

## DNA 银纳米线的制备及其拉曼光谱

班戈, 董瑞新\*, 李珂, 韩洪文, 张霞, 李书锋

聊城大学物理科学与信息工程学院, 山东 聊城 252059

**摘要** 根据 DNA 分子的静电自组装性质, 利用加热和紫外照射相结合的方法制备出大小均匀, 粒径约为 7.8 nm 的呈正电性的银纳米颗粒。在预先梳直的小牛胸腺 DNA 模板上合成了长约 2  $\mu\text{m}$ 、直径约 30 nm、银颗粒较均匀分布的银纳米线。拉曼光谱表明: 银颗粒主要结合在 DNA 主链上, 同时脱氧核糖和碱基的振动峰也受到影响。磷酸根骨架的伸缩振动峰 782 和 1 098  $\text{cm}^{-1}$  的强度明显减少, 且谱线 782 移动到 791  $\text{cm}^{-1}$ 。脱氧核糖 C—O 的伸缩特征峰 1 011 和 1 050  $\text{cm}^{-1}$  分别移动到 1 030 和 1 064  $\text{cm}^{-1}$ 。碱基的特征峰 1 372, 1 334, 1 304 和 728  $\text{cm}^{-1}$  分别移动到 1 368, 1 320, 1 294 和 731  $\text{cm}^{-1}$ 。

**关键词** 银纳米颗粒; DNA; 银纳米线; 拉曼光谱

**中图分类号**: O433 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)02-0402-04

### 引言

目前, 金属纳米线以它独特的光学和电学性质以及在纳米电子线路中的应用潜力受到越来越多的关注。由于银具有良好的可塑性和延展性, 是电和热的良导体, 而 DNA 具有独特的结构和自组装特性, 从而使以 DNA 为模板制作量子导电器件成为可能<sup>[1-3]</sup>。Braun<sup>[4]</sup> 等将  $\text{Ag}^+$  和 DNA 链上的  $\text{Na}^+$  进行离子交换, 把银离子组装到 DNA 链上, 在两个相距 12~16  $\mu\text{m}$  的金电极之间合成了直径约 100 nm, 长度达 12  $\mu\text{m}$  的银纳米线, 开辟了以 DNA 为模板、利用电化学方法制作银纳米线的新思路。但 Thurman 等<sup>[5]</sup> 的研究指出, 银离子可以凝固核酸, 导致 DNA 分子产生交联, 或者催化形成自由基, 导致 DNA 分子上的化学键断裂, 且电化学实验成本较高。为了不损伤 DNA 的结构, Wei 等<sup>[6]</sup> 在 CTAB 环境下利用硼氢化钠还原硝酸银制备出带正电的纳米银颗粒, 使其吸附在预先梳直的 -DNA 模板上, 形成了 40 nm 左右的 DNA 银纳米线。但是, 一方面硝酸银溶液在形状诱导剂 CTAB 环境下很容易形成直径不均匀的纳米棒, 导致无法区分是 DNA 为模板合成的银纳米线还是 CTAB 诱导的银纳米棒<sup>[7]</sup>; 另一方面 DNA 与银纳米颗粒的结合机制还存在争议。而拉曼光谱技术在测量生物大分子时, 具有需要样品量小、结构信息量大、测量速度快、操作方便、对样品无损伤、可以从分子水平实时监测分子之间的相互作用等优点, 近年

来越来越受到研究者的重视<sup>[8]</sup>。本实验以小牛胸腺 DNA 为模板, 利用柠檬酸三钠还原银盐的方法制备纳米银颗粒, 合成了直径较小(约 30 nm)的银纳米线, 通过拉曼光谱揭示了 DNA 和纳米银颗粒的相互作用机制。

### 1 材料及仪器

实验采用的硝酸银、柠檬酸三钠均为分析纯, 小牛胸腺 DNA 纤维购自美国 sigma 公司。整个实验过程均用超纯水。

实验仪器为上海爱建纳米科技发展有限公司的 AJ-型原子力显微镜(AFM); 拉曼光谱测定在英国 Renishaw 公司的 2000 型共聚焦显微拉曼光谱仪上进行, 仪器的分辨率为 2  $\text{cm}^{-1}$ , 波长为 782 nm、功率为 25 mW 的半导体激光器为激发光源。

### 2 纳米银颗粒的制备及 AFM 图像分析

用柠檬酸三钠还原硝酸银, 将 200 mL 浓度为 0.02% 的硝酸银溶液用微波炉加热至充分沸腾, 然后逐滴注入 2 mL 浓度为 1% 的柠檬酸三钠, 充分搅拌后置入 Spectronics 公司的波长为 365 nm 和 0.75AMP 的紫外灯下照射。

分别取紫外照射 80, 140 和 200 min 的银纳米颗粒溶胶(分别称为银胶 1, 2, 3)各 20  $\mu\text{L}$  滴在新剥离的云母片上。原子力显微镜的轻敲模式测量结果表明: 三种银胶的纳米银颗

收稿日期: 2007-08-10, 修订日期: 2007-11-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(60571062)和山东省自然科学基金项目(Y2004G09)资助

作者简介: 班戈, 女, 1983年生, 聊城大学物理科学与信息工程学院硕士研究生 e-mail: bange119@126.com

\*通讯联系人 e-mail: dongruixin@lcu.edu.cn

粒的平均直径分别为 7.8, 33.2 和 89.4 nm。银胶 1 的纳米银颗粒的 AFM 图像(图 1)显示出银颗粒几乎呈单层分布、大小均匀、且都为球状。但 2 号和 3 号银胶的颗粒却明显偏大。而照射时间小于 60 min 的溶液很难形成纳米颗粒。在组装 DNA 银纳米线时发现,经 60~80 min 照射的银纳米颗粒溶胶最合适。该方法制备的银颗粒大小和形状比传统的方法<sup>[9]</sup>均匀、省时。

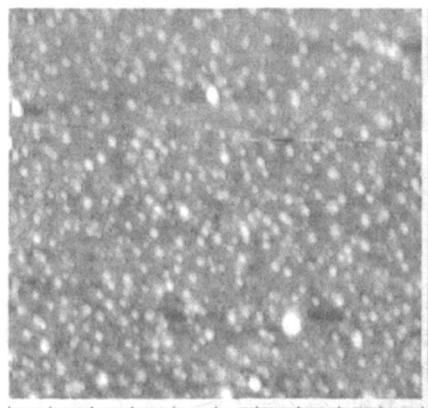


Fig 1 AFM image(2 000 nm × 2 000 nm) of silver nanograins after UV irradiation for 80 minutes

### 3 DNA 银纳米线的合成

小牛胸腺 DNA 纤维用超纯水配制成浓度为 2 ng · μL<sup>-1</sup> 的 DNA 溶液,首先采用动态分子梳方法<sup>[10]</sup>把 DNA 拉直在新剥离的云母片上,然后将其盖在 1 号银胶上。在 AFM 的轻敲模式下观察 DNA 模板和纳米银线的形貌。

DNA 模板的形貌如图 2(a)所示,由于探针针尖的展宽作用,DNA 的直径大于其理论值 2 nm。DNA 银纳米线的形貌如图 2(b)所示,银纳米线长约 2 μm,直径约 30 nm。纳米银颗粒并非有规律的排列在梳直的 DNA 分子上,颗粒之间存在空隙。原因之一是 APS 处理过的云母表面带有微弱的正电荷,将 DNA 模板覆盖在银胶液滴上时,在接触面上银纳米颗粒受到斥力向远离模板的方向移动;其次 DNA 并非逐点与 APS 处理的云母片吸附,未吸附的部分因带有负电荷就会吸引带正电的纳米银颗粒,结果是当银粒子受到云母表面的斥力小于或等于 DNA 吸引力时,纳米银颗粒才会稳定的停留在 DNA 模板上。用 2 号和 3 号银胶未得到银纳米线,表明 DNA 模板对银纳米颗粒的大小以及溶胶浓度均具有选择性。

### 4 银纳米颗粒与 DNA 相互作用的拉曼光谱

取 1 号银胶与 30 ng · μL<sup>-1</sup> 的 DNA 溶液按 1 : 100 的比例混合,取 10 μL 混合液,测量其拉曼光谱如图 3 所示,谱线的指认<sup>[11-13]</sup>如表 1。

从图 3 可以看出,DNA 中 PO<sub>2</sub> 的对称伸缩振动峰 1 099 和 782 cm<sup>-1</sup> 的强度明显降低,且 782 cm<sup>-1</sup> 向高波数移动了 9

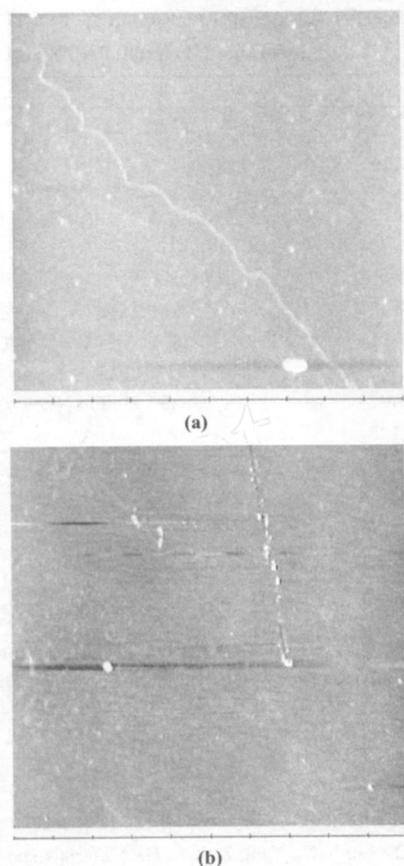


Fig. 2 (a) AFM image (1 500 nm × 1 500 nm) of DNA template; (b) AFM image (4 000 nm × 4 000 nm) of DNA line absorbed silver nanograins

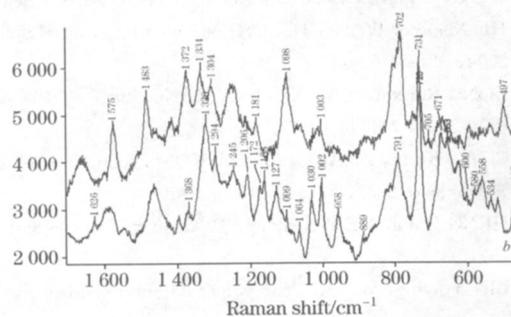


Fig. 3 Raman spectra of DNA

a: Calf thymus DNA fiber;  
b: DNA assembled silver nanoparticles

cm<sup>-1</sup>,说明带正电的银纳米颗粒与 PO<sub>2</sub> 结合在一起。脱氧核糖 C—O 的伸缩特征峰 1 011 和 1 050 cm<sup>-1</sup> 分别移动到 1 030 和 1 064 cm<sup>-1</sup>。碱基的特征峰 1 372, 1 334, 1 304 和 728 cm<sup>-1</sup> 分别移动到 1 368, 1 320, 1 294 和 731 cm<sup>-1</sup>; 且谱线 731 cm<sup>-1</sup> 相对 O—P—O 二酯对称伸缩振动峰 791 cm<sup>-1</sup> 的强度明显增大。从 DNA 的结构<sup>[14]</sup> 来看,银纳米颗粒在液体环境下与 DNA 结合后,银颗粒将会对大沟处的碱基和核糖产生挤压作用,从而改变了碱基的特征振动。

**Table 1 Assignment of Raman spectra of calf-thymus-DNA ( A1) and calf-thymus-DNA interacting with silver nanograins UV irradiated for 80 minutes ( A2)**

A1	振动模式初步指认	A2	振动模式初步指认
1 575	G, A	1 582	G, A
1 483	G, A	1 467	G, A
1 372	T, A, G	1 368	T, A, G
1 334	A	1 320	A
1 304	A	1 294	A
1 098	O—P=O 对称伸缩	1 099	O—P=O 对称伸缩
1 050	脱氧核糖 C—O 伸缩	1 064	脱氧核糖 C—O 伸缩
1 011	脱氧核糖 C—O 伸缩	1 030	脱氧核糖 C—O 伸缩
1 003	脱氧核糖	1 002	脱氧核糖
782	O—P—O 对称伸缩	791	O—P—O 对称伸缩
728	A	731	A

说明 A:腺嘌呤; T:胸腺嘧啶; G:鸟嘌呤

## 5 结 论

本实验利用加热和紫外照射相结合的方法制备了银纳米颗粒,根据 DNA 的静电自组装性质合成了长约 2 μm,直径

约 30 nm 的均匀 DNA 纳米银线。拉曼光谱研究表明:银纳米颗粒结合在 DNA 磷酸骨架上,并对糖环和大沟处的碱基产生挤压作用,从而影响糖环和碱基的特征振动。这种以 DNA 为模板制作纳米银线的方法简单、高效,将会在微电子领域得到广泛应用。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Griffin F, Ongaro A, Fitzmaurice D. The Analyst, 2004, 129: 1171.
- [ 2 ] Cui S Q, Liu Y C, Yang Z S, et al. Materials and Design, 2007, 28: 722.
- [ 3 ] YANG Tao, WEI Gang, NIU Li, et al (杨涛,魏刚,牛利,等). Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报), 2006, 27(6): 1126.
- [ 4 ] Braun E, Eichen Y, Sivan U. Nature, 1998, 391: 775.
- [ 5 ] Thurman R B, Gerba C P. Crit. Rev. Environ. Control, 1989, 18: 295.
- [ 6 ] Wei G, Wang L, Zhou H L, et al. Applied Surface Science, 2006, 252: 1189.
- [ 7 ] HU Xiao-ge, WANG Tie, CHENG Wei-long, et al (胡晓歌,王铁,程文龙,等). Chinese Journal of Analytical Chemistry (分析化学), 2004, 32(9): 1240.
- [ 8 ] DONG Rui-xin, YAN Xun-ling, JIANG Shan, et al (董瑞新,闫循领,江山,等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2004, 24(11): 1367.
- [ 9 ] CHAO Ke-fu, ZHANG Your-lin, KONG Xiang-gui, et al (朝克夫,张友林,孔祥贵,等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2007, 27(9): 1757.
- [ 10 ] HENG Hang, KE Wei-zhong, JI Kang (衡航,柯惟中,籍康). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2007, 27(5): 932.
- [ 11 ] LIU Yu-ying, WANG Peng-ye, DOU Shuo-xing (刘玉颖,王鹏业,窦硕星). Progress in Natural Science (自然科学进展), 2007, 17(4): 421.
- [ 12 ] DONG Rui-xin, YAN Xun-ling, WU Jing, et al (董瑞新,闫循领,吴憬,等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2004, 24(9): 1075.
- [ 13 ] Dong R X, Yan X L, Pang X F, et al. Spectrochimica Acta Part A, 2004, 60: 557.
- [ 14 ] ZHU Yu-xian, LI Yi (朱玉贤,李毅). Modern Molecular Biology (现代分子生物学). Beijing: Higher Education Press (北京:高等教育出版社), 1997. 28.

## Preparation of DNA Silver Nanowire and Its Raman Spectra

BAN Ge, DONG Rui-xin<sup>\*</sup>, LI Ke, HAN Hong-wen, ZHANG Xia, LI Shu-feng

School of Physical Science and Information Technology, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China

**Abstract** Silver nanoparticles were synthesized by the method of combining heating with UV irradiation. In the authors' work, the shape and size of nanograins which carry positive electrical charges are uniform and their average diameter is 7.8 nm. Based on the electrostatic self-assembly characteristics of DNA, silver nanoparticles were equally assembled on predefined aligned calf thymus DNA to form DNA silver nanowires. The diameter of the wires is about 30 nm and the length is 2  $\mu\text{m}$ . The Raman spectra indicate that the silver nanoparticles mainly attach to the backbone chain of DNA and affect the vibration properties of deoxyribose and base. The intensity of the peaks at 782 and 1 098  $\text{cm}^{-1}$  assigned to stretch vibration of phosphoric skeleton decreases sharply and the band at 782  $\text{cm}^{-1}$  shifts to 791  $\text{cm}^{-1}$ . The bands of deoxyribose C—O stretch vibration at 1 011 and 1 050  $\text{cm}^{-1}$  shift to 1 030 and 1 064  $\text{cm}^{-1}$  respectively. The characteristic peaks of bases at 1 372, 1 334, 1 304 and 728  $\text{cm}^{-1}$  shift to 1 368, 1 320, 1 294 and 731  $\text{cm}^{-1}$ , respectively.

**Keywords** Silver nanoparticles; DNA; Silver nanowires; Raman spectra

(Received Aug. 10, 2007; accepted Nov. 16, 2007)

\* Corresponding author