

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

DNA/CdS 纳米粒子复合体系的光谱和光电化学性质

陈巧琳 周剑章* 梁金玲 林玲玲 林仲华

(厦门大学化学化工学院化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 在水溶液中以 DNA 作为模板和稳定剂, 构筑了 DNA 与 CdS 纳米粒子复合体系(DNA/CdS NPC), 研究 DNA 的含量, 单双链等对复合体系光电响应的影响, 并综合 TEM, UV-Vis, IR 和荧光光谱等对其形貌和光谱性质进行表征. 结果表明, CdS 纳米粒子(CdS NPs)与 DNA 链之间主要通过静电作用结合; DNA 模板对 CdS NPs 的禁带宽度没有影响; 以 DNA 模板合成的 CdS NPs 具有较高的表面态密度, 其对 CdS NPs 的荧光有增强作用, 而对光电流响应有抑制作用, 并且 DNA 在复合体系中的含量影响荧光增强和光电流减弱的程度. 该复合体系在荧光标记检测和 DNA 的定量分析方面可能具有应用前景.

关键词: DNA/CdS 纳米粒子复合体系; 光电化学性质; 光谱性质

中图分类号: O646

Spectroscopic and Photoelectrochemical Properties of DNA/CdS Nanoparticle Composites

CHEN Qiao-Lin ZHOU Jian-Zhang* LIANG Jin-Ling LIN Ling-Ling LIN Zhong-Hua

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: DNA/CdS nanoparticle composites (DNA/CdS NPC) containing single or double strands and different concentrations of DNA were constructed in aqueous solutions. The effect of DNA on the photoelectrochemical properties of DNA/CdS NPC was investigated and the spectroscopic properties of DNA/CdS NPC were characterized by TEM, UV-Vis, IR, and fluorescent spectrometry. The results showed that CdS nanoparticles (CdS NPs) were combined with DNA strands through the electrostatic interaction; DNA templates did not affect the band gap of CdS NPs; DNA-templated CdS NPs had a higher density of surface states than that stabilized by $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, which enhanced the photoluminescence (PL) intensity whereas restrained the photocurrent response of CdS NPs. Besides, there was certain dependency of both the increase of PL intensity and the decrease of photocurrent response on DNA concentrations in DNA/CdS NPC. The composites were hopeful for applications in both fluorescent tagged detections and quantitative analysis of DNA.

Key Words: DNA/CdS nanoparticle composites; Photoelectrochemical property; Spectroscopic property

DNA 和半导体纳米粒子通过合适整合而构筑的具有协同功能和性质的生物纳米系统——DNA/半导体纳米粒子复合体系, 近年来逐渐成为研究的热点, 其在纳米电子器件和生物传感器的研发, 以及在生物学研究和医学诊断上, 均具有重要意义. 关于

DNA/半导体纳米粒子复合体系的研究主要包括两大方面: 其一是从 DNA 分子的刚性结构出发, 以 DNA 作为模板构筑半导体纳米粒子链或纳米线^[1-9], 主要作为纳米电子器件的材料; 或是从碱基互补配对的性质出发, 构建图形化二维或三维网络模板, 以

Received: December 28, 2007; Revised: February 21, 2008; Published on Web: March 17, 2008.

* Corresponding author. Email: jzzhou@xmu.edu.cn; Tel: +86592-2189663.

国家自然科学基金(20433040, 20423002)资助项目

构筑半导体纳米集成器件,其中一种典型的结构是 Willner 小组构筑的网络结构(cross-linked structure)^[9]. 其二是利用半导体纳米粒子作为标记物,通过电化学和光电化学手段实现对 DNA 定量和杂交的检测^[7-10].

对复合体系中 DNA 与半导体纳米结构界面相互作用的探索和研究,如 DNA 对纳米粒子的电子态的影响,复合结构的界面电荷转移机理等,将为该系统的分析和应用提供重要的基础^[11]. Coffey 等^[12]探讨了核苷酸稳定剂对 CdS 量子团簇的结构和光谱性质的影响; Jin 等^[3]研究了 DNA 模板上 CdS 粒子的结合位点.但二者之间相互作用的本质和细节尚需更进一步的研究和认识.光电化学检测方法在 DNA 领域的运用尚处于起步阶段,而利用该方法对 DNA/半导体纳米粒子体系中相互作用的研究还未见报道.本文构筑了 DNA/CdS 纳米粒子复合体系(DNA/CdS NPC),采用光谱和光电化学方法,研究 DNA 与半导体纳米粒子之间的相互作用,以及相互作用对半导体纳米粒子的电子结构的影响.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

小牛胸腺 DNA(ds ctDNA)购自 Sigma 公司($OD_{260}/OD_{280}>1.8$,链长2000-10000 bp),溶于Tris缓冲溶液中($10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Tris + $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl, pH=7.0),储备液浓度 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.单链ctDNA(ss ctDNA)由 ds ctDNA 热处理解链后制得.实验所用水溶液均用超纯水配制.

TEM 采用 Tecnai F30 场发射透射电镜(Philips-FEI);紫外-可见吸收光谱采用岛津 UV-2100 紫外-可见分光光度计;红外吸收光谱采用 380 傅立叶红外光谱仪(Nicolet);荧光光谱在 F-4500 型荧光光谱仪(Hitachi)上测得.光电实验采用自行研制的光电测试联用系统,具体由 150 W 氙灯(Zolix)光源,光斩波器(EG&G, PAR, 194A),单色仪(ARC, SpectroPro-275),恒电位仪(EG&G, PAR, 273),锁相放大器(EG&G, PAR, 5206),计算机控制系统等构成.电极的入射光强为 $18\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$,光斑大小 0.1 cm^2 ,测量光电流-电位曲线和光电流谱.

1.2 实验方法

空白 CdS 纳米溶胶(CdS NPs)的制备采用溶胶-凝胶法^[13]:搅拌下将 $0.5\text{ mL } 0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2S 溶液逐滴加入含 $0.5\text{ mL } 0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CdCl_2 和 $0.05\text{ mL } 0.1$

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 焦磷酸钠($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)的 9.5 mL Tris 缓冲溶液中, CdS NPs 最终浓度为 $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; DNA/CdS NPC 体系的制备方法是先将一定量的 DNA 储备液加入上述含等量 Cd^{2+} 的缓冲溶液中,充分反应后再加入等量 Na_2S ,在 DNA 链上形成 CdS 纳米粒子,体系中 DNA 的含量以最初合成的复合溶胶中 DNA 的浓度表示;由于当 DNA 浓度在 $0-20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围时,仅仅用 DNA 作模板及稳定剂不能形成稳定的溶胶,为方便比较,每个样品均加入了与上述空白 CdS 溶胶等浓度的 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$,当 DNA 浓度达到 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 及以上时,则无需额外加入稳定剂.

所得溶胶直接用于 TEM 表征,以及紫外-可见吸收光谱和荧光光谱测试.溶胶经过浓缩及除盐后用于红外吸收光谱测试.光电化学实验中,将空白 CdS NPs 溶胶和 DNA/CdS NPC 溶胶均浓缩后转移于 ITO 导电玻璃(经亲水预处理)上制成研究电极,每片电极上 CdS NPs 的量为 $1\text{ }\mu\text{mol}$,电解池采用三电极体系,对电极为铂丝电极,参比电极为 SCE,电解液用 PBS 缓冲溶液(pH=7.0).

2 结果与讨论

TEM 形貌图(图1)显示 CdS 粒子在单双链 DNA 上均形成相对有序的排列,显示出“珠链”构型,且 CdS 粒子之间相挨得比较紧密.双链 DNA 与单链 DNA 上的 CdS 粒径均在 $30-40\text{ nm}$ 之间,大小较为接近,粒径分布也较均匀.

图 2 为 DNA/CdS NPC 复合体系与空白 CdS NPs 体系的 UV-Vis 光谱.对于两种不同 DNA 的复合体系:(1)空白 CdS NPs 与 DNA/CdS NPC 中 CdS 纳米粒子在 $350-500\text{ nm}$ 区间的吸收曲线几乎重叠,且当复合溶胶中 DNA 的含量变化时, CdS 的主吸收带启动波长也未发生变化,吸收光谱中 260 nm 附近的吸收包含 DNA 链上碱基苯环结构的特征吸

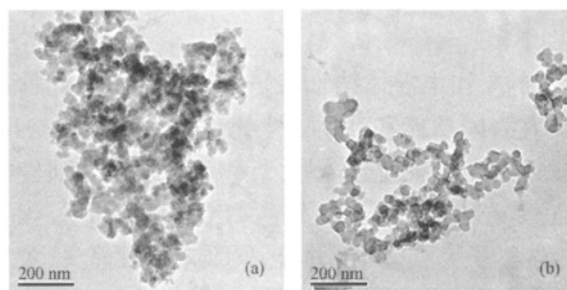


图 1 DNA/CdS NPC 体系的 TEM 形貌图
Fig.1 TEM images of DNA/CdS NPC
(a) ds ctDNA/CdS NPC; (b) ss ctDNA/CdS NPC

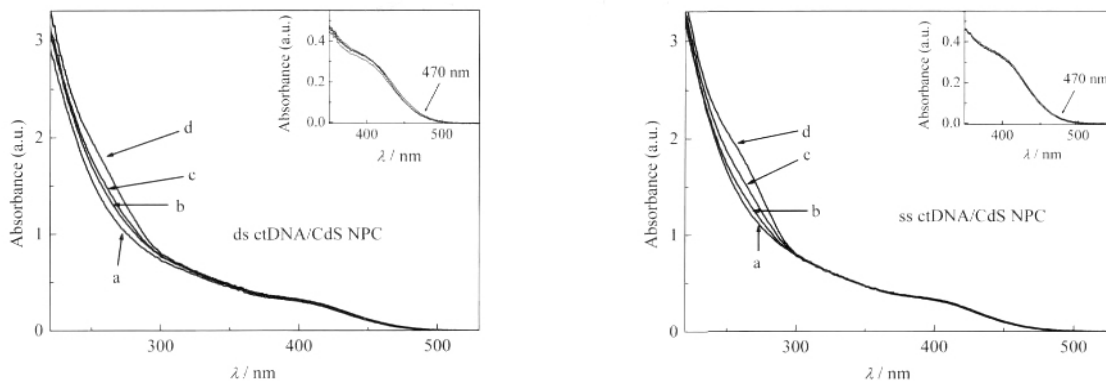


图2 不同 DNA 浓度时 DNA/CdS NPC 体系紫外可见吸收光谱

Fig.2 UV-Vis spectra of DNA/CdS NPC with different DNA concentrations

(a) without DNA, (b) $c_{\text{DNA}}=5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, (c) $c_{\text{DNA}}=10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, (d) $c_{\text{DNA}}=20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; The insets are the partially enlarged spectra.

收, 其值随着体系中 DNA 含量增大而增大. DNA 浓度在 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以内时, CdS NPs 的启动波长基本不移动, 即表明 DNA 骨架对 CdS NPs 的禁带宽度没有影响. (2) CdS NPs 的启动波长均在 470 nm 左右, 与块体 CdS 相比, 蓝移了 45 nm, 表现出量子尺寸效应^[14]. 根据纳米 CdS 禁带能与半径的关系曲线^[15], CdS 纳米粒子直径在 4.2 nm 左右. 进一步的高分辨 TEM 图像显示直径 30-40 nm 的 CdS 颗粒为表面有直径约数纳米的簇状突起的纳米“杨梅”. 结合紫外可见吸收光谱数据和量子尺寸效应理论, 我们认为图 1 显示的 CdS 颗粒应是一些直径为 4-5 nm 粒子的聚集体, 每个纳米“杨梅”大概跨越了 10-12 个 DNA 螺旋.

图 3 显示复合体系与 DNA 的红外吸收光谱形状基本相同, 归属于 DNA 的一些特征谱峰均出现^[16], 并且谱峰位置几乎没有发生位移. 如 964 cm^{-1} 处的谱峰归属于核糖-磷酸骨架的 O—P—O 反对称伸缩

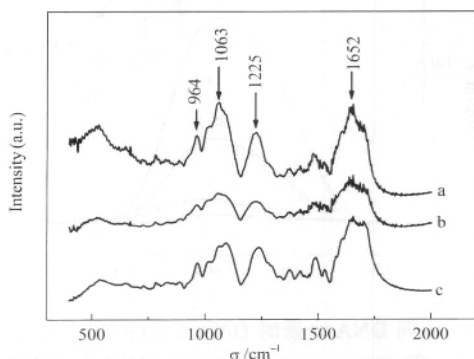


图3 ds ctDNA/CdS NPC (a), ss ctDNA/CdS NPC (b) 和 ds ctDNA (c) 的红外吸收光谱

Fig.3 IR spectra of (a) ds ctDNA/CdS NPC, (b) ss ctDNA/CdS NPC, and (c) ds ctDNA

振动; 1063 cm^{-1} 归属于磷酸的对称伸缩振动; 1225 cm^{-1} 归属于磷酸的非对称伸缩振动; 1652 cm^{-1} 归属于 DNA 碱基中 C=O 双键伸缩振动. 因此, 在 ds ctDNA/CdS NPC 和 ss ctDNA/CdS NPC 中, CdS NPs 与 ds ctDNA 或 ss ctDNA 之间应无化学键合作用. 相关文献指出^[12], 当 Cd^{2+} 浓度较低 (与 DNA 上磷酸基团摩尔比小于 0.5) 时, Cd^{2+} 与磷酸基团之间将形成配位键, 但 Cd^{2+} 浓度较高时则情况不同. 本复合体系中可能由于 Cd^{2+} 浓度较高, CdS 纳米粒子是以静电作用与 DNA 链结合.

荧光光谱 (图 4) 显示: (1) 空白 CdS NPs 与复合体系的荧光发射波长均在 550 nm 左右, 与相关文献相近^[17]; (2) 单纯用焦磷酸钠保护的 CdS NPs 溶胶的荧光强度最小, 而与 DNA 形成复合体系后, 荧光强度增大, 并且随着 DNA 含量的增大, 强度增大. (3) 当 DNA 浓度一致时, ss ctDNA/CdS NPC 体系的荧光强度大于 ds ctDNA/CdS NPC.

由光电流-电位曲线 (图 5) 上看出, 400 nm 光照下, 对于两种复合体系, 阳极光电流均随着外加电位的增大而缓慢地增大, 当体系外加电位 E_{app} 为 200 mV (vs SCE) 时, 光电流值已基本趋于最大值, 因此后面的光电化学实验均采用 E_{app} 为 200 mV 进行. 同时, 随着 DNA 在复合体系中浓度的升高, 体系的光电流响应逐渐降低. 实验中我们测试了空白 CdS NPs 和复合体系光照下的开路电位, 发现复合体系中 DNA 含量增加时, 体系的开路电位正移, 表示复合体系的电子结构可能与空白 CdS NPs 的不大相同, 有较多的体相复合中心存在, 即存在较多的体相缺陷.

图 6 为 DNA/CdS NPC 体系在 200 mV 电位下

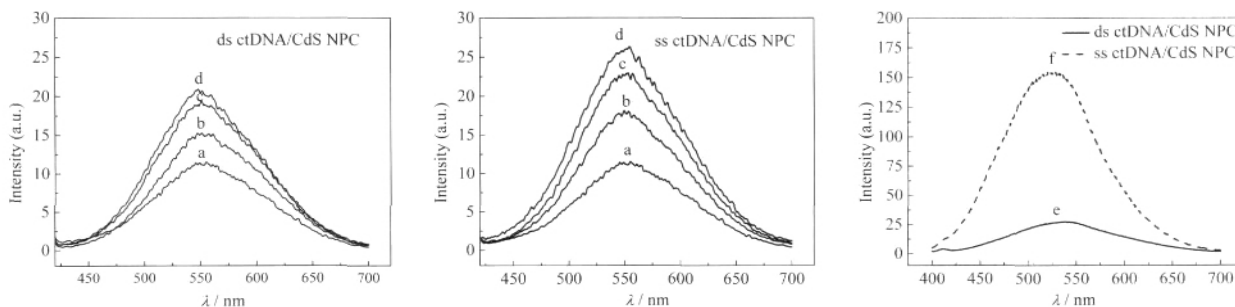


图 4 不同 DNA 含量时 DNA/CdS NPC 体系荧光光谱

Fig.4 Fluorescence spectra of DNA/CdS NPC with different DNA concentrations

(a) without DNA, (b) $c_{\text{DNA}}=5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, (c) $c_{\text{DNA}}=10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, (d) $c_{\text{DNA}}=20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, (e, f) $c_{\text{DNA}}=200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\lambda_{\text{ex}}=360 \text{ nm}$

的光电流谱,插图 A 和 B 为光电流峰值与复合溶胶中 DNA 浓度的关系图. 图上显示,对于两种复合体系, DNA 浓度在 $0-20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 区间时,光电流峰值均随着 DNA 的浓度增大而逐渐减小. 当 DNA 浓度达到 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,其光电流响应已经基本趋于 0.

光电流-电位曲线和光电流谱的结果显示复合体系中 DNA 的引入起到抑制 CdS NPs 光电响应的作

用,为了进一步求证 DNA 对 CdS NPs 性质的影响,测试了空白 CdS NPs 和复合体系暂态光电流响应. 图 7 中在 400 nm 光照下, ds ctDNA/CdS NPC 和 ss ctDNA/CdS NPC 的暂态光电流响应均显示了与光电流谱一致的变化趋势,即随着 DNA 的浓度升高,光电流下降. 此外,两种复合体系的暂态响应曲线上在光亮和光暗瞬间均分别出现尖锐的暂态光电流前峰和后峰,表示存在表面复合过程. 空白 CdS NPs 的暂态光电流响应也出现了类似的现象,说明

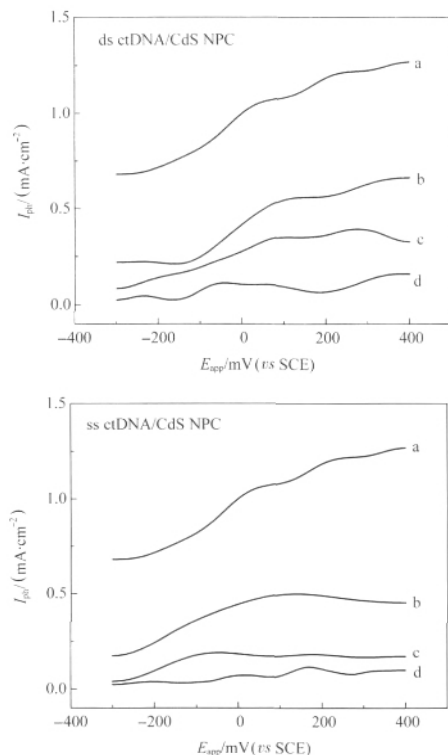


图 5 不同 DNA 含量时 DNA/CdS NPC 体系光电流-电位曲线

Fig.5 Photocurrent-potential curves of DNA/CdS NPC with different DNA concentrations

(a) without DNA, (b) $c_{\text{DNA}}=5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, (c) $c_{\text{DNA}}=10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, (d) $c_{\text{DNA}}=20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\lambda=400 \text{ nm}$

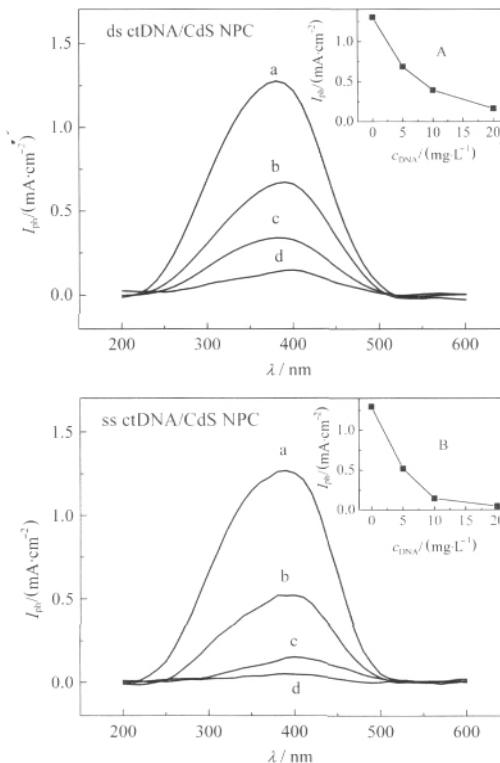


图 6 不同 DNA 含量时 DNA/CdS NPC 体系光电流谱

Fig.6 Photocurrent spectra of DNA/CdS NPC with different DNA concentrations

inset A and inset B: dependency of peak photocurrent on DNA concentrations; (a) without DNA, (b) $c_{\text{DNA}}=5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, (c) $c_{\text{DNA}}=10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, (d) $c_{\text{DNA}}=20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $E_{\text{app}}=200 \text{ mV}$

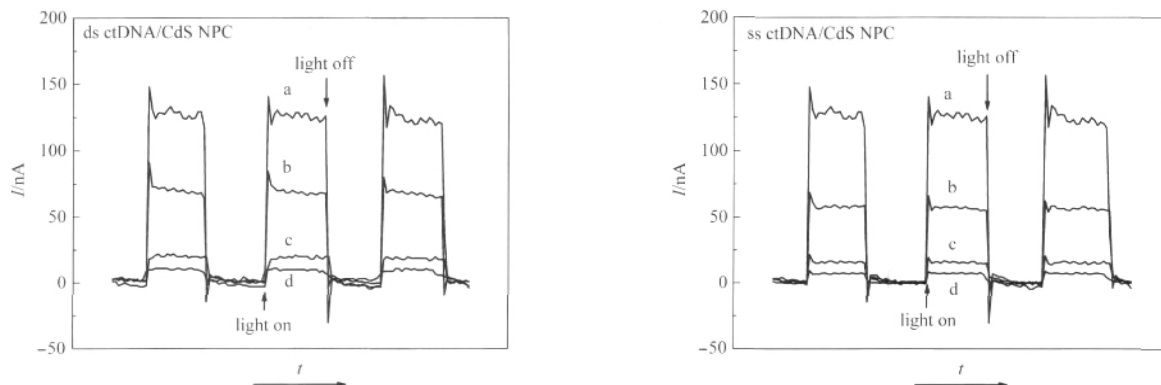


图7 不同DNA含量时DNA/CdS NPC体系暂态光电流响应

Fig.7 Photocurrent transient of DNA/CdS NPC with different DNA concentrations

(a) without DNA, (b) $c_{\text{DNA}}=5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, (c) $c_{\text{DNA}}=10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, (d) $c_{\text{DNA}}=20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\lambda=400 \text{ nm}$; $E_{\text{app}}=200 \text{ mV}$

合成的空白 CdS NPs 与 DNA/CdS NPC 体系均存在表面态。

复合体系存在较大量的表面态的结果也得到了荧光实验的证实。CdS 的荧光主要包括两种类型^[10]，一种是带边复合发射，波长较短，峰位于 470 nm 左右；另一种是由中间能级产生的表面态复合发射，波长较之带边发射红移，约在 540 nm 左右。本实验中荧光发射主要为表面态发射。dsDNA 和 ssDNA 对 CdS NPs 的荧光均有增强效应，且荧光强度会随 dsDNA 或 ssDNA 量的增加而增强，但 dsDNA 和 ssDNA 的影响不太相同。我们认为，荧光增强原因有两方面，一方面，以 DNA 为模板兼稳定剂生成 CdS 纳米粒子时，CdS 利用 Cd^{2+} 和 DNA 链上带负电的磷酸基团连接，用焦磷酸钠作稳定剂时，CdS 粒子是整个被焦磷酸根包覆，二者结晶形成过程及纳米晶所处的化学微环境不同，复合体系可能引进较多的表面态及体相缺陷，表面态复合发光谱带强度增强。另一方面，由于 DNA 链的固定作用，使吸附的 CdS NPs 排列的有序度提高，其相互碰撞的几率也小于溶液中自由游离的焦磷酸钠保护的 CdS NPs，因此减少了因 CdS NPs 相互碰撞导致的荧光猝灭。实验中发现，在 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ CdS 溶胶中，当 DNA 含量达到 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，可以不添加任何额外稳定剂(如焦磷酸钠)，完全由 DNA 承担模板和保护剂的工作。此时的荧光强度比单纯用焦磷酸钠保护的 CdS 溶胶高了一个数量级。DNA 浓度在 $0-20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围时，由于此时 DNA 还不足以承载所有 CdS NPs，即除了在 DNA 链上的 CdS NPs，体系里尚存在相当一部分“自由”CdS NPs (外层包覆焦磷酸根离子)，则荧光效应来自这两部分 CdS NPs 的共同贡

献，随着 DNA 的含量增大，DNA/CdS NPC 比例增大，此部分 CdS NPs 由于具有更高的表面态密度，其发光效率更高，则总体 CdS NPs 的荧光效应增强，这便可以解释荧光随着 DNA 量增大而增大的现象。对于当 DNA 浓度一致时，单链 DNA 体系的荧光强度比双链 DNA 体系高的现象，则认为这是由于双链 DNA 的三级结构与单链 DNA 不同，双链 DNA 上 CdS NPs 堆积比单链 DNA 紧密，这可以通过 TEM 实验结果证实(图1)，从而 ssDNA 链上的 CdS NPs 相互碰撞的几率低于 dsDNA 上的，CdS NPs 相互碰撞导致荧光猝灭的强度次序为 ssDNA/CdS NPs < dsDNA/CdS NPs < $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7/\text{CdS NPs}$ 。同时考虑表面态密度的影响，CdS NPs 的荧光强度次序应为 ssDNA/CdS NPs > dsDNA/CdS NPs > $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7/\text{CdS NPs}$ 。图4显示当 ssDNA 与 dsDNA 含量均达到 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，复合体系的荧光强度相差达到了六倍之多。

3 结论

实验条件下复合体系中 DNA 与 CdS 粒子之间无化学键合作用，主要通过静电作用结合；DNA/CdS NPC 中 DNA 模板不影响 CdS NPs 的禁带宽度；在以单链和双链 DNA 作为模板和稳定剂合成的 DNA/CdS NPC 体系均具有较高的表面态，表面态对 CdS NPs 的荧光发射有增强作用，却减弱了光电响应；DNA 浓度一致时，单链 DNA/CdS NPC 体系的表面态密度高于双链 DNA/CdS NPC 体系。DNA/CdS NPC 体系具有高的荧光强度与低光电响应，在用于体内荧光标记检测时可以降低高活性光生电子和空穴对细胞的损伤。此外，DNA 在复合体系中的含量对于荧光增强和光电流减弱具有不同程

度的影响, 该性质在 DNA 的分析检测方面可能具有应用前景.

References

- 1 Coffey, J. L.; Bigham, S. R.; Pinizzotto, R. F.; Yang, H. *Nanotechnology*, 1992, 3: 69
- 2 Torimoto, T.; Yamashita, M.; Kuwabata, S.; Sakata, T.; Mori, H.; Yoneyama, H. *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103: 8799
- 3 Jin, J.; Jiang, L.; Chen, X.; Yang, W. S.; Li, T. *J. Chinese Journal of Chemistry*, 2003, 21: 208
- 4 Dittmer, W. U.; Simmel, F. C. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85: 633
- 5 Dong, L. Q.; Hollis, T.; Connolly, B. A.; Wright, N. G.; Horrocks, B. R.; Houlton, A. *Adv. Mater.*, 2007, 19: 1748
- 6 Willner, I.; Patolsky, F.; Wasserman, J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40: 1861
- 7 Zhu, N. N.; Zhang, A. P.; He, P. G.; Fang, Y. Z. *The Analyst*, 2003, 128: 260
- 8 Xu, Y.; Cai, H.; He, P. G.; Fang, Y. Z. *Electroanalysis*, 2004, 16: 150
- 9 Katz, E.; Willner, I.; Wang, J. *Electroanalysis*, 2004, 16: 19
- 10 Wang, J.; Liu, G. D.; Polsky, R.; Merkoci, A. *Electrochemistry Communications*, 2002, 4: 722
- 11 Chen, D.; Wang, G.; Li, J. H. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111: 2351
- 12 Bigham, S. R.; Coffey, J. L. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 1995, 95: 211
- 13 Salata, O. V.; Dobson, P. J.; Sabesan, S.; Hull, P. J.; Hutchison, J. L. *Thin Solid Films*, 1996, 288: 235
- 14 Weller, H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1993, 32(1): 41
- 15 Weller, H.; Schmidt, H. M.; Fojtik, A.; Koch, U.; Baral, S.; Henglein, A.; Kunath, W.; Weiss, K.; Dieman, E. *Chem. Phys. Lett.*, 1986, 124(6): 557
- 16 Liao, J.; Yu, B.; Cong, H. L.; Liu, H. W.; Cao, W. X. *Modern Instruments*, 2007, 3: 32 [廖杰, 于冰, 丛海林, 刘虎威, 曹维孝. *现代仪器*, 2007, 3: 32]
- 17 Coffey, J. L.; Bigham, S. R.; Li, X. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 69(25): 3851
- 18 Premachandran, R.; Banerjee, S.; John, V. T.; McPherson, G. L.; Akkara, J. A.; Kaplan, D. L. *Chem. Mater.*, 1997, 9(6): 1342