA分子则可以高效地将拉曼活性分子置于热点中,使得分子的拉曼信号能够得到显著增强.该纳米雪人颗粒的合成产率高达95%,在血清环境下的物质检测以及生物传感中有着广阔的应用前景.

DNA折纸作为稳定的几何模板,为等离子共振纳米结构的组装提供了可靠的平台.许多课题组已成功合成出以DNA折纸为模板的等离子共振纳米结构组装体^[36]. Prinz等人^[37]首次报道了DNA折纸引导的金属纳米粒子组装体能够产生稳定的拉曼信号.在该项工作中,拉曼染料TAMRA分子第一次通过DNA折纸被放置在2个5 nm金球之间.与之类似的, Pilo-Pais等人^[38]利用二次生长的方法得到了稳定的纳米金颗粒四聚体.随后拉曼染料(4-氨基苯硫醇)共价连接到金颗粒的表面.实验结果表明,这种由DNA折纸引导形成的等离子共振纳米结构能够展示出很强的拉曼信号.之后不久, Kuehler等人^[3]也展示了由DNA折纸组装而成的金纳米颗粒二聚体,如图3(c)所示.他们的金纳米颗粒(40 nm)被1个3层的DNA折纸纳米结构连接在一起,金球间的距离则通过DNA折纸准确地控制在6 nm.之后SYBR-Gold染料分子被选择性地插入到DNA纳米结构中,实现了拉曼分子在热点处的准确放置.通过计算,热点处的拉曼分子数量在25个左右.这一工作为利用DNA结构来准确放置拉曼染料分子提供了新的思路.

为了实现单分子检测的目标,进一步减小金属纳米粒子之间的距离以达到更高的电磁场增强一直是研究人员努力的方向. Simoncelli等人^[34]通过光热诱导的DNA折纸模板皱缩方法将两个40 nm金颗粒的间距准确控制在2 nm的范围,如图3(d)所示.结构皱缩之前,放置在热点处的Cy3.5分子并没有显示出明显的拉曼信号.当用612 nm的激光连续照射10 s后, DNA折纸产生皱缩,热点间距随之减小, Cy3.5的拉曼信号在热点处得到了足够的增强.最终,可以在光谱上明显地观察到Cy3.5分子的特征拉曼信号.理论计算表明,激光照射前后,热点间距从3.3 nm减小到1.9 nm.通过这种方法,动态调节热点尺寸的目标得以实现,利用DNA折纸结构组装的金纳米蝴蝶结同样可以用于拉曼信号的增强,如Zhan等人^[35]利用DNA折纸术成功构建金纳米蝴蝶结,利用DNA杂交,能够将待检测分子准确放置于蝴蝶结中间,进而观

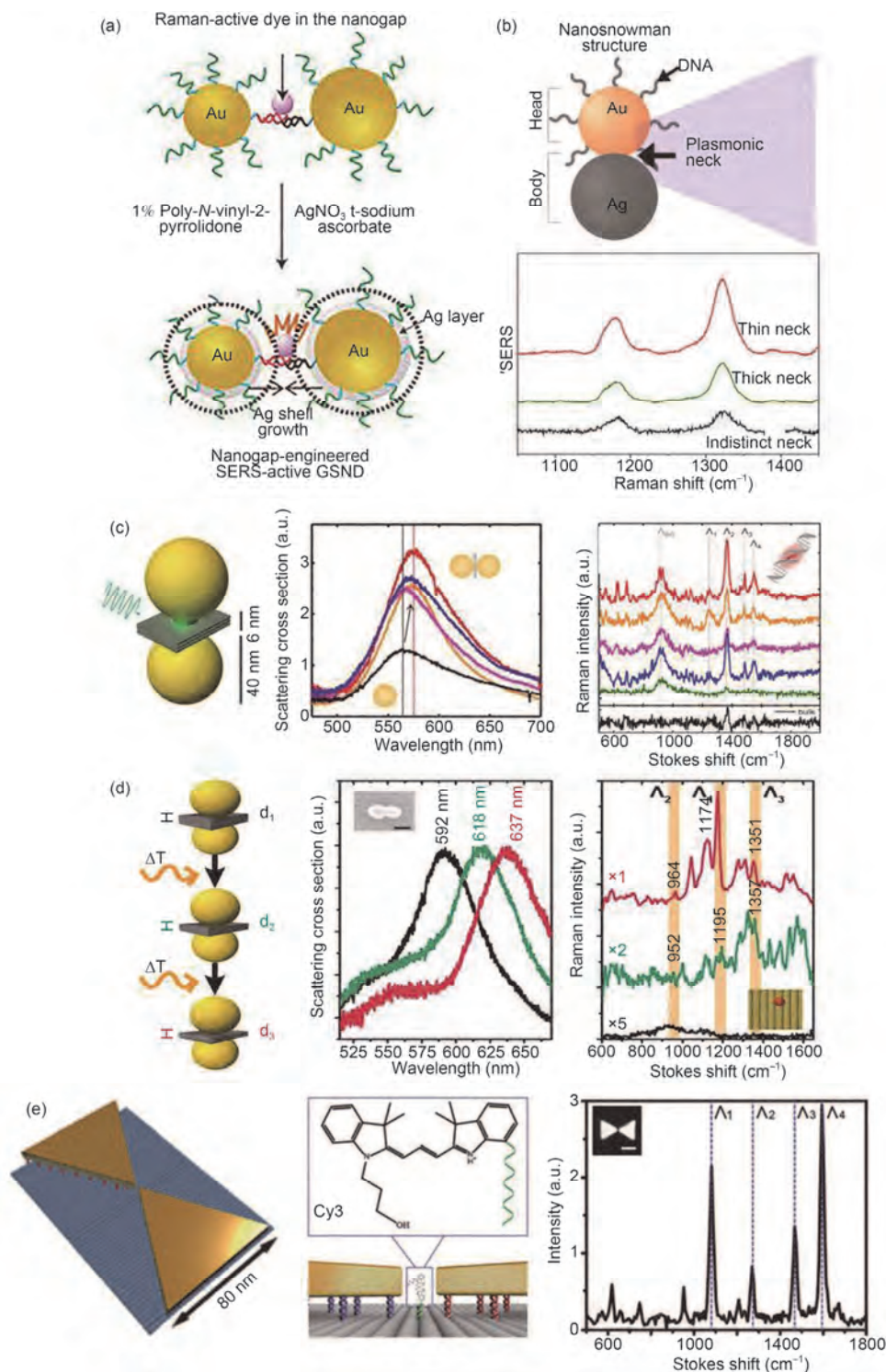


图 3 DNA自组装等离子体纳米结构的表面增强拉曼效应. (a) DNA分子引导的金银复合纳米颗粒二聚体在SERS中的应用^[33]; (b) DNA分子引导的纳米雪人结构在SERS中的应用^[1]; (c) DNA折纸结构引导的金纳米颗粒二聚体在SERS中的应用^[3]; (d) 温度调控的DNA折纸结构引导的金纳米颗粒二聚体在SERS中的应用^[34]; (e) DNA引导组装的蝴蝶结金纳米颗粒组装体在单分子SERS中的应用^[35]

Figure 3 Surface-enhanced Raman scattering from DNA-assembled plasmonic nanostructures. (a) Application of Au-Ag nanoparticle dimer guided by DNA molecules in SERS^[33]; (b) application of Au-Ag nanosnowman structures guided by DNA molecules in SERS^[1]; (c) application of gold nanorod dimers guided by DNA origami in SERS^[3]; (d) application of AuNR dimers were guided by the temperature-regulated DNA origami in SERS^[34]; (e) application of bowtie gold nanostructure guided by DNA origami in single-molecule SERS detection^[35]

测到单分子水平的SERS信号,如图3(e)所示。

2.3 表面增强荧光光谱

表面增强的荧光在单分子检测、生物传感和纳米尺度的光控制方面具有巨大的潜力。等离子共振纳米结构一方面可以有效地改变热点地区的局部电场,另一方面又直接影响到荧光团的激发率,并影响其发射特性,如量子产率和角发射模式^[39]。所有这些特性都高度依赖于等离子共振纳米结构的尺寸、几何形状、材料和相对位置^[40]。金属纳米颗粒形成的表面等离子体既可以增强荧光,也可以淬灭荧光。当荧光分子位于金属纳米颗粒表面附近时,荧光信号被增强或是淬灭主要取决于分子与金属纳米颗粒表面的相对距离^[41]。遗憾的是,大多数实验方案都未能提供纳米级的定位精度,以至于难以得到较强的荧光增强。相比之下,DNA自组装模板具有优异的可寻址性,足以在几纳米尺度下对荧光分子进行精确的组装。DNA纳米结构的引入为研究等离子共振荧光增强开辟了新的途径。

这一方向的开创性工作是由Acuna等人^[39]完成

的。他使用了一种类似于塔状的DNA折纸结构,如图4(a)所示,这一由12个DNA双螺旋构成的纳米结构高度为220 nm,直径为15 nm,这种DNA模板可以精确地装配二聚体,具有准确的粒子间距,同时能够提供了一个用于连接荧光染料的位点。另外,在塔状结构的底部,额外的6个DNA双螺旋通过生物素和链霉素亲和素的相互作用可以确保其稳定地坐落在基底表面。组装过程中,研究人员在等离子共振热点中心的折纸中加入了染料链(ATTO647N),将染料分子准确放置于热点位置;结果显示,在2个100 nm的金纳米颗粒之间的23 nm间隙中,染料分子的荧光增强达到了117倍。随后,该课题组还报道了优化的折纸平台^[42],如图4(b)所示,通过改进结构的稳定性,减少粒子间距离等,实现了超过5000倍的荧光增强。显然,这种DNA折纸平台在荧光增强上的表现较传统的自上而下的光刻方法具有明显的优势。同时,作者利用荧光修饰的短链与DNA折纸结构中特定位置的瞬时杂交作用,有效地避免了荧光光漂白现象的发生。

在前面提到的大多数应用中,能够对粒子间距进行精确控制是DNA自组装体的最大优势。然而,

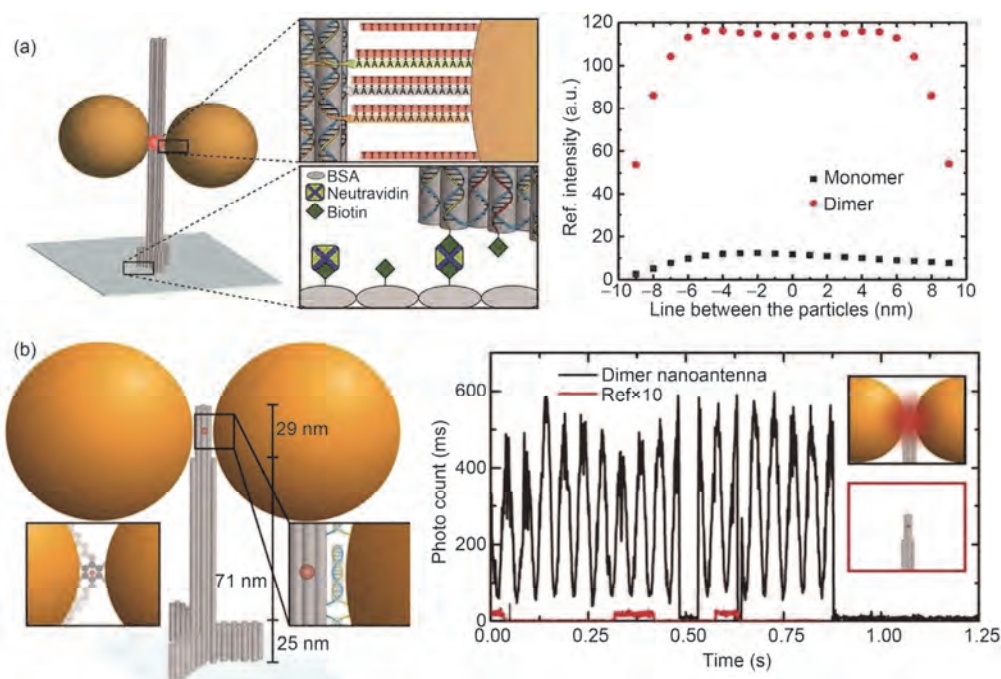


图4 DNA自组装等离子体纳米结构的表面增强荧光效应。(a) DNA折纸结构引导的用于荧光信号增强的金颗粒二聚体构建的示意图^[39];(b) 经过改进的DNA折纸结构引导的用于荧光信号增强的金颗粒二聚体构建的示意图^[42]

Figure 4 Surface-enhanced fluorescence from DNA-assembled plasmonic nanostructures. (a) Schematic illustration of DNA origami guided gold particle dimer used for fluorescence signal enhancement^[39]; (b) an improved DNA origami guided construction of gold nanoparticle dimers for fluorescence signal enhancement^[42]

在表面等离子体共振发生时或溶剂的蒸发过程中,原有的DNA双螺旋结构会发生变形甚至解旋.一方面,这种效应可以成功地实现DNA纳米结构的光热调控;另一方面,这一效应也会导致粒子位置的不确定性,从而影响等离子体共振纳米结构的设计精度.综上所述,在等离子体共振结构的设计中仍然存在亟需

解决的科学问题^[43].

2.4 动态DNA自组装等离子体纳米结构

近年来,基于DNA自组装的动态等离子体共振纳米结构领域得到了人们的广泛关注.动态的DNA自组装等离子体共振纳米结构不仅具有良好的光学性能,

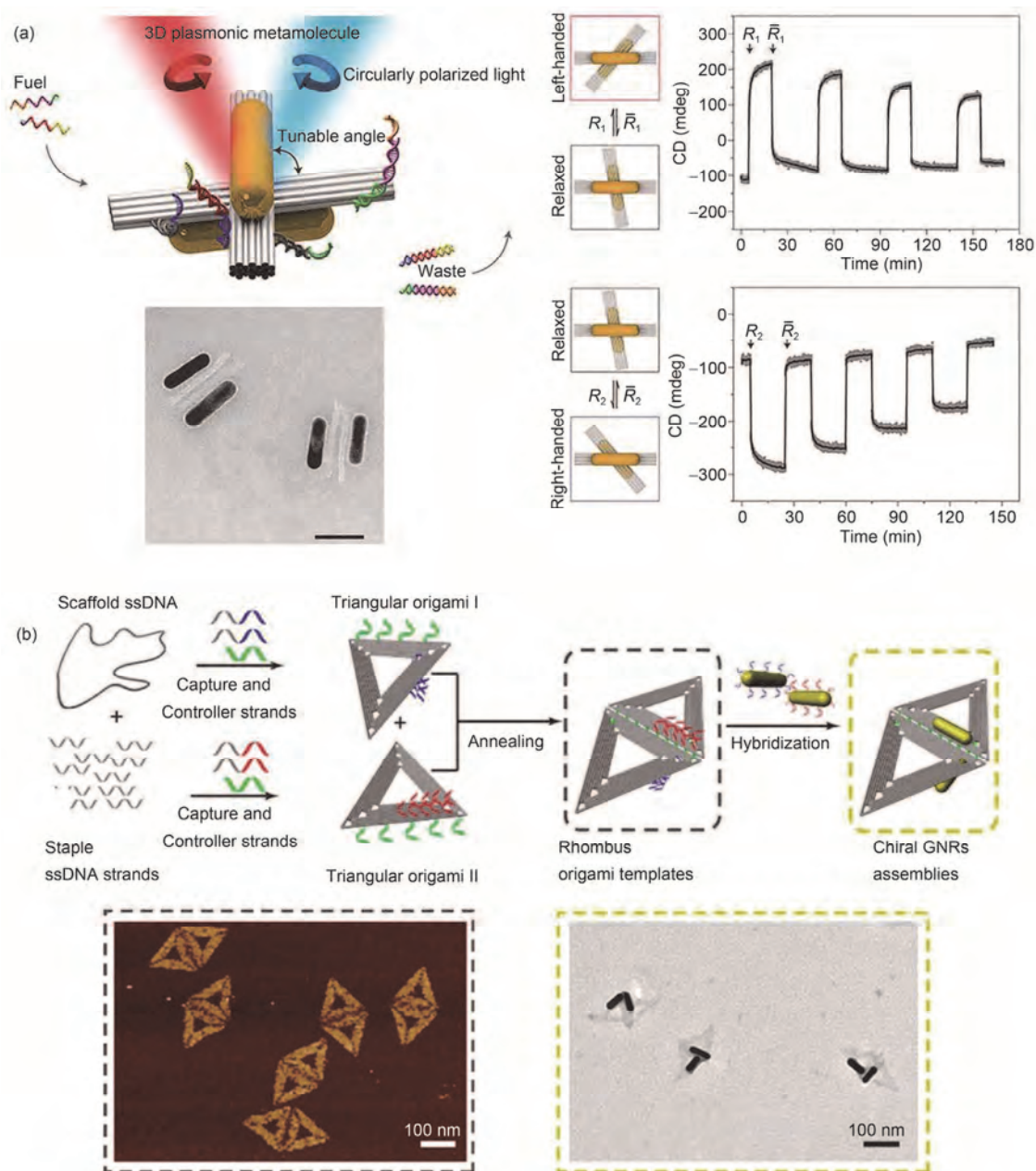


图5 动态DNA自组装等离子体共振手性纳米结构. (a) DNA折纸结构引导的可重构的3D等离子体纳米结构; (b) 二维DNA折纸模板构建金纳米棒的可重构手性组装体^[45]

Figure 5 Dynamic chiral plasmonic nanostructures assembled by DNA nanostructures. (a) Reconfigurable 3D plasmonic nanostructure guided by DNA origami^[44]; (b) reconfigurable gold nanorod chiral assembly guided by 2D DNA origami^[45]

而且具有良好的结构可重构性. 作为一种新型的纳米机器, 动态等离子共振器件在纳米光子学、纳米电子学以及光学传感方面具有广阔的应用前景. 人们已经发现了多种调控DNA结构的方法, 其中包括: DNA链置换、pH响应、离子响应、光响应以及酶切反应和酶级联反应等.

在立体化学中, 控制分子手性是非常重要的. 天然的手性分子可以通过光、热的刺激使其手性发生变化. 然而由于天然分子的CD信号反应微弱, 这种手性信号调节的效率较低. 相比之下, 由DNA自组装形成的等离子体手性纳米结构则可以更为方便地动态操纵手性信号, 实现手性信号的可逆转换.

Kuzyk等人^[44]报道了首个可重构的3D等离子体纳米结构, 利用DNA分子实现了在纳米尺度上的构象变化, 如图5(a)所示. 2个金纳米棒被固定在一个可重构的DNA折纸模板上, 由2个从中部相连的管状DNA折纸结构组成, 2个DNA锁从DNA折纸结构的侧面延伸出来, 用以实现纳米结构的动态变化. 每1个锁都有2个DNA臂, 可以通过加入相应的燃料链, 利用燃料链与DNA锁之间的链置换反应打开或关闭. 因此, 该纳米结构可以在可见光范围内实现手性信号的可逆变化.

之后不久, Jiang等人^[45]利用DNA折纸技术制备了对多种刺激具有响应性的动态等离子体纳米结构, 如图5(b)所示, 利用合理的DNA链设计, 这种由菱形DNA折纸组装的L型金纳米棒二聚体在谷胱甘肽还原、限制酶作用、pH变化或紫外-可见光照射时, 都能够实现CD信号的响应性变化. 这项工作设计的等离子体动态纳米结构, 具有精确可控制的手性, 可以在调制光学信号调节器中得到利用.

3 结论和展望

近年来, 基于DNA自组装体的动态等离子共振

纳米结构已经进入了人们的视线. 这种动态等离子共振纳米结构在单分子检测, 化学反应进程监测方面都有着广阔的应用空间. DNA自组装等离子共振纳米结构在纳米光学和纳米电子学中具有诸多优势, 在大量DNA分子自组装的同时实现金属纳米颗粒的可控定位, 使大规模生产等离子原件成为可能. DNA自组装等离子纳米结构通过改变组装粒子的材料或通过对粒子间相对位置的控制, 能够在可见光范围内对组装体的等离子共振效应提供全波长的调控^[46]. 与传统自上而下的加工方法相比, 化学合成的纳米颗粒胶体结晶性好, 等离子共振效应明显. 随着研究的深入进行, 这种利用纳米粒子组装体制作的纳米光学器件逐渐显示出优异的光学性能^[47-49].

在下一步研究中, 如何将DNA自组装等离子共振纳米结构精确定位, 则成为制约其在纳米器件上应用的主要问题. 目前为止, DNA自组装等离子共振纳米结构在相应的器件表面分布随机性, 严重的限制了DNA纳米器件的发展^[50]. 为了解决该问题, 一些科学家已经开始进行初步探索. 在Rothenmund等人的工作中, 他们将自上而下的加工方法与DNA自组装方法相结合, 基本实现了DNA纳米结构在器件表面可控定位分布的可能^[51-54]. 另一方面, 单一DNA组装体的尺寸受限于脚手架链的长度很难做到较大级别. 通过多个组装体的偶联人们已成功构建微米尺度的等离子共振组装体^[8]. 除此之外, 人工合成的DNA分子成本仍然较高, 如何实现大量廉价的组装体原料在现阶段仍然制约着DNA组装等离子共振纳米结构的广泛应用.

DNA自组装和等离子共振纳米结构的发展, 使构建微纳电路和化学反应的纳米工厂成为可能^[55]. 相信在不久的将来, DNA自组装等离子共振纳米结构会在更多领域发光发热, 给人们带来更多的惊喜.

参考文献

- 1 Lee J H, You M H, Kim G H, et al. Plasmonic nanosnowmen with a conductive junction as highly tunable nanoantenna structures and sensitive quantitative and multiplexable surface-enhanced raman scattering probes. *Nano Lett*, 2014, 14: 6217-6225
- 2 Liu H, Shen X, Wang Z G, et al. Helical nanostructures based on DNA self-assembly. *Nanoscale*, 2014, 6: 9331-9338
- 3 Kuehler P, Rol-Ller E M, Schreiber R, et al. Plasmonic DNA-origami nanoantennas for surface-enhanced raman spectroscopy. *Nano Lett*, 2014, 14: 2914-2919
- 4 Zhang T, Hartl C, Frank K, et al. 3D DNA origami crystals. *Adv Mater*, 2018, 30: 1800273
- 5 Chen Y, Ke G, Ma Y, et al. A synthetic light-driven substrate channeling system for precise regulation of enzyme cascade activity based

- on DNA origami. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 8990–8996
- 6 Praeyorius F, Kick B, Behler K L, et al. Biotechnological mass production of DNA origami. *Nature*, 2017, 552: 84
- 7 Li J, Zheng C, Cansiz S, et al. Self-assembly of DNA nanohydrogels with controllable size and stimuli-responsive property for targeted gene regulation therapy. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 1412–1415
- 8 Lan X, Liu T, Wang Z, et al. DNA-guided plasmonic helix with switchable chirality. *J Am Chem Soc*, 2018, doi: 10.1021/jacs.8b06526
- 9 Wang Z G, Song C, Ding B. Functional DNA nanostructures for photonic and biomedical applications. *Small*, 2013, 9: 2210–2222
- 10 Wang J, Song C, Xu J, et al. Organizing functional nanomaterials with DNA origami. *Prog Chem*, 2012, 24: 1936–1945
- 11 Mirkin C A, Letsinger R L, Mucic R C, et al. A DNA-based method for rationally assembling nanoparticles into macroscopic materials. *Nature*, 1996, 382: 607–609
- 12 Liu N, Liedl T. DNA-assembled advanced plasmonic architectures. *Chem Rev*, 2018, 118: 3032–3053
- 13 Yan W, Xu L, Xu C, et al. Self-assembly of chiral nanoparticle pyramids with strong R/S optical activity. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 15114–15121
- 14 Barrow S J, Funston A M, Wei X, et al. DNA-directed self-assembly and optical properties of discrete 1D, 2D and 3D plasmonic structures. *Nano Today*, 2013, 8: 138–167
- 15 Shen X, Song C, Wang J, et al. Rolling up gold nanoparticle-dressed DNA origami into three-dimensional plasmonic chiral nanostructures. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 146–149
- 16 Rothmund P W K. Folding DNA to create nanoscale shapes and patterns. *Nature*, 2006, 440: 297–302
- 17 O'Brien M N, Jones M R, Lee B, et al. Anisotropic nanoparticle complementarity in DNA-mediated co-crystallization. *Nat Mater*, 2015, 14: 833
- 18 Prodan E, Radloff C, Halas N J, et al. A hybridization model for the plasmon response of complex nanostructures. *Science*, 2003, 302: 419–422
- 19 Nordlander P, Oubre C, Prodan E, et al. Plasmon hybridization in nanoparticle dimers. *Nano Lett*, 2004, 4: 899–903
- 20 Weller L, Thacker V V, Herrmann L O, et al. Gap-dependent coupling of Ag-Au nanoparticle heterodimers using DNA origami-based self-assembly. *ACS Photonics*, 2016, 3: 1589–1595
- 21 Lukyanchun B, Zheludev N I, Maier S A, et al. The fano resonance in plasmonic nanostructures and metamaterials. *Nat Mater*, 2010, 9: 707–715
- 22 Mastroianni A J, Claridge S A, Alivistaos A P. Pyramidal and chiral groupings of gold nanocrystals assembled using DNA scaffolds. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 8455–8459
- 23 Alu A, Engheta N. Dynamical theory of artificial optical magnetism produced by rings of plasmonic nanoparticles. *Phys Rev B*, 2008, 78: 085112
- 24 Kuzyk A, Schrelber R, Fan Z, et al. DNA-based self-assembly of chiral plasmonic nanostructures with tailored optical response. *Nature*, 2012, 483: 311–314
- 25 Shen X, Asenjo-garcia A, Liu Q, et al. Three-dimensional plasmonic chiral tetramers assembled by DNA origami. *Nano Lett*, 2013, 13: 2128v2133
- 26 Urban M J, Dutta P K, Wang P, et al. Plasmonic toroidal metamolecules assembled by DNA origami. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 5495–5498
- 27 Shen X, Zhan P, Kuzyk A, et al. 3D plasmonic chiral colloids. *Nanoscale*, 2014, 6: 2077–2081
- 28 Lan X, Lu X, Shen C, et al. Au nanorod helical superstructures with designed chirality. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 457–462
- 29 Lan X, Chen Z, Dai G L, et al. Bifacial DNA origami-directed discrete three-dimensional anisotropic plasmonic nanoarchitectures with tailored optical chirality. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 11441–11444
- 30 Qiu G, Ng S P, Wu C M L. Bimetallic Au-Ag alloy nanoislands for highly sensitive localized surface plasmon resonance biosensing. *Sens Actuator B Chem*, 2018, 265: 459–467
- 31 Jia S, Bian C, Sun J, et al. A wavelength-modulated localized surface plasmon resonance (LSPR) optical fiber sensor for sensitive detection of mercury(II) ion by gold nanoparticles-DNA conjugates. *Biosens Bioelectron*, 2018, 114: 15–21
- 32 Ahmadi N, Poursalehi R, Farshi M K M. The interparticle coupling effect on plasmon resonance properties of magnetite@Au magneto-plasmonic nanoparticles. In: Parsa M H, Zamani C, Babaei A, eds. 5th International Biennial Conference on Ultrafine Grained and Nanostructured Materials, Ufgnsm15. 2015. 254–258
- 33 Lim D K, Jeon K S, Kim H M, et al. Nanogap-engineerable raman-active nanodumbbells for single-molecule detection. *Nat Mater*, 2010, 9: 60–67
- 34 Simoncelli S, Roller E-M, Urban P, et al. Quantitative single-molecule surface enhanced raman scattering by optothermal tuning of DNA origami-assembled plasmonic nanoantennas. *ACS Nano*, 2016, 10: 9809–9815

- 35 Zhan P, Wen T, Wang Z G, et al. DNA origami directed assembly of gold bowtie nanoantennas for single-molecule surface-enhanced raman scattering. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 2846–2850
- 36 Prinz J, Scheiber B, Olejko L, et al. DNA origami substrates for highly sensitive surface-enhanced raman scattering. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 4140–4145
- 37 Prinz J, Heck C, Ellerik L, et al. DNA origami based Au-Ag-core-shell nanoparticle dimers with single-molecule SERS sensitivity. *Nanoscale*, 2016, 8: 5612–5620
- 38 Pilo-Pais M, Watson A, Demers S, et al. Surface-enhanced raman scattering plasmonic enhancement using DNA origami-based complex metallic nanostructures. *Nano Lett*, 2014, 14: 2099–2104
- 39 Acuna G P, Moeller F M, Holzmeister P, et al. Fluorescence enhancement at docking sites of DNA-directed self-assembled nanoantennas. *Science*, 2012, 338: 506–510
- 40 Lee S E, Liu G L, Kim F, et al. Remote optical switch for localized and selective control of gene interference. *Nano Lett*, 2009, 9: 562–570
- 41 Jones M R, Millstone J E, Giljohann D A, et al. Plasmonically controlled nucleic acid dehybridization with gold nanoprisms. *Chem-PhysChem*, 2009, 10: 1461–1465
- 42 Puchkova A, Vietz C, Pibiri E, et al. DNA origami nanoantennas with over 5000-fold fluorescence enhancement and single-molecule detection at 25 mM. *Nano Lett*, 2015, 15: 8354–8359
- 43 Aissioui N, Moth-Poulsen K, Kall M, et al. FRET enhancement close to gold nanoparticles positioned in DNA origami constructs. *Nanoscale*, 2017, 9: 673–683
- 44 Kuzyk A, Schreiber R, Zhang H, et al. Reconfigurable 3D plasmonic metamolecules. *Nat Mater*, 2014, 13: 862–866
- 45 Jiang Q, Liu Q, Shi Y F, et al. Stimulus-responsive plasmonic chiral signals of gold nanorods organized on DNA origami. *Nano Lett*, 2017, 17: 7125–7130
- 46 Zhao Z, Liu Y, Yan H. Organizing DNA origami tiles into larger structures using preformed scaffold frames. *Nano Lett*, 2011, 11: 2997–3002
- 47 Fu Y H, Kuznetsov A I, Miroshnichenko A E, et al. Directional visible light scattering by silicon nanoparticles. *Nat Commun*, 2013, 4: 1527
- 48 Kuznetsov A I, Miroshnichenko A E, Brongersma M L, et al. Optically resonant dielectric nanostructures. *Science*, 2016, 354: aag2472
- 49 Funke J J, Ketterer P, Lieleg C, et al. Exploring nucleosome unwrapping using DNA origami. *Nano Lett*, 2016, 16: 7891–7898
- 50 Funke J J, Ketterer P, Lieleg C, et al. Uncovering the forces between nucleosomes using a DNA origami force spectrometer. *Biophys J*, 2017, 112: 166A
- 51 Kershner R J, Bozano L D, Micheel C M, et al. Placement and orientation of individual DNA shapes on lithographically patterned surfaces. *Nat Nanotechnol*, 2009, 4: 557–561
- 52 Hung A M, Micheel C M, Bozano L D, et al. Large-area spatially ordered arrays of gold nanoparticles directed by lithographically confined DNA origami. *Nat Nanotechnol*, 2010, 5: 121–126
- 53 Gopinath A, Miyazono E, Faraon A, et al. Engineering and mapping nanocavity emission via precision placement of DNA origami. *Nature*, 2016, 535: 401
- 54 Gopinath A, Rothmund P W K. Optimized assembly and covalent coupling of single-molecule DNA origami nano arrays. *ACS Nano*, 2014, 8: 12030–12040
- 55 Ponnuswamy N, Bastings M M C, Nathwani B, et al. Oligolysine-based coating protects DNA nanostructures from low-salt denaturation and nuclease degradation. *Nat Commun*, 2017, 8: 15654

Summary for “基于 DNA 的自组装等离子共振纳米结构研究进展”

DNA-assembled advanced plasmonic nanostructures

Ruokun Jia^{1†}, Yuanning Wang^{1,2†}, Yingxu Shang², Qiao Jiang² & Baoquan Ding^{2*}

¹ College of Chemical Engineering, Northeast Electric Power University, Jilin 132012, China;

² National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China

† Equally contributed to this work

* Corresponding author, E-mail: dingbq@nanocr.cn

The global vibration of the free electrons on the surface of the metal nanoparticles forms surface plasmon on the surface of the particles. When multiple nanoparticles are close to each other, the electromagnetic fields between different particles will be coupled, and the electromagnetic field strength and spatial distribution after coupling will change significantly. It is necessary to construct a plasmonic resonance structure with a precise spatial conformation and tunable optical properties, provided that the spatial arrangement of the metal nanoparticles can be precisely controlled. DNA molecules are biological macromolecules that carry genetic information. Different bases in the DNA molecule (adenine A, thymine T, guanine G, cytosine C) can hybridize to each other to form stable double helices through strict base-pairing principle. Using this property of DNA molecules, through rational design, people can obtain DNA self-assembled nanostructures with various shapes and sizes. This field was afterward named structural DNA nanotechnology. DNA nanotechnology offers a variety of new methods for constructing novel plasmonic resonance nanostructures. Using DNA-functionalized metal nanoparticles in combination with DNA templates, a variety of static or dynamic plasmonic resonance nanostructures have been successfully constructed. The plasmon resonance nanostructures constructed by DNA self-assembly have a variety of interesting nanophotonic effects, such as chiral signals in the visible range, surface-enhanced Raman spectroscopy, and surface-enhanced fluorescence spectroscopy. Dynamic DNA self-assembly plasmon resonance nanostructures not only have good optical properties but also have good structural reconfigurability. In recent years, dynamic plasmon resonance nanostructures based on DNA self-assemblies have attracted much attention. This dynamic plasmon resonance nanostructure has a wide application space in single molecule detection and chemical reaction process monitoring. The advantages of DNA self-assembled plasmonic resonance nanostructures in nanophotonics and nanoelectronics are obvious. The controllable positioning of metal nanoparticles is achieved while self-assembly of a large number of DNA molecules, making it possible to mass-produce plasmonic nanostructures. In the next step, how to accurately locate the DNA self-assembled plasmonic resonance nanostructures has become a major problem that restricts its application on nanodevices. Moreover, the mass production of DNA assembled plasmonic resonance nanostructure is still a challenge. Another strategy for scaling up the DNA assembled plasmonic resonance nanostructure is fabrication of DNA superstructure using multiple DNA nanostructures. The development of DNA self-assembly and plasmonic resonance nanostructures makes it possible to construct nanocircuits and nano-factories for chemical reactions. It is believed that in the near future, DNA self-assembled plasmonic resonance nanostructures will glow in more fields, bringing more surprises to people.

DNA self-assembly, plasmonic, DNA nanostructure

doi: 10.1360/N972018-00833