金纳米粒子与 CdSe 量子点间的距离对体系荧光的影响

张莹¹,白忠臣²,黄兆岭²,赵麒³,彭嫚³,秦水介²

¹贵州大学物理学院,贵州 贵阳 550025; ²贵州大学贵州省光电子技术及应用重点实验室,贵州 贵阳 550025; ³贵州大学大数据与信息工程学院,贵州 贵阳 550025

摘要 利用羧基修饰的 CdSe 量子点与氨基包覆的金纳米粒子之间的静电相互作用构建了金纳米粒子/CdSe 量子 点荧光共振能量转移(FRET)体系,研究了 CdSe 量子点与 Au 纳米粒子间距变化下该体系的荧光变化。结果表 明,相互作用荧光强度和 FRET 效率均随间距的增大而减小,此变化规律与 Förster 能量共振转移理论给出的 一致。

关键词 物理光学; 荧光; CdSe 量子点; 金纳米粒子; Föster 共振能量转移 **中图分类号** O432 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP55.072601

Influence of Distance Between CdSe Quantum Dot and Gold Nanoparticle on System Fluorescence

Zhang Ying¹, Bai Zhongchen², Huang Zhaoling², Zhao Qi³, Peng Man³, Qin Shuijie²

 $^{\rm 1}\,{\rm College}$ of Physics , Guizhou University, Guiyang , Guizhou 550025 , China ;

² Key Laboratory for Photoelectric Technology and Application, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025, China;
 ³ College of Big Data and Information Engineering, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025, China

Abstract The fluorescence resonance energy transfer (FRET) system of gold nanoparticles and CdSe quantum dots is established via the electrostatic interaction between CdSe quantum dots modified with carboxyl and gold nanoparticles encapsulated with amino. The fluorescence variance in this system with the distance between CdSe quantum dot and gold nanoparticle is investigated. The results show that, the interaction fluorescence intensity and FRET efficiency both decrease with the increase of the distance, which is consistent with that predicted by the Förster resonance energy transfer theory.

Key words physical optics; fluorescence; CdSe quantum dot; gold nanoparticle; Förster resonance energy transfer OCIS codes 260.2510; 180.2520; 300.2530

1引言

半导体量子点是一类重要的纳米材料,有着良 好的荧光效率,已被广泛应用于太阳能电池、显示技 术、激光器、离子检测和生物传感器等领域^[1-9]。对 半导体量子点的荧光调控是扩展其应用的重要方法,因而得到了广泛关注。另外,金纳米粒子具有良好的稳定性,优异的导电性,特殊的光学效应及各种催化特性^[10],在电化学传感器、生物传感器、表面增强拉曼光谱等方面有着广泛的应用^[11-15],它也是调

基金项目:国家自然科学基金(11204046)、国家国际科技合作专项项目(2014DFA00670)、中央引导地方科技发展专项(QKZYD[2017]4004)、贵州省科技支撑项目(QKHZ[2017]2887)

作者简介:张莹(1991—),女,硕士研究生,主要从事纳米量子点及其应用方面的研究。E-mail:m15519560071@163.com 导师简介:秦水介(1963—),女,博士,教授,博士生导师,主要从事微型电子机械系统和激光技术方面的研究。

E-mail: shuijie_qin@sina.com(通信联系人)

收稿日期: 2017-12-07; 收到修改稿日期: 2018-01-04

控量子点荧光的重要纳米材料。荧光共振能量转移(FRET)法又称 Förster 能量转移法,在 1948年由 Förster^[16]首先提出。该方法具有仪器简单、灵敏度高、所需样品量少、分析速度快等优点,是一种有效的痕量分析技术^[17]。1967年,Steyer等^[18]提出能量转移体系可以作为光学尺,用于 1.0~6.0 nm范围内的距离测量。近年来,FRET 法对体系间距离的敏感性被广泛用于生物大分子的结构、性质、反应机理^[19-21]以及定量分析^[22]等研究方面,该技术在生物科领域备受关注^[23-25]。供体和受体的距离决定发生 FRET 的效率,因而研究距离对 FRET 的影响有重要的意义,对以 FRET 为基础的生物传感器有指导意义。

本文采用静电结合的方法,建立了金纳米粒子 与 CdSe 量子点的能量转移体系,研究了体系的 FRET 过程,并通过近场光学显微镜分析了薄膜整 体的荧光性质,探究了量子点与金纳米粒子间的距 离对 FRET 的影响。

2 实 验

实验所用尺寸均一的羧基修饰的量子点(直径 为 30 nm)和氨基包覆的金纳米粒子(直径为 15 nm)分别购自北达巨邦生物技术有限公司和上 海泽叶生物科技有限公司。分别取 2 μL的金纳米 粒子(520 unit/mL)和 CdSe(1 mg/mL)量子点,加 入 3 mL 去离子水配置成水溶液,充分搅匀,静置 2 h,溶液中的氨基与羧基由于静电吸引而建立能量 转移体系。

将表面抛光的二氧化硅基底用蘸有酒精的棉花 轻轻擦拭,擦掉表面的灰尘,并用去离子水冲洗三 次,晒干备用。将上述配置好的溶液取 3 μL 滴到清 洁过的基底上,放入真空干燥箱中自然干燥后构成 金纳米粒子/CdSe 量子点复合薄膜,备测。点滴时 溶液用量不易过多,用量太多容易使粒子重叠,薄膜 厚度 增大,导致检测结果不准确。用以色列 Nanonics 的 Mv4000 型 扫 描 近 场 光 学 显 微 镜(SNOM)对样片进行精确的定位测量。

测量光谱的仪器为美国 Ocean Optics 的 QE6500型荧光光谱仪;在3mL有机玻璃比色皿中 进行体系溶液的荧光测量,激发光采用 Ocean Optics 的 UV-365 型 LED 光源,中心波长为 365 nm;使用 SNOM 测量平台的原位集成模式进 行基片荧光测量;通过上海马普达仪器有限公司的 UV-6100s 型紫外可见分光光度计测得金纳米粒子 的紫外吸收谱。以上所有测量均在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 FRET 体系的建立

图 1 所示为所采用的量子点荧光光谱及金纳米 粒子的吸收光谱,由图 1 可知,量子点的荧光光谱和 金纳米粒子的吸收光谱重叠较多,即符合发生 FRET 的条件,量子点与金纳米粒子可以建立 FRET 体系。金纳米粒子的吸收峰位于521 nm处, 量子点辐射出的 521 nm 附近的荧光可以被金纳米 粒子强烈吸收,发生 FRET 效应。采用中心波长为 365 nm 的连续光激发 CdSe 量子点,金纳米粒子在 紫外波段 365 nm 处的吸收峰比其在 521 nm 处的 吸收峰强度弱,表明实验中金纳米粒子的吸收主要 来源于量子点的荧光。故通过量子点所带的羧基与 金纳米粒子包被的氨基的静电结合,可拉近量子点 与金纳米粒子之间的距离,形成 FRET 体系。





FRET 是一种通过偶极-偶极相互作用的非辐射能量传递过程,是在供体基团的激发状态下由一对偶极子介导的能量从供体向受体转移的过程。在此过程中没有光子辐射,故该过程是非辐射过程。 供体分子被激发后,当受体分子与供体分子相距一定距离,且二者的基态及第一电子激发态的振动能级间的能量差相适应时,处于激发态的供体将把一部分或全部能量转移给受体,受体被激发。如图2 所示,量子点价带上的粒子吸收光子后,跃迁到导带上,形成电子-空穴对,与此同时,金纳米粒子也会吸收光子而到达稳态2上,到达稳态2的一部分粒子 由于热运动又回到价带上,而一部分粒子产生局域等离子体振荡。当量子点与金纳米粒子之间的能量 差相适应时,量子点的能量转移给金纳米粒子即实现了能量转移过程。



Fig. 2 Schematic of FRET process

3.2 复合薄膜表面荧光

图 3(a) 所示是采用 SNOM 测量孔径为 100 nm 的针尖激发薄膜表面得到的薄膜整体形貌图。从图 中可以明显看出,金纳米粒子/CdSe 量子点荧光体 系分布于基底而形成薄膜,并且在图中能够清楚地 看到许多小的团簇,这是由金纳米粒子/CdSe 量子 点结合在一起构成的,而这些小的团簇里面包含不 同距离的荧光体系。

薄膜荧光峰分布的测量结果如图3(b)所示。



任意选取图 3(a)中的一个矩形区域(0.9 μm× 1.2 μm),均匀测量 248 个光谱采集点,单个荧光光 谱测量点积分时间为 4000 ms。在图 3(b)所示荧光 区域中能清楚地观察到金纳米粒子和 CdSe 量子点 能量转移体系的荧光峰位置。图 3(b)的明暗程度 表示荧光峰位置的不同:颜色较浅的位置其荧光峰 位置接近 530 nm;颜色较深的位置说明荧光峰位置 接近 526 nm。体系出现了明显的频移效应,其范围 是 526~530 nm,频移了 3 nm,且薄膜系统的荧光 相比量子点的荧光发生了 6.7 nm 的蓝移。说明量 子点与金纳米粒子之间的位置分布并不均匀。这可 能是由于金纳米粒子的加入改变了量子点所处的环 境,薄膜荧光峰位蓝移。金纳米粒子与量子点的不 同相对距离引起荧光强度的变化。选取图 3(b)中 明暗程度不同的位置,其对应的荧光光谱如图 3(c) 所示,发现荧光最强的地方并不是频移位置最大的 地方。



图 3 (a)薄膜表面整体形貌图;(b)薄膜荧光位置处的荧光峰分布;(c)薄膜不同位置处的荧光光谱图;(d)薄膜荧光强度分布图 Fig. 3 (a) Whole surface morphology of films; (b) fluorescence peak distribution at fluorescence positions of films; (c) fluorescence spectra at different positions of films; (d) fluorescence intensity distribution of films

基于图 3(b)荧光导出数据的荧光强度分布图 如图 3(d)所示,其中偏蓝的位置表示量子点与金纳 米粒子间的距离较近,粉色的位置表示量子点与金 纳米粒子间的距离较远。由于量子点与金纳米粒子 的外部包被不同种类的电荷,同种纳米粒子外部包 被的电荷相同而相互排斥,不同种类的纳米粒子外 部包被不同电荷而相互吸引。在稀溶液中,图 3(d) 中的不同颜色可认为表征了金纳米粒子与量子点间 的不同距离,而非同种纳米粒子间的距离。根据图

3(c)所示的荧光光谱图发现,不同距离下的量子点 荧光强度不同。在实验观察参数范围内,随着距离 的增大,系统的荧光强度逐渐增大。

3.3 金纳米粒子/CdSe 量子点间的距离对转移效 率的影响

依据 Förster 理论,能量转移效率为

$$E = \frac{r^{-6}}{r^{-6} + R_0^{-6}},$$
 (1)

式中r为供体与受体之间的距离,R。为能量传递效

率达到50%时的距离。

 $R_0 = 8.78 \times 10 - 25k^2 \varphi n^{-4} j$, (2) 式中 k^2 为与供体、受体跃迁相互取向有关的因子; n 为溶剂的折射率; φ 为无受体存在时能量供体的 荧光量子产率;j 表示光谱重叠部分的积分。计算 时可认为能量供体与受体跃迁间的相互取向是无规 则的,即 $k^2 = 2/3^{[26]}$ 。由(2)式可以看出,供体和受 体间的距离以及供体发射谱与受体吸收谱的重叠积 分决定了 FRET 效率。实验中所用的金纳米粒子 尺寸均一,吸收位置基本一致,所使用的量子点均为 尺寸均一的 CdSe 量子点,这就保证了其发射光谱 和吸收光谱之间的重叠积分一致。因此可以近似认 为实验中体系的能量转移效率只与距离有关。金纳

1.8

1.51.2

0.6 0.3

 $^{0}\hat{0}$

0.3

0.6

 $X/\mu m$

0.9

mr/ 0.9

米粒子与量子点之间的距离虽然不能准确计算,但 可以利用图 4 所示的不同颜色即不同的荧光波长来 表征不同的距离。在图 4(a)中,颜色分布不均匀 说明薄膜中的量子点与金纳米粒子分布不均匀, CdSe 量子点可以看作是偶极子,在基片上的分布 是随机的,其取向也是随机的。当 CdSe 量子点受 激发后,不同取向的 CdSe 量子点的荧光被附近的 金纳米粒子再吸收,其体系的荧光偏振方向也是 不同的,故薄膜荧光受纳米粒子的随机分布方向 和晶面的影响,荧光收集方向上的荧光强度不同, 这与图 3(b)所示结果一致。因此,可以利用荧光 分布图中的不同颜色来表征量子点与金纳米粒子 间的不同距离。



图 4 (a)荧光强度峰分布图;(b)薄膜荧光光谱图

Wavelength /nm

1.2

530

526

Fig. 4 (a) Fluorescence intensity peak distribution; (b) fluorescence spectra of films

$$E = 1 - I_{\rm DA} / I_{\rm D},$$
 (3)

采取荧光强度测量法检测能量转移效率,即通 过测量量子点在没有金纳米粒子和存在金纳米粒子 条件下的荧光强度来计算能量转移效率。这种方法 测量简单,对仪器设备要求低,是目前被普遍采用的 测量方法。当发生 FRET 时,供体荧光减弱,FRET 效率的表达式为

式中 I_{DA} 为受体存在时供体的荧光强度, I_D 为没有 受体时供体的荧光强度^[25]。根据(3)式计算图 4(b) 中每个点的荧光转移效率,结果如表 1 所示,其中不 含金纳米粒子条件下的量子荧光强度如图 3(c)所 示,为 5970 arb. units。

表 1	薄膜不同位置处 FRET 计算表	

Table 1 Calculati	on table of	FRET a	at different	positions	of films
-------------------	-------------	--------	--------------	-----------	----------

Position No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Film fluorescence	910	1546	2483	2699	2999	3029	2937	3067
intensity /arb. units	218							
Interact fluorescence	3325	2024	1087	871	631	541	633	503
intensity /arb. units								
E	0.5600	0.3370	0.1854	0.1481	0.1057	0.0906	0.1060	0.0843

表1中的荧光强度为所测得的薄膜荧光强度, 以没有加入金纳米粒子条件下的荧光强度减去薄膜 测得的荧光强度作为相互作用荧光强度,认为这部 分荧光就是量子点提供给金纳米粒子的荧光。其中 的相对距离为近场显微镜测得的以光谱表征的距 离,并非精确的距离,但已经可以说明金纳米粒子与 量子点间的相对距离变化的大小。表1数据表明, 随着距离的增加,薄膜荧光强度增加,相互作用荧光 强度增加,能量转移效率减小,故金纳米粒子对量子 点的作用随着它们之间距离的增加而越来越小。但 荧光并不会完全淬灭,因为金纳米粒子与量子点的 表面都有基团包覆,基团的链长决定了它们之间会 有一定的距离,而它们表面的正负电荷由于静电作 用,距离不会很远,可以发生 FRET。根据表 1,得



图 5 量子点与金纳米粒子间的距离对(a)薄膜荧光强度、(b)相互作用的荧光强度及(c)系统能量转移效率的影响 Fig. 5 Effects of distance between quantum dot and gold nanoparticle on (a) fluorescence intensity of films, (b) interactional fluorescence intensity, and (c) system energy transfer efficiency

到相对距离对系统荧光强度的影响,如图 5(a)所 示。由图 5(b)、(c)可知,相互作用的荧光强度和能 量转移效率随相对距离的变化趋势是类似的,而薄 膜荧光强度随相对距离的变化呈相反趋势,如 图 5(c) 所示。实验数据与拟合曲线吻合良好,表明 实验得到的能量转移效率与距离间的关系与传统 Förster FRET 模型一致。

结 论 4

利用自组装的方法,通过带有羧基的量子点和 带有氨基的金纳米粒子的静电结合,构建了荧光共 振能量转移系统,通过荧光近场显微镜分析了距离 对金纳米粒子/CdSe 量子点系统荧光强度的影响规 律。结果表明,体系荧光强度与荧光位置均发生变 化。荧光强度随着金纳米粒子的加入出现猝灭现 象,荧光位置发生 6 nm 蓝移。利用近场显微镜观 察到不同的荧光谱,表明金纳米粒子与量子点间的 不同距离导致了荧光共振不同的转移效率,该结果 符合传统 Förster 荧光能量转移模型,更重要的是 FRET 效率和相互作用的荧光强度随距离的变化趋 势一致。研究结果为以 FRET 体系为基础的高性 能光电子器件的制备提供了参考。

参 考 文 献

- [1] Lee Y S, Gopi C V V M, Reddy A E, et al. High performance of TiO2/CdS quantum dot sensitized solar cells with a Cu-ZnS passivation layer [J]. New Journal of Chemistry, 2017, 41(5): 1914-1917.
- $\lceil 2 \rceil$ Husseini H B A, Naimee K A A, Alkhursan A H, et al. External modes in quantum dot light emitting diode with filtered optical feedback [J]. Journal of Applied Physics, 2016, 119(22): 100-107.
- Zhang J, Zhang J, Geng J J, et al. Application of [3] PbS quantum dots in luminescent solar concentrator [J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(1): 0123003.

张俊,张军,耿俊杰,等.PbS量子点在荧光集光太 阳能光伏器件上的应用「J「.光学学报, 2012, 32(1): 0123003.

- [4] Cheng C, Hu N S. Broadband PbSe quantum-dotdoped fiber amplifiers from 1250 nm to 1370 nm[J]. Acta Optica Sinica, 2016, 36(4): 0406002. 程成,胡能树.1250~1370 nm 波带 PbSe 量子点宽 带光纤放大器 [J]. 光学学报, 2016, 36 (4): 0406002.
- [5] Chen Y F, Rosenzweig Z. Luminescent CdS quantum dots as selective ion probes [J]. Analytical Chemistry, 2002, 74(19): 5132-5138.
- [6] Jamieson T, Bakhshi R, Petrova D, et al. Biological applications of quantum dots[J]. Biomaterials, 2007, 28(31): 4717-4732.
- Xia Y S, Song L, Zhu C Q. Turn-on and near-[7] infrared fluorescent sensing for 2, 4, 6-trinitrotoluene based on hybrid (gold nanorod)-(quantum dot) assembly[J]. Analytical Chemistry, 2011, 83(4): 1401-1407.
- [8] Geng Y, Wang H L. Reflective fluorescence temperatures sensor based on dual-granularity CdSe/ ZnS doped quantum dots thin films [J]. Chinese Journal of Lasers, 2016, 43(5): 0514003. 耿琰, 王河林. 双粒度 CdSe/ZnS 掺杂量子点薄膜的 反射式荧光温度传感器[J]. 中国激光, 2016, 43(5): 0514003.
- [9] Zhang H, Xu T, Li C W, et al. A microfluidic device with microbead array for sensitive virus detection and genotyping using quantum dots as fluorescence labels [J]. Biosensors & Bioelectronics, 2010, 25(11): 2402-2407.
- [10] Shankar S S, Rai A, Ankamwar B, et al. Biological synthesis of triangular gold nanoprisms [J]. Nature Materials, 2004, 3(7): 482-488.
- $\lceil 11 \rceil$ Fujita T, Guan P, Mckenna K, et al. Atomic origins of the high catalytic activity of nanoporous gold [J]. Nature Materials, 2012, 11(9): 775-780.

- [12] Chandra D, Jena B K, Raj C R, et al. Functionalized mesoporous cross-linked polymer as efficient host for loading gold nanoparticles and its electrocatalytic behavior for reduction of H₂O₂ [J]. Chemistry of Materials, 2015, 19(25): 6290-6296.
- [13] Elghanian R, Storhoff J J, Mucic R C, et al. Selective colorimetric detection of polynucleotides based on the distance-dependent optical properties of gold nanoparticles [J]. Science, 1997, 277 (5329): 1078-1081.
- [14] Yamazoe S, Naya M, Shiota M, et al. Large-area surface-enhanced Raman spectroscopy imaging of brain ischemia by gold nanoparticles grown on random nanoarrays of transparent boehmite[J]. ACS Nano, 2015, 8(6): 5622-5632.
- [15] Saha K, Agasti S S, Kim C, et al. Gold nanoparticle in chemical and biological sensing [J]. Chemical Reviews, 2012, 112(5): 2739-2779.
- [16] Förster T. Intermolecular energy migration and fluorescence[J]. Annals of Physics, 1948, 2: 55-75.
- [17] Huang C C, Yang Z, Lee K H, et al. Synthesis of highly fluorescent gold nanoparticles for sensing mercury(II) [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2007, 46(36): 6824-6828.
- [18] Stryer L, Haugland R P. Energy transfer: A spectroscopic ruler [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1967, 58(2): 719-726.
- [19] Tan H, Ni Z Y, Pi X D, et al. Research progress in application of silicon quantum dots in optoelectronic devices [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2017, 54(3): 030006.
 谭华, 倪朕伊, 皮孝东, 等. 硅量子点在光电器件中

的应用研究进展[J].激光与光电子学进展, 2017,

54(3): 030006.

[20] Shan G C, Huang W. Theoretical study of single-pair fluorescence resonant energy transfer spectroscopy in microcavity[J]. Acta Optica Sinica, 2009, 29(4): 1049-1053.
单光存,黄维. 微腔中单分子对荧光共振能量转移光

谱学的理论研究[J].光学学报,2009,29(4):1049-1053.

- [21] Sapsford K E, Granek J, Deschamps J R, et al. Monitoring botulinum neurotoxin an activity with peptidefunctionalized quantum dot resonance energy transfer sensors[J]. ACS Nano, 2011, 5(4): 2687-2699.
- [22] Goryacheva O A, Beloglazova N V, Vostrikova A M, et al. Lanthanide-to-quantum dot Förster resonance energy transfer (FRET): Application for immunoassay[J]. Talanta, 2017, 164: 377-385.
- [23] Medintz I L, Clapp A R, Mattoussi H, et al. Selfassembled nanoscale biosensors based on quantum dot FRET donors [J]. Nature Materials, 2003, 2(9): 630-638.
- [24] Lunz M, Bradley A L, Chen W Y, et al. Twodimensional Förster resonant energy transfer in a mixed quantum dot monolayer: Experiment and theory[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2015, 113(8): 3084-3088.
- [25] Liang G X, Pan H C, Li Y, et al. Near infrared sensing based on fluorescence resonance energy transfer between Mn: CdTe quantum dots and Au nanorods [J]. Biosensors & Bioelectronics, 2009, 24(12): 3693-3697.
- [26] Xia L, Kong X G, Liu X M, et al. An upconversion nanoparticle-Zinc phthalocyanine based nanophotosensitizer for photodynamic therapy [J]. Biomaterials, 2014, 35(13): 4146-4156.