



金纳米棒自组装的研究进展

周辉^{①*}, 王艳^{①②}, 钟鹭斌^①, 石延峰^①, 张其清^{①②*}

① 厦门大学生物医学工程研究中心, 厦门大学材料学院生物材料系, 福建省生物医学工程重点实验室, 厦门市生物医学工程技术研究中心, 厦门 361005

② 中国医学科学院中国协和医科大学生物医学工程研究所, 天津市生物医学材料重点实验室, 天津 300192

*通讯作者, E-mail: zhangqiq@xmu.edu.cn; xizhou@xmu.edu.cn

收稿日期: 2011-01-01; 接受日期: 2011-03-18

doi: 10.1360/032011-2

摘要 金纳米棒具有独特的光电性能, 其自组装形成的功能组装体能够展现出更加优异的整体协同性能, 在纳米材料科学和生物医学领域中有广泛而重要的应用前景. 本文从诱导自组装各种驱动作用力的角度, 综述了金纳米棒自组装的最新研究进展, 具体内容包括: 表面张力引发的自组装、化学作用驱动如静电作用或氢键作用等引发的自组装以及生物分子识别作用引发的自组装.

关键词

金纳米棒
自组装
生物医学领域

1 引言

作为一种优异的贵金属纳米材料, 金纳米棒具有独特的表面等离子体共振特性、良好的稳定性、特有的各向异性和生物相容性等特点, 因而在生物传感^[1]、医学成像^[2, 3]、癌症治疗^[4, 5]、药物传输^[6]以及光电子器件开发等生物医学领域引起了广泛关注. 然而, 要将金纳米棒在生物医学领域实现实际的应用, 需要进一步将金纳米棒进行一维(1D)、二维(2D)或三维(3D)的有序组装, 构建出功能化的纳米组装体. 经过组装以后, 组装体所具备的性质是单独金纳米棒相互之间光学、电学性质的耦合, 因而将会表现出比单独金纳米棒更加优异的整体协同性质^[7]. 目前, 金纳米棒的可控、有序自组装已经成为贵金属纳米材料研究的热点之一, 而且也将成为未来纳米材料发展的重要方向之一. 本文主要对近年来金纳米棒自组装的研究进展进行阐述.

2 金纳米棒的自组装

自组装是指基本结构单元自发形成有序结构的一种技术^[8]. 自组装过程并不是大量原子、离子、分

子之间弱作用力的简单叠加, 而是若干个体之间通过分子间特殊的相互作用, 如静电吸引、氢键、疏水性相互作用等组装成有序的纳米结构, 是一种整体的复杂的协同作用. 自组装能否实现, 一方面取决于基本结构单元的特性, 如形状、尺寸、表面形貌、表面功能团和表面电势等^[9]; 另一方面, 更为关键的是取决于实现自组装的内部驱动力, 包括范德华力、氢键、静电力、表面张力、生物分子的识别作用等等. 以下主要从自组装的驱动力方面阐述如何将金纳米棒组装为有序的组装体.

2.1 表面张力及毛细管作用力引发的自组装

在液体的表面或者体相中, 通过表面张力或者毛细管力的作用, 可以将一维纳米材料自发地组装为微米尺度的有序结构.

El-Sayed 等^[10]首先报道了通过简单的溶剂蒸发作用诱导金纳米棒 1D、2D 及 3D 结构组装体的形成. 他们发现金纳米棒溶液在铜网上自然风干时会形成大范围的有序结构, 该现象可以解释为: 干燥过程中水分蒸发, 使得金纳米棒边缘毛细管作用力增强, 从而引发自组装的形成. 在这个过程中, 表面活

性剂的浓度、离子强度、金纳米棒的浓度以及粒径分布等因素均会影响最终组装体的结构. 此外, Xu 等^[11]发现, 当棒状和球形金纳米粒子的混合溶液滴在硅片表面并缓慢蒸干后, 金纳米棒自发形成有序的自组装结构, 而球形纳米颗粒并无组装形成. 他们认为, 纳米粒子表面之间毛细管力的相互作用诱导了金纳米棒自组装的形成, 同时, 这种自组装具有形状依赖性, 因而可以将不同形状的金纳米颗粒分开.

最近, Zubarev 等^[12]将聚苯乙烯分子(聚苯乙烯有柔性链的结构)共价连接到金纳米棒表面构建成核壳结构, 并进一步在氯仿溶液中, 自发地组装成环状的金纳米棒超结构(图 1). 其组装过程如下: 将聚苯乙烯包裹的金纳米棒溶于氯仿溶液中, 由于氯仿具有强挥发性, 当其蒸发后, 它的表面迅速冷却, 足以使得成千上万的水微滴在空气中浓缩并在氯仿溶液表面形成一个模板. 而金纳米棒此时悬浮在氯仿溶液中, 并对圆形水滴挤压, 绕着模板形成环状. 由于包被在金纳米棒表面的聚苯乙烯不溶于水, 这样阻止了金纳米棒吸附到水滴中. 当温度升高至室温后, 水滴形成的模板蒸发, 但金纳米棒形成的环状结构仍保持不变. 最终形成的这种环状组装结构与单独的金纳米棒相比, 其光学性质和电磁学性质将会发生显著的改变, 在光学、电子学、通讯等领域具有广阔的应用前景. 另外, Nie 等^[13]报道, 当聚合物仅仅结合于纳米棒的末端时, 纳米棒可成环、成束、成链. Nakashima 等^[14]先用 1,2-二棕榈酰甘油-3-磷酸疏基乙醇(DPPTE)替换金纳米棒表面的保护剂 CTAB, 待金

纳米棒溶液中的氯仿蒸发以后, 在硅片表面形成 1D 和 2D 金纳米棒阵列. 此时, 硅基底界面的疏水、亲水性决定了棒组装的方式. 这种在硬性表面上形成的金纳米棒阵列将可以作为表面增强拉曼散射的基底.

2.2 化学驱动作用诱导组装

利用化学作用驱动金纳米棒自组装, 首先要采用小分子或聚合物对金纳米棒的表面进行修饰, 然后通过修饰分子之间的相互化学作用(包括氢键和静电作用等)诱导金纳米棒组装的形成. 在这个过程中, 修饰分子在金纳米棒不同晶面上的定位决定了组装的方式, 包括头尾相接的线性组装(end to end)及侧面对侧面(side by side)的平行组装^[15].

2.2.1 静电作用诱导组装

静电作用诱导组装是指将带正(或负)电荷的纳米粒子或纳米粒子化合物与带负(或正)电荷的离子、超分子、生物分子、纳米粒子或纳米粒子化合物通过静电引力作用交替组装成的超晶格结构. Pan 等^[16]合成了长径比为 1.0~15.0, 表面被阳离子表面活性剂 CTAB 包被的一系列金纳米棒, 此时溶液中净电荷为正. 当直链 DNA(1000 bp)加入到金纳米棒溶液中孵育 24 h 以后, 带负电的 DNA 与金纳米棒表面带正电的 CTAB 通过静电引力作用诱导金纳米棒组装成一维、二维有序结构. 此外, 该研究发现金纳米棒的尺寸及 DNA 的浓度均能影响最终的组装结构: 如增加 DNA 的浓度(由 5 μM 增加至 10 μM)有利于构建双

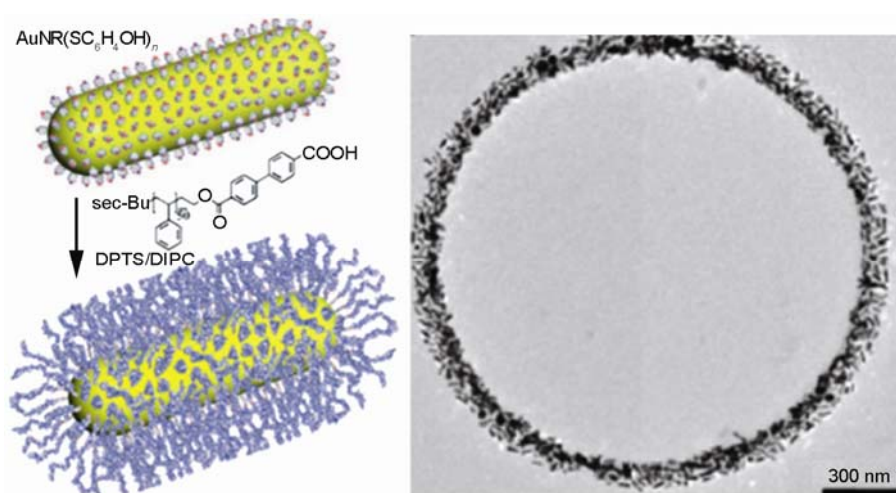


图 1 在氯仿溶液中由水微滴为模板形成的金纳米棒的环状结构的示意图及 TEM 照片^[12]

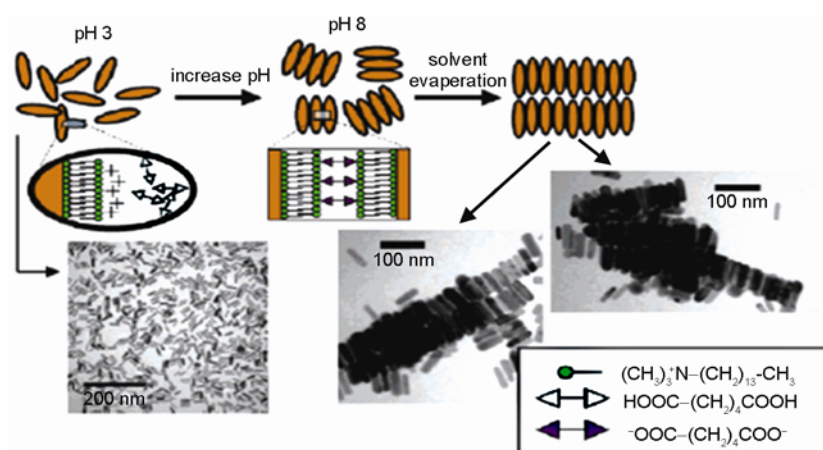


图2 溶液中在己二酸存在下调控 pH 值使得 CTAB 包被的金纳米棒以侧面对侧面方式(side-by-side)组装^[7]

层或多层金纳米棒组装结构; 增加金纳米棒的长径比(由 1.0 增加至 15.0), 金纳米棒由无序、散乱分布逐步形成侧面对侧面的一维组装, 直至二维平行组装结构. Orendorff 等^[7]也通过静电作用实现了金纳米棒的组装: 金纳米棒表面被双层 CTAB 包被, 净电荷为正. 而己二酸分子包含两个羧基官能团, 它的带电性可通过改变溶液 pH 值进行调节. 在金纳米棒溶液中加入己二酸后, 通过调节溶液的 pH 值可以诱导金纳米棒组装. 当 pH 值小于己二酸的 pK_{a1} 值 ($pK_{a1} = 4.5$, $pK_{a2} = 5.5$) 时(如 $pH=3$), 纳米棒散乱分布, 无聚集产生; 当 $pH=8$ 时, 去质子化的己二酸带负电荷, 与带正电荷的金纳米棒通过静电引力作用使金纳米棒形成规则的侧面对侧面(side by side)组装体. 在这个过程中, 己二酸在带正电荷的纳米棒之间起到了一个桥梁的作用(图 2). 除了己二酸可作为桥梁分子, Jain 等^[17]利用柠檬酸分子, Sreepasad 等^[18]用双巯基琥珀酸, Park 等^[19]用 DSCG(chromonic material disodium chromoglycate)作为桥梁分子, 通过电荷的静电作用构建了类似的组装. 此外, Correa-Duarte 等^[20]通过静电引力把带有正电荷 CTAB 稳定的金纳米棒吸附到带有负电荷聚二烯丙基二甲基胺盐酸盐(PDDA)修饰的多壁碳纳米管上, 这样侧面带正电荷的金纳米棒以端部对端部(end to end)的方式排列(图 3). 他们还将不同长径比的金纳米棒组装到碳纳米管上, 并研究金纳米棒在组装前后其光学性质的改变. 这种方法也可以应用于其他米粒子的组装中.

2.2.2 氢键作用诱导组装

自然界中, 氢键的共价结合方式被用于将简单

的分子组装成超分子组装体, 并展现出许多复杂的生物学功能. 在金纳米棒的研究中, 也可以利用分子间氢键作用将金纳米棒组装成有序的组装体.

Thomas 等^[21]将两种双官能团分子: 巯基十一烷酸(11-mercaptoundecanoic acid, MUA)、3-巯基丙酸(3-mercaptopropionic acid, MPA)通过金硫键结合于

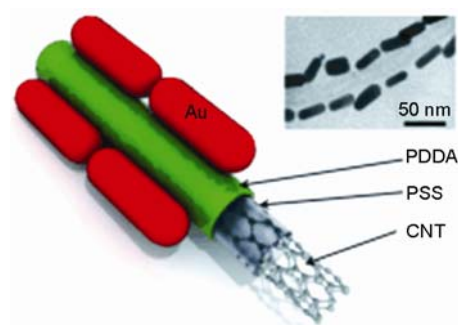


图3 金纳米棒在碳纳米管表面组装示意图^[20]

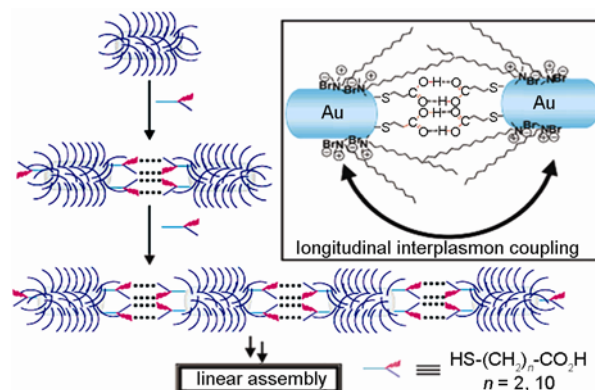


图4 羧酸分子间氢键作用引发金纳米棒线性组装示意图^[21]

金纳米棒端面, 利用两种羧基分子间的氢键作用将金纳米棒组装成为首尾相连(end to end)的线性组装体(图 4).

此外, Hu 等^[22]利用半胱氨酸(Cys)分子作为金纳米棒组装的中间连接分子, 实现了金纳米棒的有序组装(图 5). 半胱氨酸含有三个官能团-氨基、羧基、末端巯基. 由于 CTAB 紧密包被在金纳米棒的侧面, 因此, 半胱氨酸通过金硫键优先结合在金纳米棒的端面. 这样, 相邻纳米棒末端的半胱氨酸通过氨基-羧基之间的氢键相互作用将金纳米棒连接成线性有序结构, 这种纳米级别的可控组装可在将来用于纳米电子学和纳米器件领域中.

最近, Huang 等^[23]根据 Cys 诱导金纳米棒形成线性组装结构时表面等离子体共振的变化, 实现了对 Cys 的快速、超灵敏及选择性检测, 其检测限可达 10 pM, 为 α -氨基酸的选择性检测提供了新的思路.

2.3 生物分子识别作用引发自组装

2.3.1 基于核酸分子的识别作用诱导金纳米棒的自组装

(1) 通过 DNA 分子的杂交, 可以诱导金纳米棒组装体的形成. 根据杂交所需的寡聚核苷酸链的数目, 可将组装分为两链体系和三链体系. 在两链体系中, 先将两条含有互补碱基序列的巯基化寡聚核苷酸分别结合到两个金纳米棒表面, 当两者混合后, 可

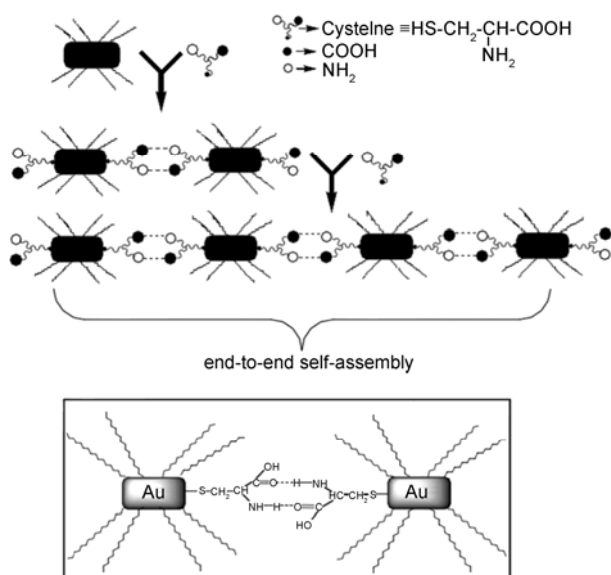


图 5 氢键作用引发金纳米棒组装示意图^[22]

以得到 2D 或 3D 的组装体系; 在三链体系中, 首先将两条非互补的巯基化寡聚核苷酸分别结合到两个金纳米棒表面, 两者混合后并无组装体形成. 当第三条能够分别与这两条链互补配对的寡聚核苷酸链加入后, 可以有效地通过三条 DNA 链的杂交诱导金纳米棒组装形成.

Dujardin 等^[24]构建了金纳米棒与巯基修饰的 DNA 分子共价结合的共轭体. 巯基化的 DNA 通过 Au-S 键替换金纳米棒表面的 CTAB 而连接到金纳米棒表面, 通过金纳米棒表面的 DNA 分子与溶液中互补 DNA 链的碱基互补配对作用, 构建金纳米棒的二维组装体, 通过调节 DNA 链的长度可以调控最终的组装体结构. 此外, 根据组装前后表面等离子共振峰的改变可用于单个碱基错配 DNA 的检测. 但是, 这种组装方法也存在一定的局限: 带负电的 DNA 与带正电的金纳米棒之间的静电引力会引发金纳米棒组装, 因此常常会干扰由 DNA 杂交诱导组装体的形成. 此外, 巯基修饰的寡聚核苷酸链替换 CTAB 包被分子难度较大, 因而会影响金纳米棒表面结合的核苷酸数目, 并最终影响组装的效率.

(2) 最近, 通过适配体的特异性识别诱导金纳米棒组装逐渐成为组装研究的热点. 适配体是一类通过指数富集配体系统进化(SELEX)技术筛选出来的一类 DNA 或 RNA 寡聚核苷酸链. 利用此项技术, 可以从随机的、库容为 10^{15} 左右的寡核苷酸库中筛选到与靶目标物高度结合的序列, 通过数轮的筛选、分离和扩增, 得到研究需要的 DNA 或 RNA, 即核酸适配体(aptamer)^[25]. 适配体容易进行修饰, 与靶分子结合特异性高, 识别能力强, 为化学生物学界和传感领域提供了一种新的高效快速识别的研究平台, 并在许多方面展示了良好的应用前景. Zhen 等^[26]成功的利用 DNA 适配体和蛋白质的特异性识别诱导金纳米棒端部对端部的组装. 首先, 适配体通过金硫键优先结合到金纳米棒的端面, 由于凝血酶蛋白(thrombin)的两个结合位点能与相应的适配体特异性结合, 从而诱导了金纳米棒形成首尾相连的组装体. 在这个过程中, Thrombin 蛋白的浓度及加入方式决定了最终的组装结构(图 6).

(3) 通过生物分子与金属离子的特异性识别作用, 也可以将金纳米棒组装成有序的组装体. Wang 等^[27]研究利用金纳米棒上修饰的聚胸腺嘧啶寡核苷酸序列与溶液中汞离子之间的特异性识别作用, 实

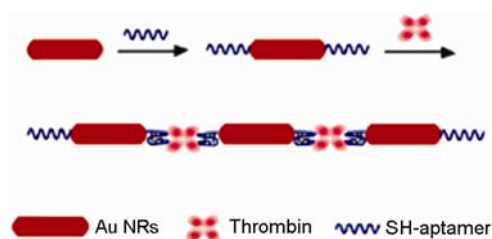


图 6 通过 Aptamer-Thrombin 蛋白特异性识别引发纳米棒自组装示意图^[26]

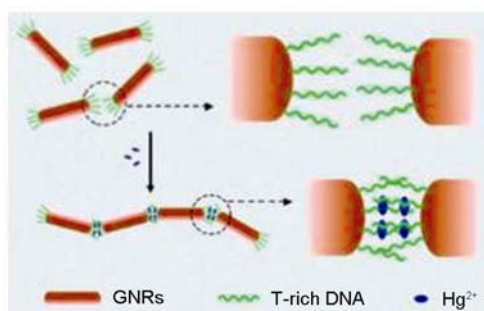


图 7 寡核苷酸-汞离子识别体系引发金纳米棒自组装示意图^[27]

现了金纳米棒首尾相连的组装(图 7). 在这个体系中,除了汞离子以外,其他金属离子如铜离子、镍离子、锌离子等都不能诱导组装的形成,体现了该方法高度的选择性和可控性.此外,这种方法还可用于构建不同形状如金纳米球与金纳米棒的组装体,在今后的纳米器件构建中将具有新的应用前景.

2.3.2 基于抗体和抗原的相互识别作用诱导组装

抗原和抗体之间具有很强的识别能力和高度的选择专一性,因而可用于诱导金纳米棒形成有序的组装体. Wang 等^[28]利用微囊藻毒素(MC-LR)与微囊藻毒素抗体(ABs)的特异性识别作用有效地构建了金纳米棒侧面对侧面以及首尾相接的组装体结构.他们用静电吸引、共价连接的方式将微囊藻毒素抗体(ABs)分别结合到金纳米棒的侧面和端面,另一组金纳米棒的侧面和端面用同样的方式吸附 MC-LR 的结构类似物 MC-LR OVA antigen. 通过 ABs 与 MC-LR OVA antigen 的特异性相互识别引发金纳米棒侧面对侧面或者是首尾相接的组装. 这种组装的产率较高,因而根据金纳米棒的组装和去组装还可以有效的对微囊藻毒素(MC-LR)进行检测,其最低检测限达到 5 pg/mL. 在此研究中,微囊藻毒素抗体(ABs)首先

通过静电作用结合到金纳米棒的侧面,然后通过抗原抗体的识别最终诱导组装形成,因此静电作用对该组装体的形成起了协同作用. Wang 等^[29]在金纳米棒表面包被一层聚苯乙烯磺酸钠聚合物,通过 EDC/NHS 的催化作用,将羊抗人 IgG 共价连接于金纳米棒的表面,在溶液中加入人 IgG 时,即可通过羊抗人 IgG-人 IgG 的抗原抗体识别作用,诱导金纳米棒的组装. 通过组装前后金纳米棒局部表面等离子共振峰的变化,还可以实现对人 IgG 的检测,其灵敏度高达 60 ng/mL. 这种检测方法为实现高灵敏的免疫检测提供了新思路(图 8). Chang 等^[30]也利用抗原和抗体之间的特异性识别作用实现了金纳米棒的线性组装. 他们把双官能团分子硫辛酸通过金硫键固定到金纳米棒的端部,使端部带有羧基功能团;然后通过共价键把带有氨基的抗鼠 IgG 修饰在金纳米棒端部. 这样,抗鼠 IgG 修饰的金纳米棒通过抗鼠 IgG 和鼠 IgG 生物识别可以形成金纳米棒的线性组装,通过精细的实验条件调控(如控制鼠 IgG 的加入量),金纳米棒可以组装成棒链. 最近,本课题组^[31]也利用抗原和抗体之间的特异性识别作用实现了金纳米棒的可控组装,通过控制双官能团分子 COOH-PEG-SH 的浓度及用量使之固定到金纳米棒的端部或侧面,使端部或侧面带有羧基功能团,然后利用 EDC/NHS 化学通过共价键把带有氨基的 hIgG 及 anti-hIgG 分别固定在两组金纳米棒端部或侧面,构建 hIgG 修饰的金纳米棒以及 anti-hIgG 修饰的金纳米棒. 通过抗原抗体特异性识别作用实现金纳米棒侧面对侧面及头尾相接的组装.

2.3.3 基于链霉亲和素蛋白与生物素相互识别作用引发组装

Murphy 等^[32, 33]利用链霉亲和素蛋白与生物素的

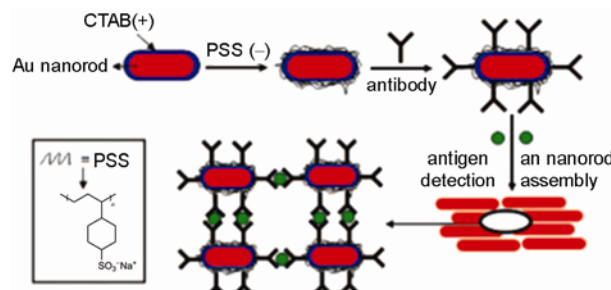


图 8 通过抗体-抗原识别诱导金纳米棒自组装检测人 IgG 示意图^[29]

特异性识别作用, 构建了金纳米棒 1D、2D 和 3D 的组装. 利用生物素优先结合到金纳米棒的末端, 链霉亲和素蛋白的加入诱导金纳米棒形成首尾相连的组装体. 此外, 他们还研究了 3D 结构组装体的形成方法, 用带有负电荷的聚乙烯酸(PAA)分子包被整个金纳米棒表面, 生物素通过共价键固定于 PAA 的羧基上, 链霉亲和素蛋白的加入诱导纳米棒形成 3D 结构的组装体. 我们^[34]也将羧基化 PEG 分子修饰在金纳米棒的末端, 利用 EDC/NHS 的化学作用, 将生物素连接在金纳米棒的末端, 然后加入链霉亲和素蛋白诱导实现了金纳米棒首尾相接的组装.

值得注意的是, 金纳米棒的组装过程, 除了主要考虑上述表面张力、化学作用力驱动以及生物分子识别诱导作用以外, 还需要考虑金纳米棒的尺寸、形貌、均匀性或一致性等对组装结构的影响. 此外, 有时候还需要综合考虑上述各种相关因素的协同作用, 有些结构也可能是多种作用力共同作用(或者作用过程)的结果.

3 展望

具有独特可调光学性质的金纳米棒在信息传

感、生物医学领域等领域有着广泛而重要的应用前景. 金纳米棒通过自组装, 可以得到具有一维、二维、三维有序结构的组装体, 使其在光电子器件、生物分子检测、医学成像等方面有着重要的应用价值, 金纳米棒组装体的结构及功能均是纳米科学研究的热点.

目前, 关于金纳米棒的自组装研究已经取得了巨大的研究进展, 然而, 还有一些问题值得我们进一步探索: 首先, 虽然研究者们已经建立了各种方法来构建金纳米棒的组装体, 但是, 还需要进一步研究并揭示金纳米棒自组装形成的过程和机理. 第二, 通过化学修饰, 利用修饰分子之间的相互作用是实现金纳米棒自组装的重要途径之一, 那么, 如何设计和选择用来修饰纳米棒颗粒的分子使组装的产物具有特定结构及功能? 第三, 将金纳米棒的组装体应用于生物医学领域时, 如何保证材料的生物相容性, 以及在生理环境下长时间的保持组装结构和功能的稳定性?

近年来, 金纳米棒的组装技术已经取得了长足的发展, 然而要想获得具有特殊性能和用途的纳米材料并应用于生物医学的实际应用, 使其更好地为人类服务, 还任重而道远.

致谢 本工作得到国家自然科学基金重大研究计划重点支持项目(90923042), 高等学校博士学科点专项科研基金资助课题(20100121120038, 20101106110042), 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2010121023)和福建省自然科学基金面上资助项目(2010J01046)的资助, 特此一并致谢.

参考文献

- 1 Rex M, Hernandez FE, Campiglia AD. Pushing the limits of mercury sensors with gold nanorods. *Anal Chem*, 2006, 78: 445–451
- 2 Oldenburg AL, Hansen MN, Zweifel DA, Wei A, Boppart SA. Plasmon-resonant gold nanorods as low backscattering albedo contrast agents for optical coherence tomography. *Opt Express*, 2006, 14: 6724–6738
- 3 Durr NJ, Larson T, Smith DK, Korgel BA, Sokolov K, Ben-Yakar B. Two-photon luminescence imaging of cancer cells using molecularly targeted gold nanorods. *Nano Lett*, 2007, 7: 941–945
- 4 Jain PK, El-Sayed IH, El-Sayed MA. Au nanoparticles target cancer. *Nano Today*, 2007, 2: 18–29
- 5 Huang XH, El-Sayed IH, Qian W, El-Sayed MA. Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 2115–2120
- 6 Salem AK, Searson PC, Leong KW. Multifunctional nanorods for gene delivery. *Nature Mater*, 2003, 2: 668–671
- 7 Orendorff CJ, Hankins PL, Murphy CJ. pH-Triggered assembly of gold nanorods. *Langmuir*, 2005, 21: 2022–2026
- 8 Kim F, Kwan S, Akana J, Yang P. Langmuir-Blodgett nanorod assembly. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 4360–4361
- 9 刘欢, 翟锦, 江雷. 纳米材料的自组装研究进展. *无机化学学报*, 2006, 22: 585–597
- 10 Nikoobakht B, Wang ZL, El-Sayed MA. Self-assembly of gold nanorods. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 8635–8640
- 11 Xu ZC, Shen CM, Xiao CW, Yang TZ, Chen ST, Li HL, Gao HJ. Fabrication of gold nanorod self-assemblies from rod and sphere mixtures via shape self-selective behavior. *Chem Phys Lett*, 2006, 432: 222–225

- 12 Khanal BP, Zubarev ER. Rings of nanorods. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 2195–2198
- 13 Nie Z, Fava D, Rubinstein M, Kumacheva E. "Supramolecular" assembly of gold nanorods end-terminated with polymer "pom-poms": Effect of pom-pom structure on the association modes. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 3683–3689
- 14 Nakashima H, Furukawa K, Kashimura Y, Torimitsu K. Self-assembly of gold nanorods induced by intermolecular interactions of surface-anchored lipids. *Langmuir*, 2008, 24: 5654–5658
- 15 Huang XH, Neretina S, El-Sayed MA. Gold nanorods: From synthesis and properties to biological and Biomedical applications. *Adv Mater*, 2009, 21: 4880–4910
- 16 Pan B, Cui D, Ozkan C, Xu P, Huang T, Li Q, Chen H, Liu FT, Gao F, He R. DNA-templated ordered array of gold nanorods in one and two dimensions. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 12572–12576
- 17 Jain PK, Eustis S, El-Sayed MA. Plasmon coupling in nanorod assemblies: Optical absorption, discrete dipole approximation simulation, and exciton-coupling model. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 18243–18253
- 18 Sreepasad TS, Samal AK, Pradeep T. One-, two, three-dimensional superstructures of gold nanorods induced by dimercaptosuccinic acid. *Langmuir*, 2008, 24: 4589–4599
- 19 Park HS, Agarwal A, Kotov NA, Lavrentovich OD. Controllable side-by-side and end-to-end assembly of Au nanorods by lyotropic chromonic materials. *Langmuir*, 2008, 24: 13833–13837
- 20 Correa-Duarte MA, Pérez-Juste J, Sánchez-Iglesias A, Giersig M, Liz-Marzán LM, Aligning Au nanorods by using carbon nanotubes as templates. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 4375–4378
- 21 Thomas K G, Barazzouk S, Ipe BI, Joseph STS, Kamat PV. Uniaxial plasmon coupling through longitudinal self-assembly of gold nanorods. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 13066–13068
- 22 Hu X, Cheng W, Wang T, Wang ER, Dong SJ. Well-ordered end-to-end linkage of gold nanorods. *Nanotechnology*, 2005, 16: 2164–2169
- 23 Huang HW, Liu XY, Hu T, Chu PK. Ultra-sensitive detection of cysteine by gold nanorod assembly. *Biosens Bioelectron*, 2010, 25: 2078–2083
- 24 Dujardin E, Mann S, Hsin LB, Wang CRC, Mann S. DNA-driven self-assembly of gold nanorods. *Chem Commun*, 2001, 14: 1264–1265
- 25 康燕. 基于核酸适配体的生物传感器的研究. 湖南大学硕士论文, 2008
- 26 Zhen SJ, Huang CZ, Wang J, Li YF. End-to-end assembly of gold nanorods on the basis of aptamer-protein recognition. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 21543–21547
- 27 Wang Y, Li YF, Wang J, Sang Y, Huang CZ. End-to-end assembly of gold nanorods by means of oligonucleotide-mercury(II) molecular recognition. *Chem Commun*, 2010, 46: 1332–1334
- 28 Wang LB, Zhu YY, Xu LG, Chen W, Kuang H, Liu LQ, Agarwal A, Xu CL, Kotov NA. Side-by-side and end-to-end gold nanorod assemblies for environmental toxin sensing. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 5472–5475
- 29 Wang CG, Chen Y, Wang TT, Ma ZF, Su ZG. Biorecognition-driven self-assembly of gold nanorods: A rapid and sensitive approach toward antibody sensing. *Chem Mater*, 2007, 19: 5809–5811
- 30 Chang JY, Wu H, Chen H, Ling YC, Tan WH. Oriented assembly of Au nanorods using biorecognition system. *Chem Commun*, 2005, 8: 1092–1094
- 31 Wang Y, Zhou X, Zhong LB, Shi YF, Huang YC, Wu SC, Zhang QQ. Controllable assembly of Au nanorods through recognition of h-IgG and anti-h-IgG Fab. *Adv Mater Res*, 2011, 194-196: 416–420
- 32 Caswell KK, Wilson JN, Bunz UHF, Murphy CJ. Preferential end-to-end assembly of gold nanorods by biotin-streptavidin connectors. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 13914–13915
- 33 Gole A, Murphy CJ. Biotin-streptavidin induced aggregation of gold nanorods: tuning rod-rod orientation. *Langmuir*, 2005, 21: 10756–10762
- 34 Zhang QQ, Zhou X, Wang Y, Zhong LB. Controlled end-to-end assembly of gold nanorods via biotin-streptavidin recognition. International Conference on Biofabrication, Philadelphia, Pennsylvania, USA, 2010, October 4-6

Progress on self-assembly of gold nanorods

ZHOU Xi¹, WANG Yan^{1,2}, ZHONG LuBin¹, SHI YanFeng¹ & ZHANG QiQing^{1,2}

1 Research Center of Biomedical Engineering, Department of Biomaterials, College of Materials, Research Center of Biomedical Engineering Technology of Xiamen City, The Key Laboratory of Biomedical Engineering of Fujian Province, Xiamen University, Xiamen 361005, China

2 Institute of Biomedical Engineering, Chinese Academy of Medical Science and Peking Union Medical College, The Key Laboratory of Biomedical Material of Tianjin, Tianjin 300192, China

Abstract: Gold nanorods exhibit distinctive optical and electrical properties. They can be self-assembled into one-, two-, and three-dimensional superstructures with collective properties from the individual particles and the interparticle coupling. These ordered structures show paramount importance in applications in nanomaterials science and biomedical fields. This paper makes a review of the latest research progress in the assembly of gold nanorods based on various forces that drive self-assembly of gold nanorods. Assembly approaches include surface tension induced self-assembly, chemical driving assembly and bimolecular recognition induced assembly of gold nanorods.

Keywords: gold nanorods, self-assembly, biomedical fields