

硒化镉量子点膜的拉曼光谱及拉曼成像分析

梁建功 韩鹤友*

(华中农业大学理学院, 农业微生物国家重点实验室, 武汉 430070)

摘要 研究了 CdSe 量子点膜的 Raman 光谱, 发现 CdSe 量子点的横模 (TO) 振动活性较强, 表面模 (SO)、纵模 (LO) 振动不明显。比较了量子点、氧化三辛基膦及十六胺的 Raman 光谱, 证明量子点表面大部分区域被十六胺及二辛胺修饰。在此基础上, 对量子点膜的 TO 模振动及 C—H 弯曲振动峰进行了 Raman 成像分析, 并与明场图像进行了对比, 表明拉曼成像信号对量子点膜的表面变化非常敏感。

关键词 硒化镉, 量子点, 拉曼光谱, 拉曼成像

1 引言

量子点作为新一代荧光探针, 近几年已成为生命科学、医学等领域新的研究热点^[1-3]。但量子点探针的稳定性、非特异性吸附是制约其生物医学应用的瓶颈问题, 深入研究量子点的表面状态至关重要^[5]。

拉曼光谱是一种基于物质内部拉曼散射信号而建立的分析方法, 由于其可提供丰富的分子结构信息和表面信息, 已经成为探测纳米粒子表面及界面的有力工具^[5]。本研究利用拉曼光谱和拉曼成像技术研究了 CdSe 量子点膜的表面特征, 比较了 CdSe 量子点及其表面修饰试剂的拉曼光谱特性, 并对油溶性 CdSe 量子点的横模 (TO) 振动及 CdSe 量子点表面修饰试剂的 C—H 弯曲振动峰进行了拉曼成像分析。通过量子点拉曼光谱的研究, 不仅可以深入了解量子点的表面特征, 对于进一步解决量子点标记过程中稳定性及非特异性吸附等问题也具有重要的参考价值。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

InVia 共聚焦显微拉曼光谱仪 (英国 Renishaw 公司)。正己烷、甲醇和 CdO 购于上海试剂厂, 使用前未纯化; Se 粉, 三正辛基膦 (TOP)、氧化三正辛基膦 (TOPO)、二辛胺 (DOA) 及十六胺 (HDA) 购自美国 Aldrich 公司; 其它试剂均为分析纯, 实验用水均为超纯水。

2.2 实验方法

CdSe 量子点的合成及纯化方法参考文献 [6], 并做了适当改进^[7]。将 0.033 g CdO 和 0.58 g 硬脂酸在 Ar 气保护下加热到 150 °C, 待 CdO 完全溶解后, 冷却至室温, 加入 4.87 g TOPO 和 4.87 g HDA, 在 Ar 气保护下将混合物加热到 310 °C。再将 Se 的前体溶液 (将 0.20 g Se 粉溶解在 1.20 g TOP 及 3.20 g DOA 的混合溶液中) 迅速注入, 2 min 后停止加热, 待混合物冷却到 50~70 °C 时, 加入 20 mL 氯仿, 防止混合物形成固体, 继续冷却至室温后, 加入甲醇离心沉淀, 除去上清液, 沉淀部分即为 CdSe 量子点。将沉淀重新分散到正己烷中, 再用甲醇反复沉淀, 除去溶液中多余的表面修饰试剂。所制备量子点的浓度及尺寸根据文献 [8] 所报道的方法计算。量子点膜的制备过程如下: 取 4.0×10^{-5} mol/L 分散在正己烷中的 CdSe 量子点 5.0 μ L, 滴到表面覆盖铝箔的载玻片上, 待正己烷完全挥发后, 便制得 CdSe 量子点膜。

通过标准硅片对拉曼光谱仪校正后, 将表面覆盖铝箔的载玻片置于样品台上, 采用 50 倍短焦物镜观测。测定使用的激发波长为 633 nm, 为了避免 CdSe 量子点表面修饰试剂被激光烧蚀, 测定时采用 10% 的激光功率, 照射时间 10 s 6 次信号积累, 整个测试在室温 (22 °C) 和常压下完成。拉曼成像分析时, 选择 40 μ m \times 40 μ m 区域, 步长为 2 μ m, 照射时间 10 s 获取不同区域的拉曼光谱和拉曼图像。

2008-02-24 收稿; 2008-07-17 接受

本文系国家自然科学基金 (No. 20675034)、教育部新世纪人才支持计划 (No. NCET-05-0668)、武汉市青年科技晨光计划 (No. 200850731359) 和校科技创新基金 (No. 2007XCX003) 资助

* E-mail: hyhar@mail.hzau.edu.cn

3 结果与讨论

3.1 CdSe量子点特征振模的拉曼光谱分析

将 CdSe量子点滴到表面覆盖铝箔的载玻片上,与直接滴到载玻片上相比,可使制得的 CdSe量子点膜非常均匀,同时避免了玻璃表面强烈的拉曼背景干扰。图 1 是 CdSe量子点膜的拉曼光谱。从图 1 可以看出, CdSe量子点具有明显的 TO 振动峰 (151 cm^{-1}),而表面模 (SO, 190 cm^{-1})及纵模 (LO, 204 cm^{-1})振动峰则不太明显,这与量子点的表面钝化有一定的关系^[9]。当 CdSe量子点分散到正己烷溶液中时,会与空气中的氧气发生相互作用,从而使其表面缺陷发生钝化,导致某些振动峰不明显^[10]。

3.2 CdSe量子点表面的拉曼光谱分析

由于 CdSe量子点在有机相合成,其表面含有 HDA、DOA 以及 TOPO 等修饰试剂,这些修饰试剂对 CdSe量子点的稳定存在起着重要的作用。图 2 为 CdSe量子点 (a)、TOPO (b)及 HDA (c)的拉曼光谱。从图 2 可看出, CdSe量子点表面修饰试剂与 HDA 的拉曼光谱十分相似,而与 TOPO 的拉曼光谱差别很大。由于 TOPO、HDA 等试剂均存在烷基链,因此,图 2 (a、b、c)在 1296 1438 及 1460 cm^{-1} 均出现了明显的拉曼振动峰。其中 1296 cm^{-1} 处的峰为 $(\text{CH}_2)_n$ 扭转振动峰, 1438 cm^{-1} 处的拉曼峰为 C—H 弯曲振动峰, 1460 cm^{-1} 处的拉曼峰为 CH_2 的变形振动峰。图 2a和图 2c中均出现了 1062 及 1130 cm^{-1} 的振动峰,其中 1062 cm^{-1} 处的峰为 HDA 的 C—N 伸缩振动峰, 1130 cm^{-1} 为二烷基胺的 C—N 伸缩振动峰。说明 HDA 中存在一些二烷基胺杂质,而图 2a中 1130 cm^{-1} 的振动峰强于图 2c,说明 CdSe量子点表面存在 DOA 修饰。图 2b中 1164 cm^{-1} 处的峰为 TOPO 的 P=O 伸缩振动峰^[11]。迄今为止,很少有文献对油溶性 CdSe量子点的表面修饰情况进行研究,而普遍认为 CdSe量子点表面由 HDA、DOA 以及 TOPO 等多种修饰试剂混合修饰。本实验所得出的 CdSe量子点表面大部分区域均被 HDA 及 DOA 所修饰的结论,对进一步了解 CdSe量子点的表面状态具有重要意义。由于 N 的电负性小于 O 的电负性^[12],导致在大多数情况下 N 比 O 更容易提供孤对电子与金属发生配位。因此,对于 CdSe量子点来说,其表面的 Cd原子更容易与 HDA 及 DOA 中的 N 配位,而不易于 TOPO 中的 O 配位。

3.3 油溶性 CdSe量子点膜的拉曼成像分析

图 3 是 CdSe量子点膜的明场 (a)、TO 模振动 (b)及 C—H 弯曲振动峰 (1438 cm^{-1}) (c)的拉曼成像。与图 3a相比,图 3b和图 3c可以清楚的看出 CdSe量子点及修饰试剂在膜表面的分布情况。在图 3b中拉曼光谱信号强的区域,量子点浓度较高。反之,拉曼光谱信号比较弱的区域,量子点浓度较低。图 3c是量子点表面修饰试剂 C—H 弯曲振动峰拉曼成像,与图 3b相比较,可看出量子点表面修饰试剂与量子点分布非常类似,但又有一定的差别,说明量子点与其表面修饰试剂是一个动态结合过程,在量子点成膜过程中,少部分修饰试剂会发生解离,从而导致修饰试剂分布与量子点分布不完全一致^[13]。这些结果表明拉曼成像技术对量子点膜表面的微小变化非常敏感,可望发展成为基于量子点拉曼成像细胞单及活体分析技术。

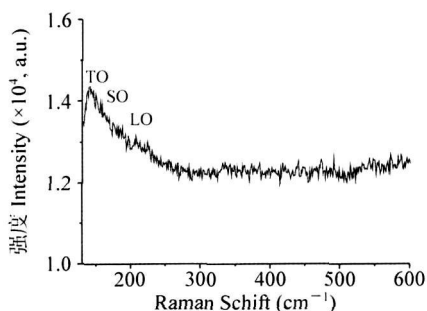


图 1 CdSe量子点膜的拉曼光谱

Fig 1 Raman spectrum of CdSe quantum dots film

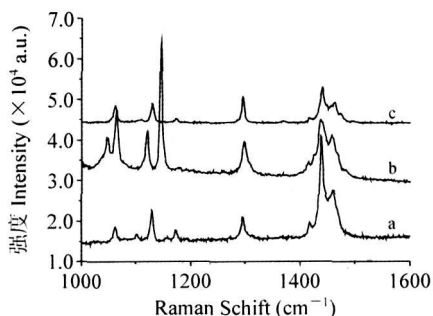


图 2 CdSe量子点 (a)、氧化三正辛基磷 (b)及十六胺 (c)的拉曼光谱

Fig 2 Raman spectra of CdSe quantum dots (a), trin-octylphosphine oxide (TOPO) (b) and hexadecylamine (HDA) (c)

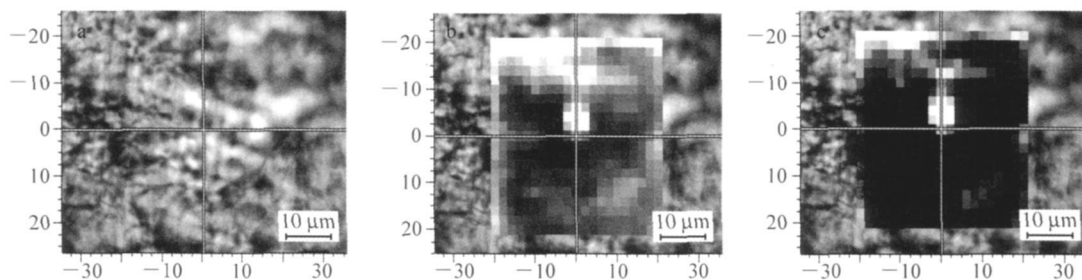


图 3 CdSe量子点膜的明场 (a)、TO 模振动 (b) 及 C—H 弯曲振动峰 (c) 的拉曼成像

Fig 3 Bright image (a), Raman image with transverse optical (TO) mode (b) and Raman image with C—H bending vibration (c) of CdSe quantum dots film

References

- Zhang Hai-Li (张海丽), Liu Tian-Cai (刘天才), Wang Jian-Hao (王建浩), Huang Zheng-Li (黄振立), Zhao Yuan-Di (赵元弟), Luo Qing-Ming (骆清铭). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2006**, 34(10): 1491~1495
- Buchez M J, Moronne M, Gin P, Weiss S, Alivisatos A P. *Science*, **1998**, 281(5385): 2013~2015
- Chan W C W, Nie S M. *Science*, **1998**, 281(5385): 2016~2018
- Michalet X, Pinaud F F, Bentolila L A, Tsay J M, Doose S, Li J J, Iyer G, Weiss S. *Science*, **2005**, 307(5709): 538~544
- Gwenael G, Colman P. *J. Raman Spectrosc.*, **2007**, 38(6): 598~603
- Qu L H, Peng X G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124(9): 2049~2055
- Liang J G, Ai X P, He Z K, Pang D W. *Analyst*, **2004**, 129(7): 619~622
- Schmelz O, Mews A, Basche T, Hermann A, Mullen K. *Langmuir*, **2001**, 17(9): 2861~2865
- Venugopal R, Lin P I, Liu C C, Chen Y T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127(32): 11262~11268
- Shu G W, Lee W Z, Shu I J, Shen J L, Lin J C A, Chang W H, Ruaan R C, Chou W C. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, **2005**, 4(5): 632~636
- Smith E, Dent G. *Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach*, John Wiley & Sons Ltd **2005**, 1~20
- Wuhan University (武汉大学等校编). *Inorganic Chemistry (无机化学)*. Beijing (北京): Higher Education Press (高等教育出版社), **1994**, 114~115
- Li H, Xiong W, Yan Y, Liu J X, Hu H, Yang X. *Mater. Lett.*, **2006**, 60(5): 703~705

Raman Spectroscopy and Raman Imaging of CdSe Quantum Dots Film

LIANG Jian-Gong, HAN He-You*

(College of Science, State Key Laboratory of Agricultural Microbiology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070)

Abstract The Raman spectrum of CdSe quantum dots (QDs) film was investigated. The results showed that transverse optical (TO) mode of CdSe QDs was obvious. However, surface optical (SO) and longitudinal optical (LO) could not be seen from Raman spectrum. The Raman spectra of CdSe QDs, tri-*n*-octylphosphine oxide and hexadecylamine were compared. It was found that the Raman spectrum of surface reagents of CdSe QDs was similar to that of hexadecylamine, but different from that of tri-*n*-octylphosphine oxide, which proved that the surface of CdSe QDs were coated with hexadecylamine and dioctylamine. The Raman images with TO mode and C—H bending vibration were analyzed in comparison with bright image, which indicated that the signal of Raman imaging was sensitive to the change of QD surface.

Keywords Cadmium selenide, quantum dots, Raman spectrum, Raman imaging

(Received 24 February 2008; accepted 17 July 2008)