溶液环境中 CdSeS 量子点与金纳米颗粒相互作用

韩荣成¹ 喻 敏¹ 沙印林^{1,2,*}⁽¹⁾北京大学医学部基础医学院生物物理系, 北京 100191; ⁽²⁾北京大学前沿交叉学科研究院, 北京 100871)

摘要: 选用不同发射波长的合金型 CdSeS 量子点(QDs), 研究溶液状态下量子点和金纳米颗粒(AuNPs)相互作用及离子强度、pH 值、距离等诸多因素对相互作用的影响, 在此基础上对相互作用的机理进行了分析. 在溶液状态下, 金纳米颗粒可以高效地淬灭量子点, Stern-Volmer 淬灭常数 K_{sv} 值在 $10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 数量级. 这种淬灭效应与距离、光谱之间叠合程度等密切相关, 受溶液极性、离子强度、pH 值的影响较小. 金纳米颗粒与量子点相互作用的机理较为复杂, 以能量转移为主. 研究结果对设计更高效的生物传感器及更全面认识金纳米颗粒与量子点相互作用的机理具有重要意义.

关键词: 量子点; 金纳米颗粒; 淬灭; 能量转移

中图分类号: O644; TB383

Interaction between CdSeS Quantum Dots and Gold Nanoparticles in Solution

HAN Rong-Cheng¹ YU Min¹ SHA Yin-Lin^{1,2,*}⁽¹⁾Department of Biophysics, School of Basic Medical Sciences, Peking University, Beijing 100191, P. R. China;⁽²⁾Biomed-X Center, Peking University, Beijing 100871, P. R. China)

Abstract: We studied the interaction between CdSeS quantum dots (QDs) and gold nanoparticles (AuNPs) in solution. We found that the photoluminescence (PL) intensity of the QDs was efficiently quenched by the AuNPs with extraordinarily high Stern-Volmer quenching constant (K_{sv}) values that approach $10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$. The quenching efficiency is strongly related to the spectral overlap and the distance between the QDs and AuNPs and is independent of solvent polarity, ion strength, and pH value. These results suggest that this superquenching behavior can be attributed to a long-range (Förster-type) energy transfer. Our findings allow for the design of exquisite multiple Förster resonance energy transfer (FRET)-based biosensors for the highly sensitive and simultaneous monitoring of multiple molecules in live cells.

Key Words: Quantum dots; Gold nanoparticles; Quenching; Energy transfer

由于量子点吸收谱宽、发射谱窄、光稳定性强、光谱可调谐等独特的光学属性, 其在生命科学, 尤其是长时间示踪成像、单分子探测等领域^[1-4]具有广泛的应用价值. 同样作为纳米粒子的金纳米颗粒, 由于其具有摩尔消光系数大^[5]、易于表面修饰、生物相容性好等诸多优点, 非常适合作为荧光共振能量

转移体系中的受体, 已被广泛应用于生物传感器等生物研究领域^[6-8]. 鉴于金纳米颗粒和量子点的各自优良的光学属性, 量子点与金纳米颗粒体系有望在生物领域, 尤其是生物传感和生物成像等方面有良好的应用前景. 正是基于上述的考虑, 越来越多的科研工作者开始关注、研究量子点与金纳米颗粒

Received: July 29, 2010; Revised: October 21, 2010; Published on Web: December 16, 2010.

*Corresponding author. Email: shyl@hsc.pku.edu.cn; Tel: +86-10-82801278.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (973) (2007CB935801).

国家重点基础研究发展规划项目(2007CB935801)资助

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

体系.

El-Sayed等^[9]研究了溶液状态下,金纳米颗粒和金纳米棒对CdSe量子点的淬灭效应. Gueroui等^[10]在单分子水平研究量子点与金纳米颗粒两者相互作用,通过调控双链脱氧核糖核酸(DNA)长度调节两者之间的距离,结果发现,量子点与金纳米颗粒两者相互作用是与距离有关的能量共振转移.但是,也有文献报道,在金颗粒^[11]或者粗糙的金膜^[12]上CdSe/ZnS量子点的荧光强度却是增强的,这种增强效应被认为和表面等离子体有关.尽管量子点与金纳米颗粒体系受到越来越多的关注和研究,并且基于两者相互作用的生物学应用的研究已有报道,如Dyadyusha等^[13]已经将量子点与金纳米颗粒体系应用于生物传感器的研究; Oh等^[14]将量子点与金纳米颗粒体系应用于生物分子间相互作用研究.但量子点与金纳米颗粒相互作用的机理还不甚明了,不同研究者得到的结论不尽相同甚至差异较大.

根据文献,量子点与金纳米颗粒相互作用主要存在能量传递和电子转移两种途径.然而,以前研究均局限于单一发光种类的量子点与金纳米颗粒的相互作用,并且也没有对外界环境对两者相互作用的影响做系统的研究.由于能量传递受供体-受体之间光谱的重叠程度及两者之间的相对距离影响较大,所以通过改变受体的发射谱可以直观、方便地研究量子点与金纳米颗粒相互作用的机理.而电子转移途径受环境变化的影响较大,改变研究体系的环境可方便地研究电子转移途径是否在量子点与金纳米颗粒相互作用中存在以及在多大程度上起作用.针对量子点与金纳米颗粒体系研究现状,本文选用不同发射波长的、颗粒尺度相同的合金型CdSeS量子点^[15],研究在溶液中量子点与金纳米颗粒相互作用及溶液极性、距离、离子强度、pH值等诸多因素对两者相互作用的影响,在此基础上对两者相互作用的机理进行阐明.

1 实验部分

1.1 试剂

氯金酸(HAuCl₄, 99.9%)、氧化镉(CdO, 99.0%)、硒粉(Se, 99.9%)、硫粉(S, 99.5%)均购自北京化学试剂公司; 三正辛胺(TOA, 97.0%)购自上海元越化学试剂有限公司; 多聚马来酸酐、四辛基溴化铵(98.0%)、十二烷基硫醇(≥98.0%)、硼氢化钠(98.0%)、交联剂(≥95.0%)、正三辛基膦(TOP,

99.0%)均购自Sigma-Aldrich公司; 丹宁酸(95.0%)、柠檬酸钠(99.0%)购自Acros Organics公司. 在使用前,所有药品均没有进行任何纯化处理. 实验用水为18 MΩ·cm超纯水.

1.2 仪器设备

电子调温电热套(98-I-B型,天津市泰斯特仪器有限公司),电子节能控温仪(WKY型号,郑州长城科工贸有限公司),电子天平(CP225D型, Sartorius, 德国),电磁搅拌(RCT basic型, Kika Werke, 德国),超声波清洗器(KQ-100B型, 昆山市超声仪器有限公司),旋转蒸发仪(BÜCHI Rotavapor R-205, 瑞士),恒温水浴锅(BÜCHI Heating B-490, 瑞士),台式pH测试仪(Orion 868型, 美国),超纯水系统(UPW-30S型, 北京市历元电子仪器公司),荧光分光光度计(F-4500, 日立, 日本); 紫外-可见分光光度计(TU-1901, 北京普析通用仪器有限责任公司).

1.3 纳米颗粒制备

1.3.1 疏水CdSeS量子点制备^[16]

氮气保护下,将含有CdO (256.8 mg, 2.0 mmol)、油酸(OA, 2.5 mL)的三正辛胺(TOA, 20 mL)溶液缓慢加热至300 °C,得无色溶液. 迅速注入事先配好的含有Se和S的TOP溶液(5.0 mL),剧烈搅动使其反应30 s. 反应结束后,撤去加热套,反应液自然降至室温. 大量乙醇沉降、洗涤三遍. 最后将得到的沉淀真空干燥,所得粉末即为纯化量子点,可用于后续研究. 量子点的发射波长可通过调控Cd:Se:S三者比例获得.

1.3.2 亲水CdSeS量子点制备^[17]

称取89.6 mg多聚马来酸酐,溶解于5.0 mL氯仿中. 称取2.55 mg量子点溶于1.0 mL氯仿中. 将量子点溶液缓慢逐滴加入多聚马来酸酐溶液中,电磁搅拌2 h左右. 称取13.0 mg交联剂(bis(6-aminohexyl) amine, BAA),溶于1.0 mL氯仿中,缓慢加入上述溶液中,继续搅拌30 min. 将上述反应体系使用旋转蒸发仪蒸干,得到贴壁或粉末状固体. 将所得到的固体中加入0.5×TBE缓冲液6.0 mL,超声5–10 min. G75葡聚糖凝胶层析柱分离纯化,即得水溶性量子点.

1.3.3 疏水金纳米颗粒制备^[18]

配制溶液. A液: 30 mL的30 mmol L⁻¹的HAuCl₄水溶液; B液: 80 mL的50 mmol L⁻¹(C₁₂H₂₅)₂(CH₃)₂NBr的CH₂Cl₂溶液. 将A、B两液混合,剧烈搅拌15–20 min,使AuCl₄⁻由水相完全转移到CH₂Cl₂有

机溶剂中. 室温下, 向有机相(上层液)中加入十二烷基硫醇, 然后缓慢加入 25 mL、 0.40 mol L^{-1} 还原剂 (NaBH_4), 有机相在数秒内由橙黄变为深褐色, 持续搅拌 3 h. 将有机相分离出来, 旋转蒸发至 10 mL, 倒入 400 mL 乙醇中将硫醇去除. 于 -18°C 保存过夜, 滤出褐色沉淀即为疏水金纳米颗粒, 乙醇洗涤三遍, 可用于后续研究.

1.3.4 亲水金纳米颗粒制备^[19]

配制溶液. A 液: 将 1%、1.0 mL HAuCl_4 溶液加水稀释至 80 mL; B 液: 将 1%、4.0 mL 柠檬酸钠溶液和 1%、0.10 mL 鞣酸溶液稀释至 20 mL. 将 A、B 两液分别水浴加热到 60°C . 剧烈搅拌下, 将 A 液迅速加入 B 液, 继续加热直至溶液变成葡萄酒色, 时间 7–10 min. 所得金纳米颗粒溶液经离心水洗三遍即可得到纯化的金纳米颗粒.

1.4 不同浓度金纳米颗粒与 CdSeS 量子点的相互作用

固定量子点的量 ($50 \mu\text{L}$, $0.10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), 滴加不同量的 AuNPs, 补加适量的氯仿或超纯水保证终体积 1.0 mL 不变, 分别测量体系的荧光强度.

1.5 不同发射波长 CdSeS 量子点与金纳米颗粒的相互作用

相同量的金纳米颗粒与不同发射波长的量子点溶液 ($50 \mu\text{L}$, $0.10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 混合, 补加适量的氯仿或超纯水保证终体积 1.0 mL 不变, 分别测量体系的荧光强度.

1.6 稀释实验

量子点溶液作为对照组、量子点与金纳米颗粒混合液作为实验组, 两组等比例稀释, 然后测定相应的光致发光谱.

1.7 离子强度实验

保证量子点和金纳米颗粒物质的量不变的情况下, 分别测定不同离子强度下, 两者混合液的光致发光谱.

1.8 pH 实验

量子点溶液作为对照组、量子点与金纳米颗粒混合液作为实验组, 在不同 pH 值下测定两组的光致发光谱.

1.9 样品的光学表征

实验中均采用如下测定条件对样品进行光致发光性质的表征. 用日立 FL-4500 型荧光分光光度计, 25°C 水浴, 1 cm 比色池, 激发狭缝: 5.0 nm ; 发射狭缝: 5.0 nm ; 扫描速率: 1200 nm min^{-1} ; 光电倍增管

电压: 700 V ; 响应时间: 0.5 s .

2 结果与讨论

2.1 制备的纳米颗粒的光谱学表征

图 1 显示的是所制备的水溶性 CdSeS 量子点的光致发光谱和金纳米颗粒的紫外-可见吸收谱. 从图中可以看出, 量子点的发射谱较窄且对称, 表明制备的量子点具有良好的发光性质; 制备的金纳米颗粒的等离子体共振吸收峰在 520 nm 处. 金纳米颗粒的吸收谱与量子点的发射谱之间存在不同程度的叠合, 这为两者之间可能的能量传递奠定了基础.

2.2 金纳米颗粒对量子点的超级淬灭效应

在实验中我们发现, 溶液状态下, 金纳米颗粒可以淬灭量子点. 而且, 金纳米颗粒的浓度在低至 $1 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时仍可以高效地淬灭量子点. 一般地, 一个自由分散在三维体系内, 受-供体体系中供体的荧光衰减符合下面的方程^[20–22]:

$$I_D(t) = I_D^0 \exp \left[-t/\tau_0 - 2\gamma \left(\frac{t}{\tau_D} \right)^{1/2} \right]$$

其中, I_0 代表供体的荧光强度, I_0^0 代表供体的初始荧光强度, τ_0 代表供体的荧光寿命, τ_0 为淬灭剂不存在时荧光分子的平均寿命. 而 $\gamma = A/A_0$, A 是受体的摩尔浓度, A_0 是临界浓度, 代表的是发生 76% 能量转移时的受体的浓度. 如果 R_0 (Förster 半径) 的单位是 cm , 那么 A_0 (单位为 mol L^{-1}) 就可以由下式计算得出^[23]:

$$A_0 = \frac{3000}{2\pi^{3/2} N R_0^3}$$

假设, 量子点的 R_0 是 6.0 nm ^[24], 那么 A_0 就是 $2.06 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. 即理论上只有当金纳米颗粒的浓度达到

图1 水溶液状态下金纳米颗粒吸收谱(曲线1)与量子点光致发光谱(曲线2–5)

Fig.1 Absorbance spectra of AuNPs (line 1) and the PL spectra of QDs (line 2–5) in aqueous solution

2.06 mmol L⁻¹时,才能有效地淬灭量子点.而实际情况是,金纳米颗粒在 nmol·L⁻¹级就可以有效地淬灭量子点.

图2显示的是溶液状态下,向量子点溶液中滴加不同量的金纳米颗粒溶液时,量子点的光致发光强度的变化.从图中可以看出,随着金纳米颗粒浓度的增加,量子点的荧光强度逐渐下降,并且这种下降与金纳米颗粒的浓度之间存在线性关系,即金纳米颗粒对量子点的淬灭符合 Stern-Volmer 方程.

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_{sv}[Q]$$

式中, F_0 和 F 分别是不存在和存在淬灭剂金纳米颗粒时量子点的光致发光强度; $[Q]$ 是金纳米颗粒浓度; K_{sv} 是淬灭常数.进一步分析表明,其淬灭常数 K_{sv} 值是在 10^8 L·mol⁻¹ 数量级,远远大于普通的荧光染料的淬灭常数.这种超大 K_{sv} 值的现象被称为超级淬灭^[25-26]或放大的淬灭^[27].这种现象最早是在研究甲基紫精(MPSPPV)淬灭时发现的,其 K_{sv} 值是 1×10^7 L·mol⁻¹^[25].文献还报道了金纳米颗粒产生的 K_{sv} 可以高达 1.29×10^{10} L·mol⁻¹^[28]甚至 1×10^{11} L·mol⁻¹^[29].

2.3 淬灭机理研究

根据文献,这种超级淬灭的机理主要有以下几种:能量传递^[22]、电子转移^[9,30]和通过静电相互作用形成不发光的淬灭复合物^[25].

具体到我们的实验体系,金纳米颗粒表面包覆柠檬酸根离子而带负电^[31-32],量子点表面暴露羧基也带负电^[17].由于同种电荷相互排斥,金纳米颗粒对量子点的淬灭通过形成淬灭复合物的途径可以排除.淬灭常数公式:

$$K_{sv} = \tau_0 k_q$$

其中 k_q 为动态荧光淬灭速率常数.由于量子点的 τ_0

在 10–100 ns 之间^[33],由上式可得 $k_q = 1.4 \times 10^{16} - 1.4 \times 10^{15}$ L·mol⁻¹·s⁻¹,远远大于传统淬灭剂对生物大分子的最大扩散碰撞淬灭速率常数 2.0×10^{10} L·mol⁻¹·s⁻¹ 这一数值^[34],因此,不能用常规的扩散控制动态淬灭理论来解释金纳米颗粒对量子点荧光淬灭.我们认为,这种超级淬灭现象可能与量子点的长的荧光寿命及金纳米颗粒的表面等离子体有关.长的荧光寿命可以保证处于激发态的量子点有足够的时间与金纳米颗粒发生碰撞进而将能量转移给它.据文献^[23]报道,当供体的荧光寿命超过 100 ns 时,有效淬灭供体所需的受体浓度可以降低 1000 倍.此外,理论计算表明,在金属颗粒存在的情况下,由于表面等离子体共振的存在,能量转移的速率会有 $10^4 - 10^5$ 的增强^[35].当然,金纳米颗粒的巨大的摩尔消光系数(约 5.0×10^7 L·mol⁻¹·cm⁻¹)^[5]也是高效淬灭的基础.

此外,进一步实验表明,金纳米颗粒对不同发射波长的量子点的淬灭效应是有差异的.表1显示的是不同发射波长 CdSeS 量子点与金纳米颗粒相互作用的情况.从表1可以看出,随着量子点发射峰由短波到长波,其 K_{sv} 值是逐渐降低的.进一步的淬灭效率计算也证明了这一点.通过计算金纳米颗粒的吸收谱与量子点的发射谱的叠合面积 $J(\lambda)$ 可以看出, K_{sv} 值的变化是与其 $J(\lambda)$ 的大小变化一致的(表1).这提示,金纳米颗粒和量子点之间的相互作用机理可能是能量共振转移.由于能量共振转移是不受溶剂极性影响的^[23],改变溶液的极性应该对基于能量共振转移的淬灭效率影响较小.于是,我们又研究了量子点和金纳米颗粒在非极性溶剂氯仿里的相互作用.实验结果表明,在非极性溶剂氯仿溶液里,金纳米颗粒仍可以高效地淬灭量子点.其 K_{sv} 是 0.90×10^8 L·mol⁻¹,同极性水溶液里的 K_{sv} 类似,均在

图2 溶液状态下金纳米颗粒对 CdSeS 量子点的超级淬灭效应

Fig. 2 Superquenching of CdSeS QDs by AuNPs in solution

(A) The representative photoluminescence spectra of QDs mixed with different AuNPs. The concentration of QDs is $50 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

(B) Stern-Volmer plot of QDs quenching by AuNPs. The error bars represent the standard error of three replications.

The P means the ratio of photoluminescence (PL) intensity of QDs without and with AuNPs.

表1 水溶液状态下金纳米颗粒对不同发射波长量子点的淬灭常数及淬灭效率
Table 1 The K_{sv} values and quenching efficiency of QDs-AuNPs system in aqueous solutions

QDs	$10^{-5}K_{sv}/(L \cdot mol^{-1})$	Quenching efficiency (%)	$J(\lambda)^a$
QD525	1.41 ± 0.03	—	45.0 ± 2.3
QD516	1.04 ± 0.02	37.2 ± 1.9	43.7 ± 2.3
QD574	0.63 ± 0.01	33.2 ± 1.7	24.5 ± 1.2
QD613	0.55 ± 0.02	20.9 ± 1.0	14.0 ± 0.7

^athe overlap between the emission of QDs and the absorption of AuNPs.

$10^8 L \cdot mol^{-1}$ 数量级. 这就进一步肯定了我们的推断: 量子点和金纳米颗粒之间的相互作用机理可能是能量共振转移.

由于能量共振转移效率 E 是与距离紧密相连的, 在不改变两者比例前提下, 我们研究了距离对金纳米颗粒与量子点之间相互作用的影响. 为研究溶液中金纳米颗粒、量子点两者相对距离的变化对其相互作用的影响, 采用等比例稀释的办法. 其基本思想是, 根据爱因斯坦布朗运动方程:

$$d=(2Dt)^{\frac{1}{2}}=(\frac{RT}{N_A} \frac{t}{3\pi\eta r})^{\frac{1}{2}}$$

式中, d 为粒子的平均位移, D 为扩散系数, N_A 为阿伏加德罗常数, η 为粘度系数, r 为颗粒半径, T 为绝对温度, R 波耳兹曼常数. 由上式可知, 对于一个固定的研究体系, 单位时间内颗粒运动的位移 d 是个常数. 金纳米颗粒和量子点碰撞几率是与两者在溶液中运动速率的大小和两者距离的远近相关联的. 距离一定时, 运动速率大, 两者碰撞几率就大; 速率小, 两者碰撞几率就小. 溶液稀释, 可以等效成溶液体积的扩大, 相应地, 颗粒的运动范围扩大, 当 d 固定时, 两者碰撞所需时间延长, 碰撞几率降低. 因此, 可以用稀释倍数的立方根的倒数来表征两者相

对距离. 具体实验时, 采用单独量子点作为对照组, 量子点(与试验组相同量)与金纳米颗粒混合液作为试验组, 同时等比例稀释, 测定试验组与对照组的光致发光谱, 将两者的差值(与对照组的原液做归一)作为淬灭效率, 其结果如图4所示. 随着距离的加大, 金纳米颗粒对量子点的淬灭是急剧下降的. 当距离太大时, 这种淬灭效率将为零. 虽然我们不能准确地计算量子点和金纳米颗粒之间的距离, 但是距离对量子点和金纳米颗粒之间相互作用的影响是存在的, 并且这种影响是巨大的. 更为重要的, 量子点和金纳米颗粒之间相互作用与距离变化的趋势是与荧光共振能量转移(FRET)中距离对转移效率的影响一致的(图4B). 在FRET中, 随着供体-受体之间距离 r 的加大, 能量转移的效率是急剧下降的, 当 r 增大到 $2R_0$ 时, 能量转移效率 E 降低为 1.5%.

电子转移也是一种常见的荧光淬灭的形式. 电子转移受外界环境, 尤其是离子强度、pH 值等的影响较大. 为此, 我们专门研究了不同离子强度和不同 pH 值下的量子点和金纳米颗粒之间相互作用. 图5显示的是离子强度对量子点和金纳米颗粒之间相互作用的影响. 相同条件下, 离子强度对量子点

图4 相对距离对金纳米颗粒与量子点相互作用的影响

Fig.4 Effect of relative distance on the interaction between AuNPs and CdSeS QDs

(A) The PL intensity of QDs and QDs-AuNPs under different dilution multiple; The dilution multiple for stock solution was defined as 1.
(B) The quenching efficiency decreased with increasing the relative distance between QDs and AuNPs through dilution.
The relative distance between QDs and AuNPs in stock solution was defined as 1.

图5 离子强度对金纳米颗粒与量子点相互作用的影响
Fig.5 Effect of ionic strength on the interaction between AuNPs and CdSeS QDs

图6 pH对金纳米颗粒与量子点相互作用的影响
Fig.6 Effect of pH on the interaction between AuNPs and CdSeS QDs

(A) effect of pH value on the PL intensity of QDs mixed with or without AuNPs; (B) effect of pH value on the quenching efficiency

本身的发光强度几乎没有影响(发光强度变化 $<5\%$)。从总体趋势上看,离子强度对量子点和金纳米颗粒相互作用有影响,离子强度有利于金纳米颗粒对量子点的淬灭,但是这种效应对体系影响不大(大约30%)。图6显示的是pH值对量子点和金纳米颗粒之间相互作用的影响。图6A显示的是不同pH值下QDs(空白对照组)和QD-AuNPs(试验组)两个体系中发光强度变化情况。而图6B是淬灭效率与不同pH值之间的关系图。这里的淬灭效率是QDs(空

白对照组)和QD-AuNPs(试验组)两个体系发光强度的差值与空白对照的归一化处理后的结果。在7.0附近pH值对量子点和金纳米颗粒之间相互作用的影响基本没有影响。但是pH值小于5.0以下,pH值对QDs的淬灭效率的影响是巨大的。由于pH对荧光影响的复杂性,我们认为,pH值小于5.0时,量子点表面的酸根电离平衡发生改变,导致量子点表面的电荷改变,而金纳米颗粒表面覆盖的是柠檬酸根离子,受pH值影响较小。最终的结果是两者之间电荷排斥力降低,碰撞几率大大增加,导致淬灭效率大大提高。此外,据文献报道,量子点表面的疏水烷基链可以有效阻止量子点与周围环境之间进行电子转移^[36]。在我们的实验体系中,多聚马来酸酐法包层不会引起量子点表面三辛基氧化膦(TOPO)疏水烷基链的替换^[18],所以,即使存在电子转移,这种效应也是微弱的,不足以说明巨大的 K_{sv} 值和超淬灭现象。虽然不能排除电荷转移,但是可以肯定的是电子转移不是金纳米颗粒淬灭量子点的主要形式。

3 结 论

选用不同发射波长的量子点,研究在溶液中量子点和金纳米颗粒相互作用及离子强度、pH值、距离等诸多因素对两者相互作用的影响,在此基础上对两者相互作用的机理进行阐明。在溶液状态下,金纳米颗粒可以高效地淬灭量子点, K_{sv} 值为 $10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 数量级。在非极性环境下,这种淬灭仍然可以高度保持,其 K_{sv} 值仍然维持在 $10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 数量级。这种淬灭效应是与距离、光谱之间叠合程度等密切相关的,受溶液离子强度的影响较小。金纳米颗粒与量子点相互作用的机理较为复杂,以能量转移为主,可能有电子转移。我们的结果对设计更高效的生物传感器及更全面认识金纳米颗粒与量子点相互作用的机理具有重要意义。

References

- 1 Alivisatos, A. P. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*: 13226
- 2 Bruchez, M.; Moronne, M.; Gin, P.; Weiss, S.; Alivisatos, A. P. *Science*, **1998**, *281*: 2013
- 3 Chan, W. C. W.; Nie, S. M. *Science*, **1998**, *281*: 2016
- 4 Michalet, X.; Pinaud, F. F.; Bentolila, L. A.; Tsay, J. M.; Doose, S.; Li, J. J.; Sundaresan, G.; Wu, A. M.; Gambhir, S. S.; Weiss, S. *Science*, **2005**, *307*: 538
- 5 Liu, X. O.; Atwater, M.; Wang, J. H.; Huo, Q. *Colloids Surf. B*, **2007**, *58*: 3

- 6 Dulkeith, E.; Morteani, A. C.; Niedereichholz, T.; Klar, T. A.; Feldmann, J.; Levi, S. A.; van Veggel, F. C. J. M.; Reinhoudt, D. N.; Moller, M.; Gittins, D. I. *Phys. Rev. Lett.*, **2002**, **89**: 203002
- 7 Dubertret, B.; Calame, M.; Libchaber, A. J. *Nat. Biotechnol.*, **2001**, **19**: 680
- 8 Du, H.; Disney, M. D.; Miller, B. L.; Krauss, T. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**: 4012
- 9 Nikoobakht, B.; Burda, C.; Braun, M.; Hun, M.; El-Sayed, M. A. *Photochem. Photobiol.*, **2002**, **75**: 591
- 10 Gueroui, Z.; Libchaber, A. *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, **93**: 166108
- 11 Kulakovich, O.; Strekal, N.; Yaroshevich, A.; Maskevich, S.; Gaponenko, S.; Nabiev, I.; Woggon, U.; Artemyev, M. *Nano Lett.*, **2002**, **2**: 1449
- 12 Shimizu, K. T.; Woo, W. K.; Fisher, B. R.; Eisler, H. J.; Bawendi, M. G. *Phys. Rev. Lett.*, **2002**, **89**: 117401
- 13 Dyadyusha, L.; Yin, H.; Jaiswal, S.; Brown, T.; Baumberg, J. J.; Booy, F. P.; Melvin, T. *Chem. Commun.*, **2005**: 3201
- 14 Oh, E.; Hong, M. Y.; Lee, D.; Nam, S. H.; Yoon, H. C.; Kim, H. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**: 3270
- 15 Bailey, R. E.; Nie, S. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**: 7100
- 16 Jang, E.; Jun, S.; Pu, L. *Chem. Commun.*, **2003**: 2964
- 17 Pellegrino, T.; Manna, L.; Kudera, S.; Liedl, T.; Koktysh, D.; Rogach, A. L.; Keller, S.; Radler, J.; Natile, G.; Parak, W. J. *Nano Lett.*, **2004**, **4**: 703
- 18 Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D.; Whyman, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**: 801
- 19 Solt, J. W.; Geuze, H. J. *Eur. J. Cell Biol.*, **1985**, **38**: 87
- 20 Birks, J. B.; Georghio, S. J. *Phys. B- At. Mol. Opt. Phys.*, **1968**, **1**: 958
- 21 Eisenthal, K. B.; Siegel, S., *J. Chem. Phys.*, **1964**, **41**: 652
- 22 Bennett, R. G. *J. Chem. Phys.*, **1964**, **41**: 3037
- 23 Lakowicz, J. R. Principles of fluorescence spectroscopy. 3rd ed. New York: Springer, 2006: 954–960
- 24 Medintz, I. L.; Clapp, A. R.; Mattoussi, H.; Goldman, E. R.; Fisher, B.; Mauro, J. M. *Nature Materials*, **2003**, **2**: 630
- 25 Chen, L. H.; McBranch, D. W.; Wang, H. L.; Helgeson, R.; Wudl, F.; Whitten, D. G. *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.*, **1999**, **96**: 12287
- 26 Jiang, H.; Zhao, X. Y.; Schanze, K. S. *Langmuir*, **2006**, **22**: 5541
- 27 Harrison, B. S.; Ramey, M. B.; Reynolds, J. R.; Schanze, K. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**: 8561
- 28 Guan, H. L.; Zhou, P.; Zhou, X. L.; He, Z. K. *Talanta*, **2008**, **77**: 319
- 29 Fan, C. H.; Wang, S.; Hong, J. W.; Bazan, G. C.; Plaxco, K. W.; Heeger, A. J. *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.*, **2003**, **100**: 6297
- 30 Swager, T. M. *Acc. Chem. Res.*, **1998**, **31**: 201
- 31 Demers, L. M.; Ostblom, M.; Zhang, H.; Jang, N. H.; Liedberg, B.; Mirkin, C. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**: 11248.
- 32 Storhoff, J. J.; Elghanian, R.; Mirkin, C. A.; Letsinger, R. L. *Langmuir*, **2002**, **18**: 6666
- 33 Resch-Genger, U.; Grabolle, M.; Cavaliere-Jaricot, S.; Nitschke, R.; Nann, T. *Nat. Methods*, **2008**, **5**: 763
- 34 Wang, F. B.; Peng, Y.; Fan, M. Y.; Liu, Y. N.; Huang, K. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2009**, **25**: 1125 [王芳斌, 彭 勇, 范美意, 刘又年, 黄可龙. 物理化学学报, **2009**, **25**: 1125]
- 35 Ray, P. C.; Darbha, G. K.; Ray, A.; Walker, J.; Hardy, W. *Plasmonics*, **2007**, **2**: 173
- 36 Greenham, N. C.; Peng, X. G.; Alivisatos, A. P. *Phys. Rev. B-Condens. Matter*, **1996**, **54**: 17628