

哑铃状纳米金的合成及其光吸收效应的研究

沈建磊 徐 艳 李 昆 宋世平 樊春海

(中国科学院上海应用物理研究所嘉定园区 上海 201800)

摘要 通过在 DNA 组装的纳米金棒上实现金的再生长,我们合成了一种哑铃状的复合金纳米结构。通过紫外-可见吸收发现,该结构在较小的尺寸下,表现出良好的近红外吸收特性,这为进行深层组织光热治疗提供了一种良好的载体。另外,通过改变还原剂与氯金酸的比率及还原剂的种类,可以得到金棒两端生长“刺状突起”和“海胆状”金纳米结构。由于这两种结构具有较大的比表面使其在表面增强拉曼和金属催化等方面具有潜在的应用;同时该结构可用于包裹标记同位素作为放射性药物进入细胞或体内的载体。

关键词 金纳米棒, DNA 纳米结构, 光热效应, 标记化合物

中图分类号 TL12

金纳米颗粒具有优异的光学性质,已广泛应用于生物传感器^[1]、纳米光学器件^[2]等领域;也由于其具有较好的生物相容性而被广泛应用于药物载体^[3];近年来又发现纳米金具有增强拉曼信号的作用^[4]。目前已合成的纳米金结构包括球状体、棒状体、立方体、金花等^[5-7]。在众多的结构中,纳米金棒以其特有的二维不对称性得到了广泛研究。目前通过化学合成方法可以制备大量结构均一且具有不同长径比的金棒,并确定纳米金棒的光学性质随其长径比的变化而有显著不同^[8],这为纳米光子学器件的研究奠定了基础。Verellen 等^[9]利用电子束蚀刻的方法制备出具有“ Π ”结构的超材料,但是这种合成方法需要昂贵的仪器,不利于大规模生产。Poon 等^[10]利用纳米金棒的光致热效应进行可控释药,他们采用的金棒最大紫外-可见吸收波长在 700 nm 左右,而这一波长纳米金的组织透过性较差。光波的波长越长,穿透性能力越强,即组织透过性越好,因此,研究的热点多集中于具有较长波长吸收的纳米金结构。由于金棒长径比的增加,其紫外吸收会发生红移,所以目前一般采用化学合成方法制备不同长径比的金棒。但是这同样会导致金棒尺寸的增加,比如当吸收在 900 nm 左右时,金棒的长径比达到 5 左右^[8],而这一尺寸又严重影响了金棒的实际应用价值。

鉴于上述问题,制备较小尺寸且具有红外或者近红外吸收的纳米金棒显得十分重要。文献[11]报道了纳米颗粒间的耦合作用可使纳米结构的光学性质发生显著变化。但是需要纳米金之间的距离在 10 nm 以下。而使纳米颗粒靠近的方法一般是通过 DNA

杂交或者是固定在基底上^[12],但是这样既不稳定也不利于实际的应用。因此,我们提出在小金棒两端直接生长纳米金球的方法,以实现对其光学性质的调控。这相当于两个金球和一个金棒发生耦合作用,使其在较小的尺寸下具有光学性质变化。Lee 等^[13]报道了在纳米金表面上定向生长银,通过在纳米金表面上组装 DNA,调节溶液中 NaCl 的浓度即可使银定向生长。由于金棒在制备过程中会使用大量的十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),且这种分子会在金棒侧面大量地吸附,而在金棒两端的吸附则比较少^[14],因此我们认为通过相似的操作可以在纳米金棒的两端上长出金球。

本文主要内容是在较小的金棒两端生长纳米金球,通过调节加入氯金酸的量、还原剂与氯金酸的比例和还原剂的种类,控制纳米金只在金棒两端生长,并控制生长的金球的形貌。TEM 表征说明该方法具有高的产率(>95%)及好的均一性;紫外吸收显示该方法制备的纳米金的紫外吸收波长与同尺寸下的金棒相比,有明显的红移。特别地,通过这种方法我们还得到了一种“海胆”结构的纳米金。所得的结构由于具有较大的比表面使其在表面增强拉曼、金属催化、放射性药物载药可控释放等方面都具有潜在的应用。

1 材料与方法

1.1 材料和仪器

盐酸羟氨,美国 Aldrich 试剂公司;氯金酸,中国百灵威试剂公司;抗坏血酸钠(沃凯),国药集

第一作者:沈建磊,男,1987 年出生,2010 年毕业于合肥工业大学,现为中国科学院上海应用物理研究所硕士研究生,专业:无机化学
收稿日期:2013-03-10,修回日期:2013-04-13

团化学试剂公司; 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)K-30, 国药集团化学试剂公司。

紫外-可见分光光度计, U-3010, 日本 Hitachi 公司(仪器工作波长范围 200–1100 nm)。

1.2 纳米金棒的制备

40 nm×10 nm 纳米金棒的制备采用文献[5]报道的方法。

1.3 金棒上组装 DNA

首先将合成的金棒离心洗涤两次, 以除去溶液中剩余的 CTAB。然后用去离子水进行重悬至原体积。取 100 μL 纳米金棒溶液, 加入 1 μL 1% SDS 溶液, 然后加入 3 μL 巯基 DNA(序列为: 3'-HS-(CH₂)₃-A10-PEG18-AACTCTTTGCGCAC-5'), 37°C 恒温过夜。加入 10 μL 0.1 mol/L PB 溶液(pH 7.4), 半小时后加入 2 mol/L NaCl(2×2, 3×2)至终浓度为 0.2 mol/L, 37°C 恒温过夜。离心洗涤 3 次(12000 r/min, 20 min, 4°C)以除去剩余的 DNA 和金表面上吸附的过量 CTAB。最后用 10 mmol/L PB

缓冲液重悬至原体积。由于可以在 DNA 链上进行放射性药物的标记, 所以通过相同的方法也可以对标记了放射性核素的 DNA 进行组装。

1.4 金棒两端长金球、金刺及“海胆状”结构纳米金的合成

金棒两端长金球: 取上述重悬溶液 10 μL , 加入 90 μL PB 缓冲液和 500 μL 1%PVP, 混合均匀后, 依次加入盐酸羟胺还原剂和氯金酸溶液各 10 μL 。金棒两端长金刺: 方法大致与生长金球时条件相似, 只是所用盐酸羟氨的量为 20 μL 或 30 μL 。“海胆状”结构纳米金的合成与前两种方法步骤类似, 不同的是还原剂的种类由盐酸羟氨变为抗坏血酸钠。抗坏血酸钠与氯金酸所加入的体积均为 10 μL 。

2 结果与讨论

反应原理如图 1 所示, 首先在纳米金棒上组装 DNA 分子, 然后加入纳米金生长液, 通过调节加入氯金酸的量、还原剂与氯金酸的比例及还原剂的种类控制纳米金在金棒两端进行生长。

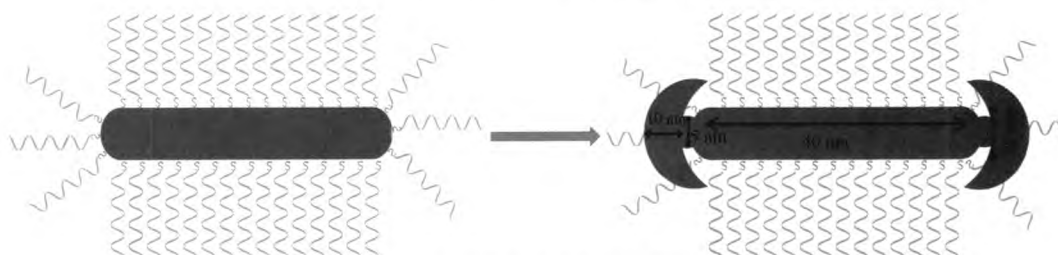


图 1 DNA 调控的纳米金棒上纳米球的生长

Fig.1 Growing of Au nanospheres on the surface of DNA modified Au nanorods.

2.1 纳米金棒的表征

按照文献[5]报道的方法合成了金纳米棒, 并对其进行了透射电镜(TEM)表征, 发现其尺寸一般在 10 nm×40 nm 左右(图 2)。从图 2(a)可知此方法不仅产率高, 且得到的纳米金棒尺寸均一。图 2(b)中对单个纳米金棒进行超分辨 TEM 表征, 结果显示金棒是单晶结构。另外, 紫外吸收光谱显示, 纳米金棒有两个吸收峰, 分别对应于金棒短轴的表面等离子体振动(520 nm)和金棒长轴的表面等离子体振动(650 nm), 这与文献[5]报道的结果相符。

2.2 两端不同尺寸的金纳米棒的制备

通过向反应溶液中加入还原剂和氯金酸, 金原子就会在金棒两端缓慢沉积, 最终生长成哑铃状结构。由图 3(a)可知, 金原子在金棒的两侧端形成了两个金球, 其尺寸随氯金酸量而增加(图 3b), 并出

现将整个金棒包裹起来的趋势。紫外吸收显示, 当金棒两端生长出两个较小金球时, 其长轴等离子体共振对应的紫外吸收相对于原金棒发生明显的红移(吸收峰在 890 nm 左右), 而短轴所对应的紫外吸收却没有明显变化。这也与 TEM 中所示的金只生长在长轴方向相对应。另外, 随着氯金酸用量的继续增加, 新生的金几乎将整个金棒包裹起来。此时, 从紫外光谱中可以看出其长轴对应的紫外吸收会发生明显的蓝移。这是由于随着金将金棒完全包裹, 金棒的对称性降低, 其形状逐渐趋于球形了。当继续增加氯金酸的量时, 纳米金就会向两侧生长并逐渐将纳米金棒包裹起来; 由于 DNA 修饰在纳米金棒的表面, 所以新生成的金壳也将 DNA 包裹起来。若将 DNA 进行放射性标记, 可以将放射性药物包裹在纳米金里, 这样能够降低放射性药物对正常细胞的损伤, 同时维持药物在体内的稳定性。

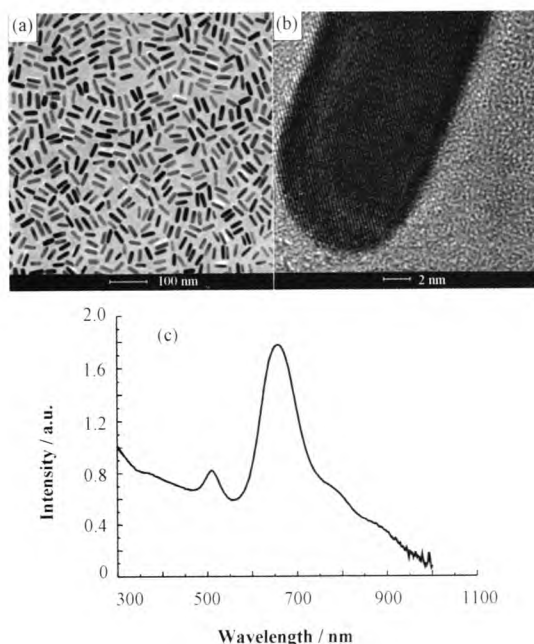


图2 纳米金棒表征

(a) TEM 成像, (b) 单个金棒超分辨 TEM 成像,
(c) 金棒溶液的紫外吸收

Fig.2 Characterization of Au nanorods.

(a) TEM imaged of Au nanorods, (b) HRTEM image of single Au nanorod, (c) UV-vision absorbance of Au nanorods solution.

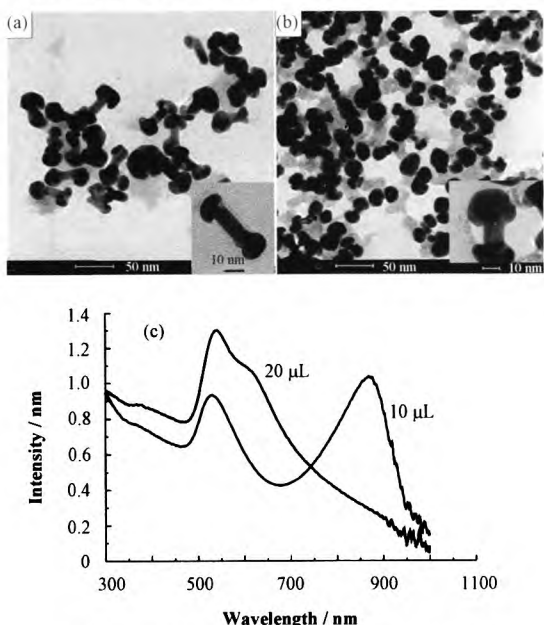


图3 氯金酸加入量与金颗粒尺寸的关系

(a) 氯金酸量为 10 μL , (b) 氯金酸量为 20 μL ,
(c) 两种结构的紫外吸收

Fig.3 The relationship between the amount of chloroauric acid and particle size.

(a) 10 μL chloroauric acid, (b) 20 μL chloroauric acid,
(c) UV-vision absorbance of two nanostructures

对于纳米金倾向于在金棒两端生长的机制, 我们认为与 DNA 在金棒两端及侧面的组装密度不同有关。文献[14]报道, 在相同尺寸的纳米金表面上组装 DNA 时, DNA 会首先组装到金棒两端, 然后

组装在金棒侧面。在金棒两端组装的 DNA 链数一般只有 5-6 条; 而金棒侧面的组装密度高于两端(如图 1 所示)。所以在长金的过程中, 金原子会首先倾向于沉积在 DNA 组装密度较低的金棒两端。由于新长成的金簇表面是裸露的, 所以利于后面金原子的进一步沉积并最终长成金球形状, 直至溶液中金原子耗竭为止。另外, 金棒两端较侧面具有更低的能量, 更利于原子的沉积。

比较在金棒两端生长不同尺寸纳米金的紫外-可见吸收光谱可以发现, 当在金棒两端长出球状的金颗粒时, 其紫外吸收发生了明显的红移现象。起初, 金棒的紫外最大吸收峰位于 660 nm 左右(见图 2c); 两端生长了 10 nm 的金球后(图 3a), 其紫外吸收最大峰位于 890 nm 左右。吸收波长红移了约 200 nm。但随着金球尺寸的继续增加, 紫外吸收又发生了蓝移。从图 3(b)中可知, 当生长的金球增大时, 并不是沿着金棒长轴的方向生长; 相反地, 开始将金棒逐渐包裹起来, 这样金棒的长轴和短轴之间的差距就会减小, 从而导致其长轴对应的等离子体共振紫外吸收蓝移。

2.3 新生金球的形貌控制

我们发现, 改变还原剂和氯金酸的摩尔比可以使新生金球呈现不同的形貌。当还原剂量足够大时, 金棒两端新生金球为刺状(如图 4)。刺状突起的形成应该归因于反应速率的增加。当反应速率增加时, 不利于金原子的有序沉积, 此时金原子就会沿着一种分枝状模式进行生长, 并最终长成刺状突起结构。如图 4(b)所示, 金原子在金棒两端的沉积也不再是采用单点成核的方式, 而是采用多点成核的方式, 即同时在外多处成核, 然后随着生长的进行, 刺状突起逐渐连接起来。为了进一步研究还原剂盐酸羟胺与氯金酸的比例对生成金球形貌的影响, 我们采用了三组不同的还原剂和氯金酸比例(体积比)。将盐酸羟胺/氯金酸分别设定为: 30/10、20/10 和 10/10(图 5a、b、c), 结果显示, 随着盐酸羟胺与氯金酸比例的降低, 反应速率逐渐降低, 生成的金球结构也变得越来越有序。因为, 随着盐酸羟胺量的降低, 反应速率降低, 更有利于金原子的有序沉积, 并最终形成有序的纳米结构。

当在金棒两端长成刺状突起结构时(图 4(a)), 其紫外吸收峰的峰位较图 3(a)中结构的峰位没有多大的改变, 但是其强度发生了很大的变化, 而且其峰型也变宽。这是由于长成刺状突起的时候, 其结构变得不均一, 从而使紫外吸收峰型变宽。

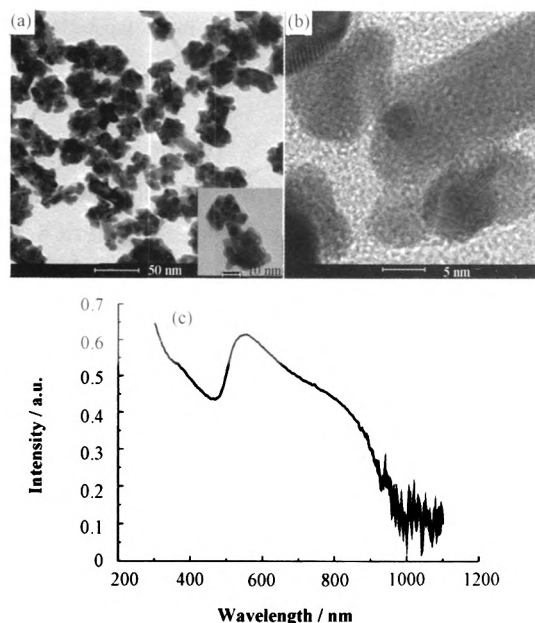


图4 纳米金球的形貌表征
(a) 具有刺状结构的纳米金棒 TEM 图, (b) 刺状突起的 HRTEM 图, (c) 该结构的紫外-可见吸收
Fig.4 Morphology of the Au nanospheres.
(a) TEM images of Au nanorod with Au splinter at the end, (b) HRTEM of the "Au splinter", (c) UV-vision absorbance of the nanostructure

2.4 “海胆”状纳米金棒的合成

通过改变还原剂, 可以观察还原剂对生成结构的影响。结果表明, 当将还原剂由盐酸羟氨改为抗坏血酸钠时, 可以得到一种“海胆”状结构的纳米金棒。该方法不仅具有高的产率, 且形状均匀。如图 6 所示, 刺状的突起均匀布满整个金棒四周, 而且刺状突起之间具有明显的缝隙。这极大地增加了纳米颗粒的比表面, 为后续的应用提供了可能。

从图 6(b)可以看出, 刺状突起之间存在间隙, 说明刺状突起的生长是采用一种多位点成核的方式, 这种生长方式应该是上述两端长成刺状突起结构的特殊形式。至于金原子在金棒侧面和金棒两端同时成核应该是由还原剂的作用。当利用抗坏血酸钠作为还原剂时, 溶液 pH 呈弱碱性, 此时金原子在溶液中直接成核, 生长纳米金簇^[15], 而溶液中的金簇在遇见游离的金棒时则会吸附在金棒四周。随着金颗粒的继续生长, 便形成了这种由均匀的刺状突起包围的“海胆状”结构。

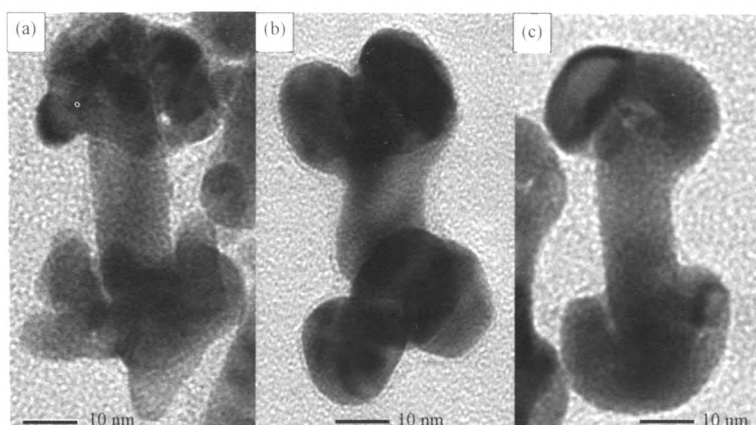


图5 三种盐酸羟胺/氯金酸比例(体积比)下制备的纳米金的 TEM 图片 (a) 30/10, (b) 20/10 和(c) 10/10
Fig.5 TEM images of Au nanostructures in the volume ratio of hydroxylamine hydrochloride/chloroauric acid of (a) 30/10, (b) 20/10 and (c) 10/10.

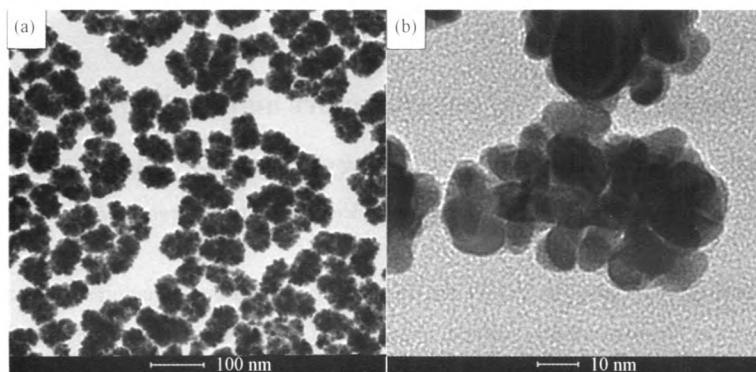


图6 “海胆状”的金纳米结构 (a)均匀分布的“海胆状”金纳米结构, (b)单个“海胆状”的金纳米颗粒 TEM 图
Fig.6 Sea urchin-like nanostructure. (a) sea urchin-like nanostructure with uniform size distribution, (b) TEM image of single Sea urchin-like nanoparticle

3 结语

通过在 DNA 组装的纳米金棒表面进行金生长实验,我们得到了三种不同结构的复合金纳米结构。在反应过程中不仅没有引入对生物体有毒的分子,且合成方法简单。通过紫外-可见吸收可知,当在金棒两端生长成球状的纳米金时,其紫外-可见的最大吸收峰红移至 900 nm 左右,这就为进行深层组织的光热治疗提供了一种非常有用的载体。另外两种结构具有较大的比表面,在 SERS 及金属催化方面会有较好的应用前景。所合成纳米结构具有夹层,通过 DNA 放射性标记或标记化合物预组装,可以作为放射性药物的载体,并有望在放射性治疗中实现药物可控缓释。

参考文献

- 1 Song S P, Liang Z Q, Zhang J, *et al.* Gold- Nanoparticle-based multicolor nanobecons for sequence-specific DNA analysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, **121**(46): 8826–8830
- 2 Fan P Y, Chettiar U K, Cao L Y, *et al.* An invisible metal–semiconductor photodetector[J]. *Nature Photonics*, 2012, **6**: 380–385
- 3 Wei M, Chen N, Li J, *et al.* Polyvalent immunostimulatory nanoagents with self-assembled CpG oligonucleotide-conjugated gold nanoparticles[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, **51**(5): 1202–1206
- 4 Etchegoin P G, Le E C Ru. A perspective on single molecule SERS: current status and future challenges[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, **10**(40): 6079–6089
- 5 Sau T K, Murphy C J. Seeded high yield synthesis of short au nanorods in aqueous solution[J]. *Langmuir*, 2004, **20**(15): 6414–6420
- 6 Zhang J, Langille M R, Personick M L, *et al.* Concave cubic gold nanocrystals with high-index facets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**(40): 14012–14014
- 7 Wang Z D, Bharathi M S, Hariharaputran R, *et al.* PH-dependent evolution of five-star gold nanostructures: an experimental and computational study[J]. *ACS Nano*, 2013, **7**(3): 2258–2265
- 8 Chang S S, Shih C W, Chen C D, *et al.* The shape transition of gold nanorods[J]. *Langmuir*, 1999, **15**(3): 701–709
- 9 Verellen N, Sonnefraud Y, Sobhani H, *et al.* Fano resonances in individual coherent plasmonic nanocavities[J]. *Nano Letter*, 2009, **9**(4): 1663–1667
- 10 Poon L, Zandberg W, Hsiao D, *et al.* Photothermal release of single-stranded DNA from the surface of gold nanoparticles through controlled denaturing and Au-S bond breaking[J]. *ACS Nano*, 2010, **4**(11): 6395–6403
- 11 McMahon J M, Li S Z, Ausman L K, *et al.* Modeling the effect of small gaps in surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**(2): 1627–1637
- 12 Lim D K, Jeon K S. Nanogap-engineerable Raman-active nanodumbbells for single-molecule detection[J]. *Nature Material*, 2010, **9**(1): 60–67
- 13 Lee J H, Kim G H. Directional synthesis and assembly of bimetallic nanosnowmen with DNA[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**(12): 5456–5459
- 14 Xu L G, Kuang H, Xu C L, *et al.* Regiospecific plasmonic assemblies for in situ Raman spectroscopy in live cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**(3): 1699–1709
- 15 Brown K R, Natan M J. Hydroxylamine seeding of colloidal Au nanoparticles in solution and on surfaces[J]. *Langmuir*, 1998, **14**(4): 726–728

Synthesis of Dumbbell-like Au nanostructure and its light-absorbance study

SHEN Jianlei XU Yan LI Kun SONG Shiping FAN Chunhai

(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Jiading Campus, Shanghai 201800, China)

Abstract Background: By changing the size or the morphology of Au nanostructures, they can absorb different wavelength light due to the localized surface plasmon resonance (LSPR). Because Au nanorods show good ability to transform light into heat (photothermal effect), they have been widely used to deliver the drugs and release them controllably. However, when applying such nanostructures for *in vivo* treatments, Au nanorods must have long aspect ratio which often make it hard to prepare heterogeneous nanostructures. **Purpose:** A new method to synthesize Au

nanostructures with uniform size and to achieve long wavelength light absorbance is needed. This work attempts to synthesize such Au nanostructures by using bio-nano techniques. **Methods:** New nanostructures are prepared by growing Au nanoparticles on the surface of Au nanorods modified with DNA molecules. **Results:** Dumbbell-like Au nanostructures were prepared firstly. Its maximum absorbance locates at near ultraviolet region, which means that it can be used as a potential tool for the deep-skin photothermal treatment. Moreover, other two kinds of nanostructures, i.e. Au nanorods with Au splinter at two ends and sea urchin-like nanostructures, are also studied. **Conclusions:** We successfully fabricated novel Au nanostructures which can be used for drug delivery, surface-enhanced Raman spectroscopy and catalysis.

Key words Au nanorods, DNA nanostructure, Photothermal effect, Labeled compound

CLC TL12