

화학적환원에 의한 DNA-mediated 금 나노입자의 합성 및 특성

손준연 · 손정선^{*,†}

조선이공대학교 생명환경화학공과, *조선대학교 기초교육대학 자유전공학부
(2015년 7월 2일 접수, 2015년 7월 17일 심사, 2015년 7월 18일 채택)

Synthesis and Characterization of DNA-mediated Gold Nanoparticles by Chemical Reduction Method

Jun Youn Sohn and Jeong Sun Sohn^{*,†}

Department of Bioenvironmental & Chemical Engineering, Chosun College of Science & Technology, Gwangju 501-744, Korea

^{*}College of General Education, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

(Received July 2, 2015; Revised July 17, 2015; Accepted July 18, 2015)

초 록

DNA 템플릿을 이용한 금속 나노입자 합성을 위하여 먼저 DNA와 Gold(III) chloride ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)의 복합체를 합성하고 UV-Vis spectroscopy 등으로 확인하였고 scanning electron microscopy (SEM)에 의해 그들의 모폴로지를 조사하였다. 합성된 복합체에 hydrazine (N_2H_4)과 sodium borohydride (NaBH_4)와 같은 환원제를 도입하여 화학적 환원을 유도함으로써 DNA 매트릭스에서의 금 나노입자를 제조하였다. 환원제의 종류와 농도에 따른 금 나노입자 형성에 미치는 영향을 비교 조사하였다. 환원제로 hydrazine (N_2H_4)을 사용한 경우 DNA-Au(III) complex의 환원에 보다 효과적인 결과를 보였다. 합성된 DNA-mediated gold nanoparticle에 대하여 SEM, particle size analyzer (PSA), transmission electron microscopy (TEM)를 이용하여 특성조사를 하였다. 수 nm의 작은 입자들이 응집되면서 대략 55~80 nm의 크기를 갖는 금 나노입자의 클러스터를 형성하였고 이들은 DNA 매트릭스에서 확인되었다.

Abstract

Complexes composed of hydrogen tetrachloroaurate (III) trihydrate ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) and DNA were first formed for the synthesis of gold nanoparticle using a DNA template, which were validated using UV-Vis spectroscopy. The morphology of complexes were also characterized by scanning electron microscopy (SEM). DNA-mediated gold nanoparticles were synthesized by the chemical reduction of DNA-Au(III) complexes using hydrazine (N_2H_4) and sodium borohydride (NaBH_4) as reducing agents. The effects of reducing agent types and their concentration on the formation of gold nanoparticles were investigated. The results showed that hydrazine was the most effective for the reduction of DNA-Au(III) complex. The DNA-mediated gold nanoparticles were characterized SEM, particle size analyzer (PSA), and transmission electron microscopy (TEM). Gold nanoparticles with 55~80 nm in diameter were formed by the aggregation of smaller gold nanoparticles (~nm), which was confirmed in the DNA matrix.

Keywords: DNA-Au(III) complex, DNA-mediated, gold nanoparticle, reducing agents

1. 서 론

DNA는 네 개의 염기가 조합된 서열을 가지며 이중나선형 구조를 갖는 잘 알려진 천연고분자(natural polymer) 중 하나로서[1,2] 가장 중요한 분자적 특징은 자기조립(self-assembly)에 의해 다양한 구조를 디자인할 수 있다는 것이다[3-10]. 이러한 구조의 발견으로 DNA는 생명과학의 중심이 되어왔고, 최근 생명공학 연구 분야의 기초가 되어 왔으며, 효율적인 에너지 변환(energy conversion), 약물전달(drug deliv-

ery), 환경 모니터링 및 의료응용을 위한 생체분자 감지(bio-molecular sensing) 등 매우 넓고 다양한 DNA 재료과학의 연구 분야들을 갖는다. 특히, DNA는 나노전자(nanoelectronic) 분야에서 매우 큰 관심의 대상이 되고 있다. 왜냐하면, 앞서 언급한 자기조립(self-assembly)에 의해 나노복합체(nano complex) 구조를 형성하는 독특한 특성 때문이며 게다가, 이러한 천연고분자 DNA의 구조적 변형은 새로운 성질을 이끌어 낼 수 있고 이를 통한 다양한 DNA 나노 기술로 응용범위를 확대할 수 있다[11].

천연고분자 DNA는 용매특성이 좋고 다루기가 용이한 장점을 갖는다. 따라서 DNA나 DNA 혼성화(hybridization)를 통해, photo-active하거나 redox-active한 금속복합체(metal complex)를 포함하는 다양한 올리고뉴클레오사이드(oligonucleoside)에 대하여 지금까지 연구되고 있다. 대표적인 예로 P. Aich 등은 염기들 사이의 수소결합에 아연(Zn), 코

† Corresponding Author: Chosun University,
College of General Education, Gwangju 501-759, Korea
Tel: +82-62-230-7268 e-mail: jss4347@chosun.ac.kr

발트(Co) 등을 도입함으로써 특이한 전기 전도성을 갖는 새로운 형태의 금속 DNA복합체를 고안하였고[12], Tanaka 등은 DNA 염기쌍을 갖는 새로운 합성된 물질로부터 두 개의 염기를 연결할 수 있도록 팔라듐(Pd)이나 백금(Pt)과 같은 금속원자를 중간체로 사용하여 팔라듐 복합체 등을 합성하였으며[13], Richter 그룹과 Mertig 그룹은 DNA 템플릿(template)에 나노 사이즈의 팔라듐 클러스터 사슬을 합성하는 등의 연구도 발표하였다[14]. Richter 등은 DNA 매트릭스(matrix)에서의 금속의 구조적 성장을 세 가지 단계로 설명하였다. 먼저 금속복합체나 이온들이 DNA와 반응하여 활성화된 다음, 두 번째 단계로 환원제에 의하여 이러한 활성자리들이 DNA 템플릿에서의 metal seed로 변형되어, 마지막으로 이러한 seeds들은 촉매로서 작용하여 더욱 금속의 환원을 잘 되게 하여 즉, 새로운 금속용액과 환원제로부터 화학적으로 활성화된 DNA는 클러스터 성장을 유도한다고 보고하였다[15]. 실제 이러한 연구들은 의학화학 분야와도 밀접한 관계성을 가지며 관심의 대상이 되고 있다.

이처럼 최근까지 DNA 재료분야에 대한 관심 속에서, 많은 연구 보고들이 있으나 실제 DNA에 결합되는 금속이온은 구리(Cu) 또는 은(Ag)이 가장 널리 연구 되어진 금속원자들로서, 금(Au)과의 DNA 연구는 많지 않은 실정이다. 또한, 인산이온에 결합되는 금속이온(Ag 또는 Mg 등)과는 달리, DNA의 염기에 결합되는 금(Au)을 이용한 접근을 시도하였다. 본 연구에서는 DNA 염기쌍의 수소결합을 파괴하지 않고 natural DNA 염기의 구조로 금을 도입하고자 한다. 먼저 DNA-Au(III) complex를 합성하고 합성된 DNA-Au(III) complex에 환원제를 도입하여 화학적 환원을 유도함으로써 DNA matrix에서의 금 나노입자(gold nanoparticle)를 제조하고자 한다. 환원제의 종류와 양에 따른 금 나노입자 형성에 미치는 영향을 비교하여 분석하였고 제조된 DNA-mediated gold nanoparticle의 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

Deoxyribonucleic acid (DNA)는 분자량 값이 1.3×10^6 Daltons이고 약 2,000개의 염기쌍을 갖는 salmon sperm DNA를 Sigma-Aldrich Chemical Co.로부터 구입하여 추가 정제 없이 사용하였다. 금속으로는 Gold(III) chloride ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 환원제로는 Hydrazine (assay 98%)과 Sodium borohydride (assay 99%)를 각각 Sigma-Aldrich, TCI 그리고 Fluka사의 제품을 사용하였다. 실험에 사용되어진 다른 약품들과 용매 등은 Sigma-Aldrich와 TCI사로부터 구입하여 특별한 정제 없이 사용하였다.

시료들의 광학적 특성은 quartz cell을 사용하여 UV-Vis spectrophotometer (OPTIZEN 2120)를 이용하였고, 표면 모폴로지와 입자크기의 미세구조는 field emission scanning electron microscopy (FE-SEM, Hitachi S-4800)으로 분석하였으며, particle size analyzer (PSA : Scatterscope I, Qudix)로 입도 분포를 측정하였다. DNA-mediated gold nanoparticles의 FE-TEM images는 Tecnai F20 Transmission Electron Microscope를 이용하여 200 kV에서 분석하였다.

2.2. DNA-Au(III) complex의 제조

DNA-Au(III) complex는 보고된 Sohn 등[16]의 방법에 의하여 제조하였다. 제조 시 반응시간을 20~72 h (20, 48, 50 h, and 72 h)을 달리 하여 반응시간에 따른 실험을 하였고 광학적 특성과 미세구조를 분석하였다. 이후 반응시간은 20 h로 하였다.

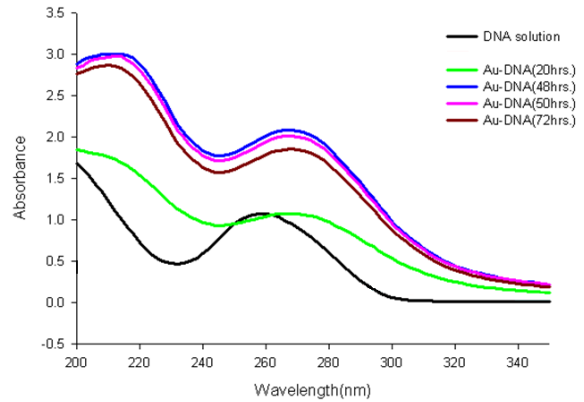


Figure 1. UV spectra of DNA and DNA-Au(III) complex as a function of reaction time.

2.3. DNA-mediated gold nanoparticle의 제조

합성되어진 DNA-Au(III) complex를 화학적 환원을 통해 DNA-mediated gold nanoparticle을 형성하도록 하였다. 환원제로 hydrazine과 sodium borohydride를 각각 1 M 용액으로 제조하여 희석된 DNA-Au(III) complex 용액에 첨가하여 nanoparticle을 제조하였다. 또한 Table 1과 같이 각각의 환원제에 대하여 농도를 달리하고 그들의 양도 달리하여 실험하였다. 단순히 자외선(UV)에 의해 환원되는 정도를 비교해 보기 위하여 별이 잘 드는 대기 중에 24 h 노출하여 시료를 제조하기도 하였다. 제조된 시료들에 대하여 광학적 특성을 분석하였고 입자의 형태 및 크기는 전자현미경을 사용하여 관찰하였다. 또한 입도분석기를 사용하여 입도분포를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. DNA-Au(III) complex

합성한 DNA-Au(III) complex는 FT-IR spectrometer (Nicolet 6700)와 XPS로 화학적 구조와 DNA의 configuration을 분석한 결과, 기 보고한 결과[16]와 동일한 결과를 얻음으로써 성공적인 합성을 확인하였다. 여기에는 구체적인 FT-IR 스펙트럼과 XPS 결과는 언급하지 않겠다. 본 연구에서는 DNA-Au(III) complex의 형태가 nanoparticle 형성에 매우 중요하므로 여러 반응조건(pH, Au(III)의 농도, 그리고 반응 시간)들을 달리하여 실험을 진행하였고 이를 통하여 반응조건을 최적화하고자 하였다. 그중 반응시간(20~72 h)을 달리하여 DNA-Au(III) complex를 합성한 시료에 대한 UV-Vis 스펙트럼 결과를 Figure 1에 나타내었다. 반응시간 20, 48, 50, 72 h에 대한 스펙트럼들은 모두 DNA에 대한 UV-Vis 스펙트럼과 비교하였을 때 두 번째 최대 흡수피크(λ_{max})가 260 nm에서 267~268 nm로 red-shift 되었다. 이는 DNA의 방향족 유기염기의 전자전이로부터 기인하는 값으로 반응시간과는 무관하게 거의 비슷한 결과를 보였다. 230 nm 아래의 강한 피크는 phosphate 그룹과 당 부분에 의한 흡수피크이다. 이후 반응시간은 20 h, pH = 5.6에서 그리고 Au(III)의 농도는 $\times 2,000$ 로 하였다. Figure 2는 이와 같은 조건에 의하여 합성된 DNA-Au(III) complex에 대한 FE-SEM 이미지이다. a는 순수한 DNA의 이미지이고 b, c, d는 합성된 DNA-Au(III) complex에 대한 이미지로 각각 b; $\times 300$, c; $\times 5.00$ k, 그리고 d; $\times 15.0$ k의 배율을 갖는다. 합성된 DNA-Au(III) complex의 경우 순수한 DNA (Figure 2(a))와는 달리 밝게 빛나는 부분(red circle in Figure 2(b), 2(c), 2(d))들을 확인할 수 있었고 이는 Au(III)

Table 1. Test Conditions of Types and Concentrations of Reducing Agents

Sample No.	Types and Concentrations of Reducing Agents
A-1	1 M Hydrazine (×1)
A-2	1 M Hydrazine (×2)
A-3	Undiluted Hydrazine (×1)
A-4	1 M Sodium borohydride (×1)
A-5	1 M Sodium borohydride (×2)
A-6	Undiluted Sodium borohydride (×1)
A-7	Only UV light (24 h)

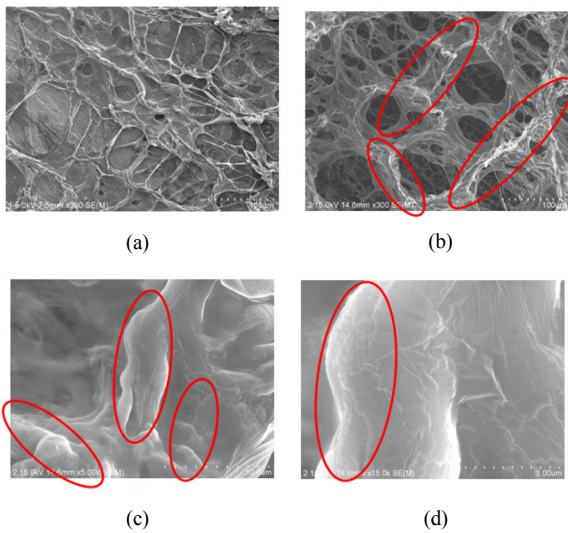


Figure 2. SEM microphotographs of DNA and DNA-Au(III) complex. (a) DNA (×300), (b, c, and d) DNA-Au(III) complex (b; ×300, c; ×5.00 k, and d; ×15.0 k).

입자 때문인 것으로 판단된다. 본 연구팀에서는 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)를 사용하여 DNA와 DNA-Au(III) complex에서의 N, O, 그리고 Au 원자들의 결합에너지를 비교함으로써 DNA와 Au(III) 사이에서의 결합사이트에 대하여 분석하였고, Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)를 사용하여 새로운 Au 피이크를 확인함으로써 성공적으로 합성되었음을 이미 보고한 바 있다[16].

3.2. DNA-mediated gold nanoparticle 합성에 대한 환원제의 영향

Table 1은 DNA-mediated gold nanoparticle을 합성하기 위하여 사용된 환원제의 형태와 농도를 보여준다. 환원제는 hydrazine과 sodium borohydride를 사용하여 각각 ×1과 ×2로 환원제의 양을 달리하고, 1 M 농도로 희석하거나 희석하지 않은 상태로 사용하여 환원제의 농도를 달리하여 비교평가를 하였다. 또한 화학적 환원제를 사용하지 않고 자외선(UV)에 의해 환원되는 정도를 비교하는 실험을 진행하였다. 육안으로 관찰한 결과를 비교하여 보면, hydrazine을 사용한 A-1, A-2, A-3 시료들보다는 sodium borohydride를 사용한 A-4, A-5, A-6 시료들의 경우 전체적으로 연한 purple 색을 보였다. A-7 시료의 경우 거의 색깔변화를 확인할 수 없었고 이는 가장 연한 색깔 변화를 보이는 1 M sodium borohydride를 ×1 사용한 시료(A-4)보다도 변화가 없었다. 즉 대기 중에 24 h 노출되더라도 환원이 거의 일어나지 않음을 보

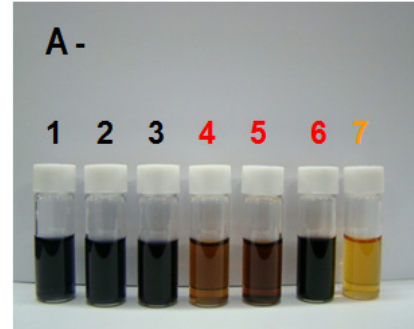


Figure 3. Visual observation according to the types and the amounts of reducing agents.

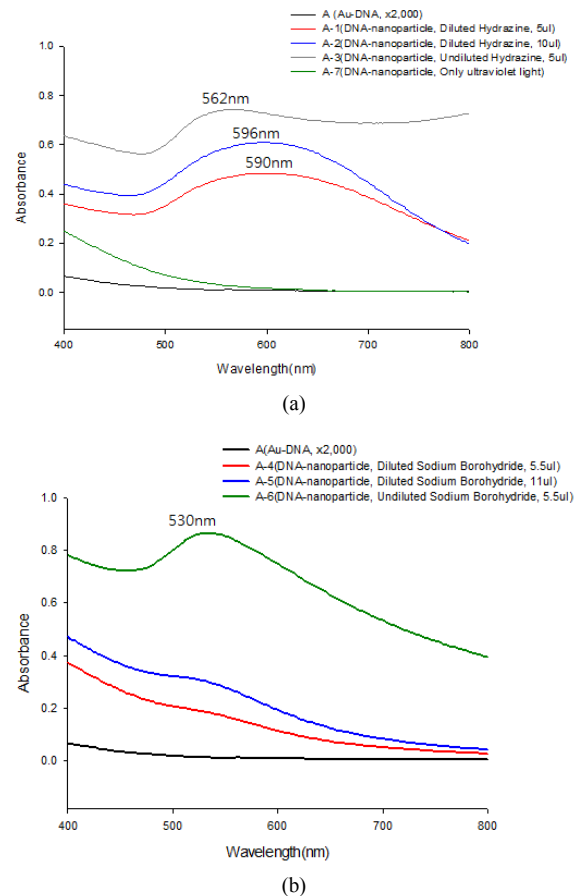


Figure 4. UV spectra of DNA-mediated gold nanoparticle according to the types and the amounts of reducing agents (a; hydrazine, b; sodium borohydride).

여준다(Figure 3, Table 1).

Figure 4는 환원제를 달리하여 합성한 DNA-mediated gold nanoparticle 시료들에 대한 UV-Vis 스펙트럼 결과들이다. 금속의 나노 입자에서 가시광선 영역대에 나타나는 플라즈몬흡수(plasmon absorption)를 시료 A-7 (Figure 4(a))을 제외한 Figure 4(a), 4(b)에서 확인 (530 nm~596 nm)함으로써 DNA-mediated gold nanoparticle 성공적인 합성을 확인하였다. 위에서 언급한 관찰결과(Figure 3)처럼 환원제를 같은 양과 농도로 비교실험 하였을 때 환원제 hydrazine의 경우 환원제 sodium borohydride보다 복합체의 환원에 더욱 효과적인 결과를

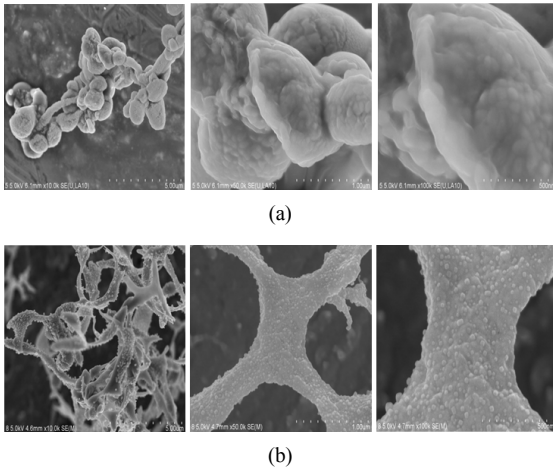


Figure 5. SEM microphotographs of DNA mediated gold nanoparticle with (a) 1 M hydrazine solution (×1) and (b) 1 M sodium borohydride solution (×1).

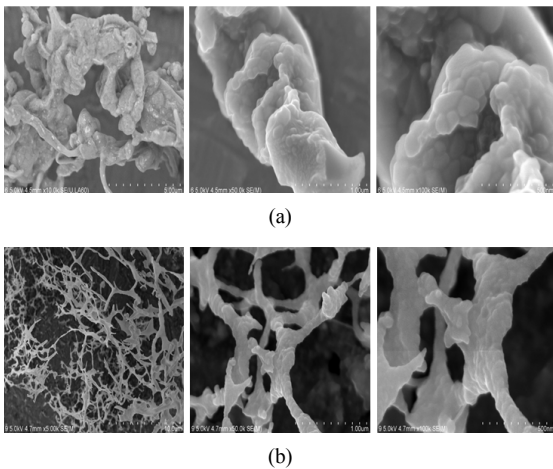


Figure 6. SEM microphotographs of DNA mediated gold nanoparticle with (a) 1 M hydrazine solution (×2) and (b) 1 M sodium borohydride solution (×2).

보였다. 금속 나노입자의 크기와 나노입자의 입자간 간격은 플라즈몬 흡수와 관계된다. 일반적으로 나노입자의 크기가 증가할수록 흡수가 강하게 이루어지며 나노입자가 다른 나노입자와 뭉치거나 나노입자 간의 간격이 좁을수록 빛의 흡수 파장이 장파장 영역으로 이동한다고 알려져 있다[17,18]. Hydrazine을 사용한 경우에는 시료 A-1, A-2, 그리고 A-3 모두 강한 플라즈몬흡수 피크를 보여주었고, sodium borohydride를 환원제로 사용한 경우에는 시료 A-6, 즉 희석하지 않은 상태로 사용한 경우에만 흡수가 강하게($\lambda_{max} = 530 \text{ nm}$) 나타나고 시료 A-4와 A-5의 경우에는 아주 약한 플라즈몬흡수 피크를 보였다. 그리고 hydrazine을 사용한 경우가 흡수파장이 더욱 장파장 영역으로 이동하였음을 확인할 수 있다. 이로써 hydrazine을 사용한 경우 환원이 더욱 잘되어 형성된 나노입자들이 뭉쳐서 클러스터 성장이 활발히 일어나는 것으로 해석된다[15]. 즉, 환원제의 종류와 농도에 따라 금 나노입자의 크기와 금 나노입자의 클러스터 성장이 달라지는 것을 확인하였다. 이러한 결과들은 Figures 5, 6의 SEM 이미지에서도 확인할 수 있다. 일반적으로 DNA는 300~380 nm의 자외선(UV)에 의하여 환원된다고 알려져 있다[19,20]. 따라서 화학적 환원과 비교해 보기 위

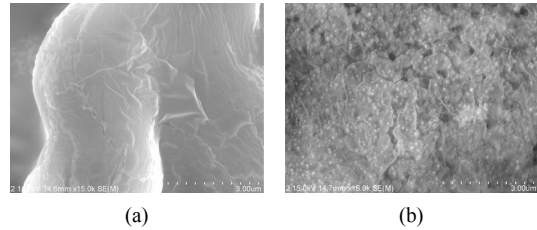


Figure 7. SEM microphotographs of (a) DNA-Au(III) complex and (b) DNA-mediated gold nanoparticle (×15.0 k).

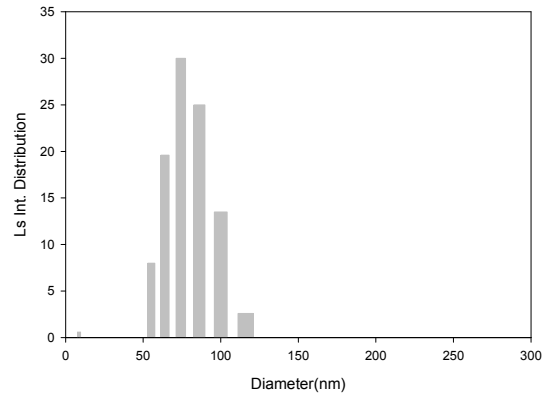


Figure 8. Particle Size distribution of DNA mediated gold nanoparticle.

하여 빛이 잘 드는 대기 중에 24 h 놓아 두어 자외선에 의한 환원을 유도하였던 시료A-7은 플라즈몬흡수 피크를 전혀 보이지 않았다. 이는 단순한 비교를 위한 실험이었고 물론 더 오랜 시간을 자연 방치하거나 인위적으로 UV 램프 등을 사용하여 환원을 유도한다면 다른 결과를 얻으리라 사료된다.

환원제의 종류와 양에 따른 금 나노입자 형성에 대한 결과들은 Figures 5, 6의 SEM 이미지에서도 같은 결과들을 보여주었다. 먼저 전체적으로 DNA-mediated된 gold nanoparticle들을 확인할 수 있었다. 환원제로 hydrazine을 사용한 시료A-1과 A-2의 경우(Figure 5(a)와 Figure 6(a), 각각 ×10.0 k, ×50.0 k, ×100 k)가 환원제로 sodium borohydride를 사용한 시료 A-4과 A-5의 경우(Figure 5(b)와 Figure 6(b), 각각 ×10.0 k, ×50.0 k, ×100 k)보다 훨씬 나노입자의 클러스터 성장이 잘 되는 것을 관찰할 수 있다. 즉 hydrazine을 사용한 경우 DNA-Au(III) complex의 환원에는 보다 효과적인 결과를 보였다. 또한, 합성에 사용한 환원제의 양에 따라 클러스터의 크기와 형태가 차이가 있음을 확인하였다(Figure 5(a) vs Figure 6(a) 그리고 Figure 5(b) vs Figure 6(b)). 환원제의 종류, 환원제의 농도, 환원제의 양 그리고 DNA-Au(III) complex 용액의 농도 등에 따라 nanoparticle 형성은 차이가 있고 이들을 잘 조절한다면 입자크기와 분포를 조절할 수 있다. 따라서 이후 이러한 조건을 달리하면서 DNA template에서만 cluster가 성장하도록 유도하였고 이에 따라 합성된 DNA-mediated gold nanoparticle에 대한 특성분석을 하였다.

Figure 7은 DNA-Au(III) complex (Figure 7(a))와 DNA-mediated gold nanoparticle (Figure 7(b))에 대한 SEM 이미지이다. 그림에서 보는 것처럼 DNA matrix에서의 금 나노입자들을 확인할 수 있다. SEM 이미지에서는 금 나노입자의 가장자리 부분이 뚜렷해진 않지만 거의 구형에 가까운 형태를 보였고 약 50~80 nm의 크기를 갖는 입자들이 관찰되었다. 입자크기에 대한 이러한 결과는 입도분석기(particle size analyzer)를 사용한 입도분포도 측정에서도 확인되었다(Figure 8). 즉

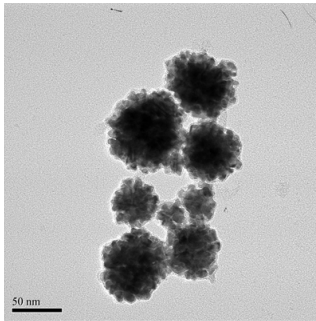


Figure 9. TEM images of gold nanoparticles in DNA matrix.

정결과 약 50~100 nm의 분포도를 보였으며 약 70 nm 크기를 갖는 나노입자의 분포가 가장 많은 결과를 나타내었다.

Figure 9는 gold nanoparticle에 대한 TEM 이미지이다. 수 nm의 작은 입자들이 응집(aggregation)되면서 대략 55~80 nm의 크기를 갖는 금 나노입자의 클러스터를 형성하였고 이들은 DNA matrix에서 관찰되었다. 이러한 거동은 앞서 언급한 결과들과 잘 일치하며 DNA-mediated gold nanoparticle 형성을 보여준다.

4. 결 론

본 연구에서는 여러 반응조건에서 화학적 환원에 의한 DNA-mediated gold nanoparticle을 합성하고 그들의 특성을 조사하였다. 환원제로 hydrazine을 사용한 경우 sodium borohydride를 사용한 경우보다 나노입자의 클러스터 성장이 잘 되며 DNA-Au(III) complex의 환원에 보다 효과적인 결과를 관찰할 수 있었고, 합성에 사용한 환원제의 종류 및 농도에 따라서 클러스터의 크기와 형태에도 차이가 있음을 확인하였다. 거의 구형에 가까운 형태를 갖는 금 나노입자의 클러스터를 DNA matrix에서 확인할 수 있었고 그들은 수 nm의 작은 입자들이 응집된 형태로 약 50~80 nm의 크기를 갖는 DNA-mediated gold nanoparticle을 합성하였다.

References

1. J. D. Watson and F. H. Crick, Molecular structure of nucleic acids; A Structure for Deoxyribose Nucleic Acid, *Nature*, **171**, 737-738 (1953).
2. M. H. F. Wilkins, A. R. Stokes, and H. R. Wilson, Molecular structure of deoxyribose nucleic acids, *Nature*, **171**, 738-740 (1953).
3. E. Winfree, F. Liu, L. A. Wenzler, and N. C. Seeman, Design and self-assembly of two-dimensional DNA crystals, *Nature*, **394**, 539-544 (1998).
4. N. C. Seeman, DNA nanotechnology: novel DNA constructions, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.*, **27**, 225-248 (1998).

5. C. D. Mao, W. Q. Sun, and N. C. Seeman, Designed Two-Dimensional DNA Holliday Junction Arrays Visualized by Atomic Force Microscopy, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 5437-5443 (1999).
6. N. C. Seeman, DNA Nicks and Nodes and Nanotechnology, *Nano Lett.*, **1**, 22-26 (2001).
7. N. C. Seeman, DNA in a material world, *Nature*, **421**, 427-431 (2003).
8. P. W. K. Rothmund, Folding DNA to create nanoscale shapes and patterns, *Nature*, **440**, 297-302 (2006).
9. J. Malo, J. C. Mitchell, C. Venien-Bryan, J. R. Harris, H. Wille, D. J. Sherratt, and A. J. Turberfield, Engineering a 2D Protein-DNA Crystal, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 3057-3061 (2005).
10. T. J. Fu and N. C. Seeman, DNA double-crossover molecules, *Biochemistry*, **32**, 3211-3220 (1993).
11. T. H. LaBean and H. Y. Li, Constructing novel materials with DNA, *Nano Today*, **2**, 26-35 (2007).
12. P. Aich, S. L. Labiuk, L. W. Tari, L. J. T. Delbaere, W. J. Roesler, K. J. Falk, R. P. Steer, and J. S. Lee, M-DNA: a complex between divalent metal ions and DNA which behaves as a molecular wire, *J. Mol. Biol.*, **294**, 477-485 (1999).
13. K. Tanaka and M. Shionoya, Synthesis of a Novel Nucleoside for Alternative DNA Base Pairing through Metal Complexation, *J. Org. Chem.*, **64**, 5002-5003 (1999).
14. R. Seidel, L. C. Ciacchi, M. Weigel, W. Pompe, and M. Mertig, Synthesis of Platinum Cluster Chains on DNA Templates: Conditions for a Template-Controlled Cluster Growth, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 10801-10811 (2004).
15. J. Richter, Metallization of DNA, *Physica E*, **16**, 157-173 (2003).
16. J. S. Sohn, Y. W. Kwon, J. I. Jin, and B. W. Jo, DNA-Templated Preparation of Gold Nanoparticles, *Molecules*, **16**, 8143-8151 (2011).
17. T. Shimizu, T. Teranishi, S. Hasegawa, and M. Miyake, Size Evolution of Alkanethiol-Protected Gold Nanoparticles by Heat Treatment in the Solid State, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 2719-2724 (2003).
18. Z. Zhong, S. Patskovskyy, P. Bouvrette, J. H. T. Luong, and A. Gedanken, The Surface Chemistry of Au Colloids and Their Interactions with Functional Amino Acids, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 4046-4052 (2004).
19. K. Esumi, A. Suzuki, N. Aihara, K. Usui, and K. Torigoe, Preparation of Gold Colloids with UV Irradiation Using Dendrimers as Stabilizer, *Langmuir*, **14**, 3157-3159 (1998).
20. A. Alexandrov, L. Smirnova, N. Yakimovich, N. Sapogova, L. Soustov, A. Kirsanov, and N. Bityurin, UV-initiated growth of gold nanoparticles in PMMA matrix, *Applied Surface Science*, **248**, 181-184 (2005).