

• 研究论文 •

磁性纳米氧化铁与 CdTe 量子点相互作用的光谱学研究

刘欣 郑成志 杨逸仙 梁建功 韩鹤友*

(华中农业大学理学院 农业微生物学国家重点实验室 武汉 430070)

摘要 采用荧光光谱及紫外-可见吸收光谱研究了不同条件下磁性纳米氧化铁(MION)与 CdTe 量子点的相互作用,发现 MION 对 CdTe 量子点荧光有猝灭作用. 由 Stern-Volmer 方程分析得到 MION 与 CdTe 量子点结合反应的荧光猝灭速率常数 K_q 值为 $7.68 \times 10^{15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 结合紫外-可见吸收光谱进一步证实此过程为静态猝灭过程. 并由 Lineweaver-Burk 方程得到 MION 与 CdTe 量子点结合的热力学焓变(ΔH^\ominus)值为 $21.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、熵变(ΔS^\ominus)值为 $210.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和自由能变(ΔG^\ominus)值为 $-41.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (298 K). 对其相互作用机理进行探讨, 结果表明 MION 对 CdTe 量子点作用为自发过程, 主要存在静电作用.

关键词 磁性纳米氧化铁; CdTe 量子点; 相互作用; 热力学参数

Spectral Analysis on the Interaction between Magnetic Iron Oxide Nanoparticles and CdTe Quantum Dots

Liu, Xin Zheng, Chengzhi Yang, Yixian Liang, Jianguo Han, Heyou*

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

Abstract The interaction between magnetic iron oxide nanoparticles (MION) and CdTe quantum dots (QDs) was studied by fluorescence and UV-visible absorption spectra. The results showed that the fluorescence of CdTe QDs was strongly quenched by MION. The quenching mechanism was discussed to be a static quenching process, which was proved by the quenching rate constant ($K_q = 7.68 \times 10^{15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) and UV-vis absorption spectra. According to Lineweaver-Burk equations at different temperatures, the thermodynamic parameters ($\Delta H^\ominus = 21.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S^\ominus = 210.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ and $\Delta G^\ominus = -41.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 298 K) were obtained. It was found that the process of binding was a spontaneous process with an electrostatic interaction.

Keywords magnetic iron oxide nanoparticle; CdTe quantum dot; interaction; thermodynamic parameter

磁性荧光多功能纳米探针可同时实现磁性分离、靶向识别、荧光成像及磁共振成像等多种功能,在免疫分析、药物分析、疾病诊断、细胞及活体成像等方面得到了广泛的应用^[1~4]. 它有着单一功能的荧光探针或磁性材料无可比拟的优势,受到材料学、生物学、医学等领域研究者的高度关注^[5,6],具有很好的应用前景. 如文献^[7~9]均报道了将磁性荧光双功能纳米探针成功应用于

一些生物领域的研究. 目前,磁性纳米氧化铁(magnetic iron oxide nanoparticles, MION)与量子点是制备磁性荧光双功能材料的主要原料,关于其它纳米粒子与量子点相互作用的文献已见报道^[10],然而有关 MION 与量子点之间的相互影响目前尚不清楚.

本文通过荧光及紫外可见吸收-光谱法研究了不同条件下 MION 与 CdTe 量子点相互作用的变化规律,确

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

Received August 19, 2009; revised November 23, 2009; accepted December 23, 2009.

国家大学生创新性实验计划(No. 200735)、华中农业大学大学生科技创新基金(No. A08099)、华中农业大学科技创新基金(No. 2007XCX003)、武汉市学科带头人计划(No. 200851430484)和湖北省自然科学基金(No. 2008CDA080)资助项目.

定了 MION 对 CdTe 量子点的猝灭作用为静态猝灭, 并得出了不同温度下 MION 与 CdTe 量子点相互作用的热力学焓变(ΔH^\ominus)、熵变(ΔS^\ominus)和自由能变(ΔG^\ominus), 相关研究结果将为磁性荧光多功能纳米粒子用于生物成像、分子探针、医学诊断等领域提供一定的参考依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

油酸(oleic acid)购于天津市光复精细化工研究所; 丙酮(Acetone)购于天津市永大化学试剂开发中心; 所有试剂如无特别标明均为分析纯试剂, 购于国药集团化学试剂有限公司; 氮气(Nitrogen)购于武钢氧气有限责任公司, 实验用水为二次超纯水。

Evolution 300 型紫外-可见分光光度计(美国 Thermo Electron 公司); LS55 型荧光光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司); MP120 型 pH 计(瑞士 Mettler Toledo 公司)。

1.2 MION 的制备及表征

采用文献[11]的合成方法, 将 0.0025 mol FeSO_4 、0.005 mol FeCl_3 溶于 pH 为 3 左右的超纯水中, 氮气保护下 30 °C 恒温水浴 30 min, 迅速加入 25% 氨水, 调节 pH 为 10 左右, 升温至 70 °C, 加入油酸约 0.010 mol, 不断搅拌并恒温水浴 30 min, 冷却至室温, 以丙酮清洗。称取油酸修饰的干燥 MION 样品 0.005 g 分散于 0.003 mol/L 的十二烷基苯磺酸钠(SDBS, 一种阴离子表面活性剂)溶液中, 作最大吸收波长处的吸收曲线。

1.3 CdTe 量子点的制备及表征

采用文献[12]的合成方法, 高纯氮气保护下, 加入 0.127 g Te 粉, 0.120 g 左右的 NaBH_4 , 1 mL 超纯水, 5 min 后停止通氮气, 立即塞紧管口置于冰浴中反应 8 h, 取出上清液即为 NaHTe 溶液。称取 0.228 g CdCl_2 溶于 25 mL 超纯水中, 通高纯氮气 30 min 后加入 0.1 mL 巯基乙酸(TGA), 用 NaOH 溶液调节 pH 值为 11 左右, 5 min 后将三口烧瓶置于 100 °C 水浴中加热, 回流冷凝, 迅速倒入新制的 NaHTe 溶液, 不同反应时间取样, 丙酮清洗。用分光光度计对 CdTe 量子点进行表征, 根据紫外-可见吸收图谱计算量子点的浓度^[13]。

1.4 荧光光谱分析

在 10.0 mL 比色管依次加入 5.0 mL 0.10 mol/L Tris-HCl 缓冲溶液(pH=7.4), 1.0 mL 1.0×10^{-6} mol/L MION 溶液, 1.0 mL 1.0×10^{-5} mol/L 的 CdTe 量子点(平均粒径为 2.2 nm)溶液, 以超纯水定容至刻度, 一定条件下测定其荧光光谱; 另取两组比色管, 对照组逐步增大 MION 浓度, 其他同上, 分别于 298, 305 和 313 K 条件

下测定其荧光光谱; 另取两组比色管, 采用 pH 为 3~7 的磷酸缓冲溶液和 pH 为 7.4~10 的 Tris-HCl 缓冲溶液, 对照组逐步增大 MION 浓度; 另取两组比色管, 加入不同浓度 NaCl 溶液, 对照组逐步增大 MION 浓度; 另取两组比色管, 改变 SDBS 溶液浓度, 对照组逐步增大 MION 浓度, 其他条件同上, 一定条件下测定其荧光光谱(荧光光谱测定时, $\lambda_{\text{ex}} = 380$ nm)。

2 结果和讨论

2.1 MION 与 CdTe 量子点的透射电子显微镜(TEM)表征

通过透射电子显微镜观察纳米粒子的大小、形貌及尺寸。由图 1 可以看出, 油酸修饰的 MION 分布均匀, 外形基本呈球形, 平均粒径为 9.2 nm (图 1A)。水溶性 CdTe 量子点排列紧密, 平均粒径为 2.2 nm (图 1B)。

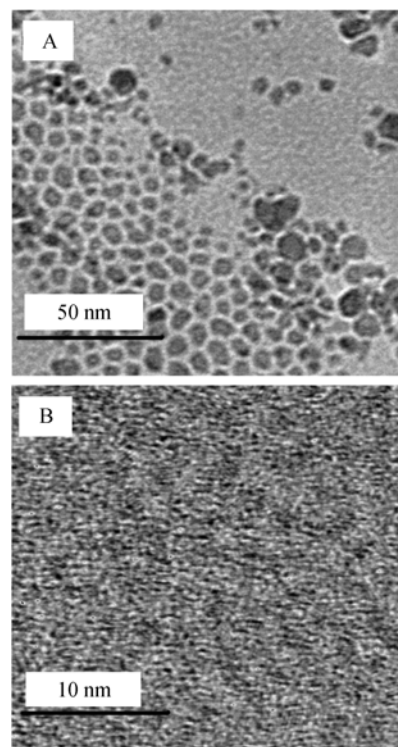


图 1 MION (A)和 CdTe 量子点(B)的透射电子显微镜图像
Figure 1 TEM images of MION (A) and CdTe quantum dots (B)

2.2 MION 与 CdTe 量子点相互作用条件优化

研究表明, 反应体系荧光强度 30 min 之后趋于稳定, 且 2 h 内荧光强度变化不大。因此, 待测液在预热至所需温度时, 充分反应 30 min 后再进行荧光测量。当反应体系 pH 值为 5.0~10.0 时, MION 对 CdTe 量子点有较强烈的荧光猝灭作用, 且在 pH 8 左右荧光强度最大。考虑到此实验是研究生理条件下 MION 对 CdTe 量子点的

相互作用, 因此反应最适 pH 值选 7.4.

2.3 MION 与 CdTe 量子点相互作用热力学研究

2.3.1 MION 浓度和反应温度对体系影响

CdTe 量子点具有激发光谱宽、发射光谱窄、发光效率高、稳定性好、生物亲和性好等优点^[14,15], 其尺寸通常在 2~8 nm 之间. 当某些小分子物质与 CdTe 量子点结合后, 会导致其荧光强度下降. 图 2 为不同浓度 MION 存在条件下 CdTe 量子点的荧光发射图谱, 由图 2 可看出当固定 CdTe 量子点的浓度 1.0×10^{-6} mol/L 时, 随着 MION 溶液浓度的增加, CdTe 量子点的荧光强度明显减弱, 说明 MION 对 CdTe 量子点有较强的猝灭作用, 其峰形变化不大, 说明 CdTe 量子点在 MION 作用下尺寸没有发生改变^[16].

可用 Stern-Volmer 方程^[17]处理实验数据:

$$F_0/F = 1 + K_{SV}[Q] = 1 + K_q\tau_0[Q] \quad (1)$$

其中, F_0 为无猝灭剂时 CdTe 量子点的荧光强度, F 为 MION 存在时 CdTe 量子点的荧光强度, $[Q]$ 为 MION 浓度, 当生成物不发荧光时, K_{SV} 为动态猝灭常数(即 Stern-Volmer 猝灭常数, 它描述了荧光分子与猝灭剂分子彼此扩散和相互碰撞到达动态平衡时的量效关系); K_q 为动态荧光猝灭速率常数, 它反映了体系中分子的彼此扩散和相互碰撞对荧光分子荧光寿命衰减速率的影响; τ_0 为猝灭剂不存在时荧光分子的平均寿命, CdTe 量子点的荧光平均寿命约为 2×10^{-9} s^[18].

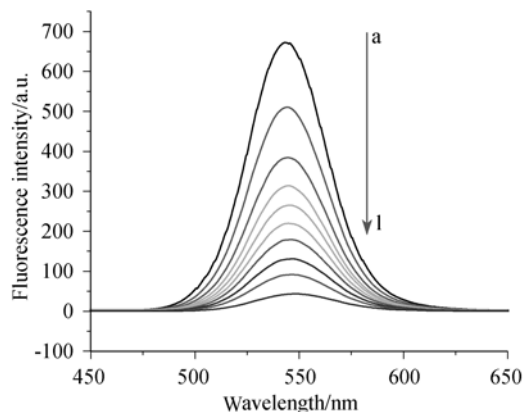


图 2 不同浓度 MION 对 CdTe 量子点的荧光光谱猝灭图
Figure 2 Fluorescence spectra of CdTe QDs in the presence of 9.2 nm MION at 0.05 mol/L 7.4 Tris-HCl buffer $c(\text{CdTe QDs}) = 1.0 \times 10^{-6}$ mol/L, $c(\text{MION}) = 1.0 \times 10^{-7}$ mol/L. MION concentrations were (a) 0, (b) 1.0, (c) 2.0, (d) 4.0, (e) 6.0, (f) 8.0, (g) 10.0, (h) 12.0, (i) 15.0, (j) 20.0, (k) 30.0, (l) 40.0 ($\times 10^{-8}$ mol/L).

测定 305 K 时 MION 与 CdTe 量子点(2.2 nm)相互作用的荧光光谱, 由 Stern-Volmer 方程处理实验数据, 如图 3 所示. 从图中可以看出: $F_0/F \sim [Q]$ 的曲线向 Y 轴方向有正的偏离, 这说明 MION 对 CdTe 量子点同时具有

动态和静态的猝灭作用. 如图 4 所示, 相同浓度的条件下, MION 和 CdTe 量子点反应后的紫外吸收光谱图 4d 与反应前 4c 比较, 发现反应后溶液的紫外吸收光谱峰发生了明显的变化, 由此进一步推断 MION 与 CdTe 量子点之间是静态荧光猝灭.

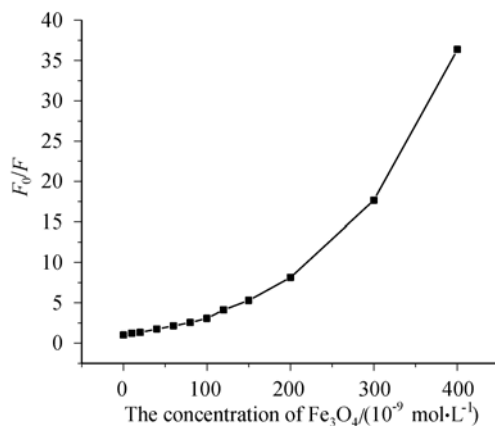


图 3 305 K 时 MION 对 CdTe 量子点的 Stern-Volmer 图
Figure 3 Unmodified Stern-Volmer curves of F_0/F vs. concentration of 9.2 nm MION at 305 K at 0.05 mol/L pH 7.4 Tris-HCl buffer

$$c(\text{CdTe QDs}) = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

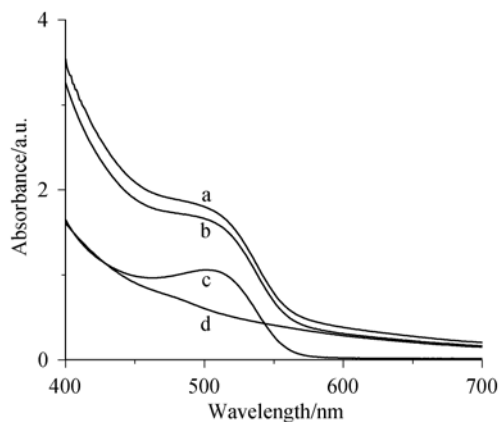


图 4 MION 与 CdTe 量子点作用前后的紫外吸收光谱
Figure 4 UV-vis absorption spectrum of the sum of CdTe QDs and MION (a), CdTe QDs (b), MION-CdTe QDs (c), MION (d) $c(\text{CdTe QDs}) = 1.0 \times 10^{-6}$ mol/L, $c(\text{MION}) = 1.0 \times 10^{-7}$ mol/L. The size of CdTe QDs was 2.2 nm

假设猝灭过程为动态猝灭, 由修正的 Stern-Volmer 方程处理实验数据, 可进一步检验所得荧光数据:

$$F_0/(F_0 - F) = 1/f_a + 1/(K_{SV}[Q]) \quad (2)$$

其中 f_a 表示接近猝灭的荧光分数.

由 $F_0/(F_0 - F)$ 对 $1/[Q]$ 作图, 有较好的线性关系, 可从所作曲线的截距和斜率分别得出 f_a , K_{SV} . 从图 5 中可

可以看出,用修正的 Stern-Volmer 方程处理后得到的直线截距为 0.812, 所得 K_{SV} 为 $1.56 \times 10^7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_q = K_{SV}/\tau_0$ 为 $7.68 \times 10^{15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, K_q 值远大于 $2 \times 10^{10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (最大动态猝灭常数)^[17], 因此, MION 对 CdTe 量子点的荧光猝灭不是动态猝灭, 而是静态猝灭过程, 即 MION 与 CdTe 量子点是形成了复合物而导致的静态猝灭过程。

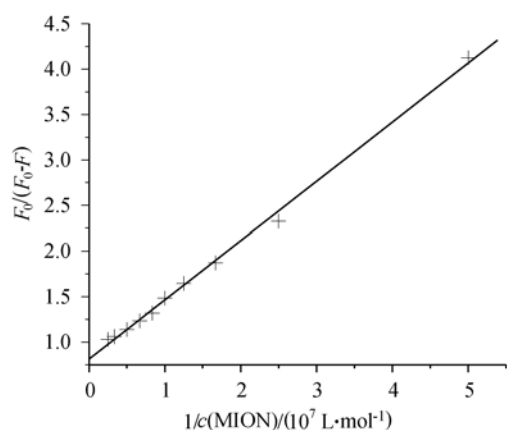


图 5 305 K 下 MION 对 CdTe 量子点修正的 Stern-Volmer 图
Figure 5 Modified Stern-Volmer curves of $F_0/(F_0-F)$ vs. the reciprocal of the concentration of 9.2 nm MION at 305 K at 0.05 mol/L pH 7.4 Tris-HCl buffer
 $c(\text{CdTe QDs}) = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

用静态荧光猝灭结合常数 K_{LB} ^[19] (即 Lineweaver-Burk 双倒数函数关系) 进行描述, 即:

$$1/(F_0 - F) = 1/F_0 + 1/(KF_0[Q]) \quad (3)$$

其中, K 描述了在静态猝灭过程中生物大分子与荧光猝灭剂分子的结合达到平衡时的量效关系。

由 $1/(F_0 - F)$ 对 $1/[Q]$ 作图, 有较好的线性关系, 可从所作曲线的截距和斜率分别得出 K 。

如表 1 所示, 随温度升高 K 减小, 这说明静态猝灭过程与温度有关, 反应为吸热反应。

表 1 不同温度下作 Lineweaver-Burk 线性方程

Table 1 The Lineweaver-Burk plots on the different temperature

T/K	Lineweaver-Burk equation	$K/(10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1})$	r
298	$1/(F_0 - F) = 0.00114 + 0.0710 \times 10^{-9} [Q]^{-1}$	1.606	0.9785
305	$1/(F_0 - F) = 0.00148 + 0.0745 \times 10^{-9} [Q]^{-1}$	1.987	0.9606
313	$1/(F_0 - F) = 0.00164 + 0.0673 \times 10^{-9} [Q]^{-1}$	2.437	0.9902

2.3.2 MION 与 CdTe 量子点作用的热力学参数

当温度变化不大时, MION 与 CdTe 量子点结合反应

的焓变可以看作一个常数, 故可根据热力学方程

$$\ln(K_2/K_1) = (\Delta H^\circ/R)(1/T_1 - 1/T_2) \quad (4)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ \quad (5)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (6)$$

求出反应中的 ΔH° , ΔG° , ΔS° 。这些热力学参数值见表 2。

表 2 MION 与 CdTe 量子点相互作用的热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters of the interaction between MION and CdTe QDs

T/K	$K/(10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G^\circ/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H^\circ/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
298	1.606	-41.1		
305	1.987	-42.6	21.6	210.3
313	2.437	-44.2		

如表 2 所示, $\Delta H^\circ > 0$, $\Delta G^\circ < 0$, MION 与 CdTe 量子点相互作用为吸热反应^[20], 且为自发反应。随着温度的升高, 二者相互作用的 ΔG° 越小, 说明自发反应与温度有关。 $\Delta S^\circ > 0$, 说明了此过程是由于 MION 与 CdTe 量子点相结合生成了大的复合物, 脱去了之前结合的 SDBS, H₂O 等小分子而使体系混乱度增加导致熵增, 此过程即为静态猝灭过程。

2.4 MION 与 CdTe 量子点相互作用机理探讨

研究表明, 在 MION 浓度不变的情况下, 向反应体系增加 NaCl 的浓度以增加溶液离子强度, 未加 MION 的体系荧光强度 (F_0) 与加入 MION 的体系荧光强度 (F) 的比值 F_0/F 明显下降, 这说明 MION 与 CdTe 量子点相互作用受离子强度的影响很大, 二者之间存在静电作用。不断增大 SDBS 浓度对 MION 与 CdTe 量子点间的相互作用进行竞争抑制, 而 MION 对 CdTe 量子点的荧光猝灭强度变化不大, 可见 SDBS 对二者的竞争抑制作用很小, 配位作用很弱。

3 结论

以 MION 和 CdTe 量子点为材料研究了不同纳米粒子之间的相互作用, 发现 MION 对 CdTe 量子点有荧光猝灭作用, 随着 MION 浓度的增加, 猝灭效应增强。相互作用的荧光光谱峰形变化不大, CdTe 量子点在 MION 作用下构型没有发生改变。通过 Stern-volmer 方程、修正的 Stern-volmer 方程、Lineweaver-Burk 方程和热力学方程对荧光光谱数据进行了分析, 二者之间存在较强的静态荧光猝灭作用, 即 MION 与 CdTe 量子点是形成了复合物而导致的静态猝灭过程, 这和小分子与生物大分

子相互作用的研究结果相似. 由离子强度效应分析, 二者之间主要存在静电引力作用. 本研究借助小分子与生物大分子相互作用的研究方法, 建立了不同纳米粒子相互作用研究新方法, 相关研究结果将为磁性荧光双功能纳米粒子用于生物成像、分子探针、医学诊断等领域提供重要的参考依据.

References

- 1 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.
- 2 Yang, J.; Lee, C.-H.; Park, J.; Seo, S.; Lim, E.-K.; Song, Y.-J.; Suh, J.-S.; Yoon, H.-G.; Huh, Y.-M.; Haam, S.-J. *Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2695.
- 3 Yang, H.-H.; Zhang, S.-Q.; Chen, X.-L.; Zhuang, Z.-X.; Xu, J.-G.; Wang, X.-R. *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 1316.
- 4 Lee, J.-H.; Huh, Y.-M.; Jun, Y.-W.; Seo, J.-W.; Jang, J.-T.; Song, H.-T.; Kim, S.; Cho, E.-J.; Yoon, H.-G.; Suh, J.-S.; Cheon, J. *Nat. Med.* **2007**, *13*, 95.
- 5 Yang, J.; Lee, J.; Kang, J.; Chung, C.-H.; Lee, K.; Suh, J.-S.; Yoon, H.-G.; Huh, Y.-M.; Haam, S. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 6.
- 6 Quarta, A.; Dicorato, R.; Manna, L.; Ragusa, A.; Pellegrino, T. *IEEE Trans. Nanobiosci.* **2007**, *6*, 298.
- 7 Xie, H.-Y.; Zuo, C.; Liu, Y.; Zhang, Z.-L.; Pang, D.-W.; Li, X.-L.; Gong, J.-P.; Dickinson, C.; Zhou, W.-Z. *Small* **2005**, *1*, 506.
- 8 Wang, G.-P.; Song, E.-Q.; Xie, H.-Y.; Zhang, Z.-L.; Tian, Z.-Q.; Zuo, C.; Pang, D.-W.; Wu, D.-C.; Shi, Y.-B. *Chem. Commun.* **2005**, *34*, 4276.
- 9 Wang, D.; He, J.; Rosenzweig, N.; Rosenzweig, Z. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 409.
- 10 Han, H.-Y.; Cai, Y.-W.; Liang, J.-G. *Anal. Sci.* **2007**, *23*, 651.
- 11 Gnanaprakash, G. *Mater. Chem. Phys.* **2007**, *103*, 168.
- 12 You, X.-G.; He, R.; Gao, F.; Shao, J.; Pan, B.-F.; Cui, D.-X. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 561 (in Chinese). (尤晓刚, 贺蓉, 高峰, 邵君, 潘碧峰, 崔大祥, 化学学报, **2007**, *65*, 561.)
- 13 Cai, J.; Ren, N.; Tang, Y.; Yang, W.-L. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 923 (in Chinese). (蔡杰, 任楠, 唐颐, 杨武利, 化学学报, **2008**, *66*, 923.)
- 14 Tanke, H.-J.; Dirks, R.-W.; Raap, T. *Curr. Opin. Biotechnol.* **2005**, *16*, 49.
- 15 Wu, H.-M.; Han, H.-Y.; Jin, M.-L.; Zhang, A.-D. *Acta Chim. Sinica* **2009**, *67*, 1087 (in Chinese). (武红敏, 韩鹤友, 金梅林, 张安定, 化学学报, **2009**, *67*, 1087.)
- 16 Liang, J.-G.; Huang, S.; Zeng, D.-Y.; He, Z.-K.; Ji, X.-H.; Ai, X.-P.; Yang, H.-X. *Talanta* **2006**, *69*, 126.
- 17 Chen, G.-Z. *Fluorescence Analysis*, Science Press, Beijing, **1990**, p. 122 (in Chinese). (陈国珍, 荧光分析法, 科学出版社, 北京, **1990**, p. 122.)
- 18 Diao, X.-L.; Xia, Y.-S.; Zhang, T.-L.; Li, Y.; Zhu, C.-Q. *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, *388*, 1191.
- 19 Chang, X.-J.; Huang, Y.; He, Q. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 223 (in Chinese). (常希俊, 黄艳, 贺群, 化学学报, **2005**, *63*, 223.)
- 20 He, W.-Y.; Chen, G.-Y.; Du, J.; Yao, X.-J. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 2365 (in Chinese). (何文英, 陈光英, 杜娟, 姚晓军, 化学学报, **2008**, *66*, 2365.)

(A0908173 Sun, H.)