

CdTe 量子点与罗丹明 B 水溶液体系下的双光子激发荧光共振能量转移

李牧野 李芳 魏来 何志聪 张俊佩 韩俊波 陆培祥

Fluorescence resonance energy transfer in a aqueous system of CdTe quantum dots and Rhodamine B with two-photon excitation

Li Mu-Ye Li Fang Wei Lai He Zhi-Cong Zhang Jun-Pei Han Jun-Bo Lu Pei-Xiang

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 108201 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.108201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.108201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I10>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于块稀疏贝叶斯学习的多任务压缩感知重构算法

[A recovery algorithm for multitask compressive sensing based on block sparse Bayesian learning](#)

物理学报.2015, 64(7): 070201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.070201>

带有分数阶热流条件的时分数阶热波方程及其参数估计问题

[Parameters estimation for a one-dimensional time fractional thermal wave equation with fractional heat flux conditions](#)

物理学报.2014, 63(14): 140202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.140202>

构造 Birkhoff 表示的广义 Hojman 方法

[General Hojman's method for the construction of Birkhoffian representation](#)

物理学报.2013, 62(9): 090205 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.090205>

相位差图像复原技术研究

[Phase diversity image restoration](#)

物理学报.2012, 61(23): 230203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.230203>

基于双带宽高斯滤波器的磁共振弹性图局域频率估算算法研究与实现

[Study and realization of local frequency estimation algorithm in magnetic resonance elasto-graphy based on dual-bandwidth Gaussian filters](#)

物理学报.2011, 60(9): 090204 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.090204>

# CdTe量子点与罗丹明B水溶液体系下的 双光子激发荧光共振能量转移\*

李牧野<sup>1)2)</sup> 李芳<sup>1)†</sup> 魏来<sup>1)</sup> 何志聪<sup>1)</sup> 张俊佩<sup>3)</sup> 韩俊波<sup>3)</sup> 陆培祥<sup>1)2)</sup>

1)(武汉工程大学理学院, 光学信息技术实验室, 武汉 430073)

2)(华中科技大学物理学院, 武汉 430074)

3)(华中科技大学, 国家脉冲强磁场科学中心, 武汉 430074)

(2014年10月28日收到; 2014年12月28日收到修改稿)

采用时间分辨荧光光谱技术研究了在双光子激发下不同尺寸的量子点与罗丹明B之间的荧光共振能量转移. 研究表明, 在800 nm的双光子激发条件下, 体系间能量转移效率随着供体吸收光谱与受体荧光光谱的光谱重叠程度增加而增加; 理论分析表明, 供体和受体间的Förster半径增加是导致其双光子能量转移效率增大的物理原因. 同时, 研究了罗丹明B浓度对荧光共振能量转移效率的影响. 研究表明, 量子点的荧光寿命随着罗丹明B浓度的增加而减小; 量子点与罗丹明B之间的荧光共振能量转移效率随着罗丹明B浓度的增加而增加; 当罗丹明B浓度为 $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 双光子荧光共振能量转移效率为40.1%.

**关键词:** 能量转移, 多光子过程, 光学材料, 光学特性

**PACS:** 82.20.Rp, 82.50.Pt, 42.70.-a, 78.15.+e

**DOI:** 10.7498/aps.64.108201

## 1 引言

半导体量子点 (quantum dots, QDs) 由于其独特的光电性能, 在光电器件、生物标记等领域受到科研工作者的广泛关注<sup>[1-4]</sup>. 如邱柳等<sup>[5]</sup>对单模腔内两个量子点的自发辐射现象进行了数值模拟; 蒋童童等<sup>[6]</sup>报道了通过将CdSe量子点耦合进Ag纳米立方体和Ag薄膜中, 产生的荧光增强现象等. 与CdS和CdSe量子点相比, CdTe量子点具有更大的激子玻尔半径, 因此, 它在相同的尺寸下将具有更强的量子尺寸效应<sup>[7]</sup>. 而且CdTe量子点具有较大的双光子吸收截面, 通过颗粒尺寸的改变来调节荧光波长, 实现较宽的连续可调的光谱范围. 因此, CdTe量子点在双光子生物成像、光动力疗法等领域具有广阔的应用前景<sup>[8,9]</sup>.

荧光共振能量转移 (fluorescence resonance en-

ergy transfer, FRET) 是一种非辐射能量传递过程, 通过偶极-偶极相互作用, 实现供体的激发态到受体的基态之间的能量传递. FRET的效率主要取决于供体吸收谱和受体荧光谱之间的光谱重叠程度、供体的荧光效率以及供体和受体之间的距离<sup>[10]</sup>. 何月娣等<sup>[11]</sup>对混合量子点器件的电致发光现象中的能量转移机理进行了报道. Wu等研究了以8-羟基喹啉衍生物的金属络合物为受体、M-MTDATA为供体制备成的紫外探测器的能量转移效应<sup>[12]</sup>. 目前, FRET已经广泛应用在光电器件<sup>[11]</sup>、金属离子测定<sup>[13,14]</sup>、蛋白质分析<sup>[15-18]</sup>以及核酸荧光探针等<sup>[19]</sup>方面.

本文通过稳态荧光光谱、双光子激发时间分辨荧光光谱和荧光寿命的测量, 研究水溶液体系下, 以不同激发波长的CdTe量子点作为供体、罗丹明B (Rhodamine B, RhB) 作为受体建立的双光子FRET体系的特性. 并通过对FRET效率以及

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11204222)、湖北省自然科学基金 (批准号: 2013CFB316, 2014CFB793) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lifang\_wit@hotmail.com

Förster 半径的计算, 探究双光子激发下光谱重叠程度与 FRET 之间的关系.

## 2 实验

实验所用的三种尺寸的量子点是以巯基丙酸为表面配合基制备出的 CdTe 水溶量子点 [20]. 所用的 RhB 购自阿拉丁试剂公司, 将二者以一定比例配置成水溶液. 溶液的浓度控制在  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  mol·L<sup>-1</sup> 量级, 以避免荧光测试中重吸收作用造成的干扰.

实验使用 Jasco 公司生产的 FP6500 荧光光谱仪, 1 mm 石英比色皿装盛溶液, 氙灯作为激发光源, 在室温下测试溶液稳态荧光光谱. 可认为稳态荧光光谱的结果是单光子激发的结果. 激发光波长位于 400 nm, 远离 RhB 吸收峰, 可以尽量地减少 RhB 的干扰, 光谱仪狭缝为 3—3 mm. 吸收谱测试通过 PerkinElmer 公司的 Lambda 35 紫外可见分光光度计完成.

使用钛蓝宝石飞秒激光器搭建的时间分辨荧光分析系统进行样品的双光子荧光以及荧光寿命测试. 通过 800 nm 飞秒脉冲激发样品, 飞秒激光功率固定在 500 mW, 脉宽 130 fs, 重复频率 76 MHz. 利用光谱仪记录样品的荧光谱, 单光子计数器记录样品的荧光衰减曲线. 其光路简图如图 1 所示. 样品池为 10 mm 比色皿, 呈 45° 角放置, 可使 800 nm 激发光的干扰尽量降低.

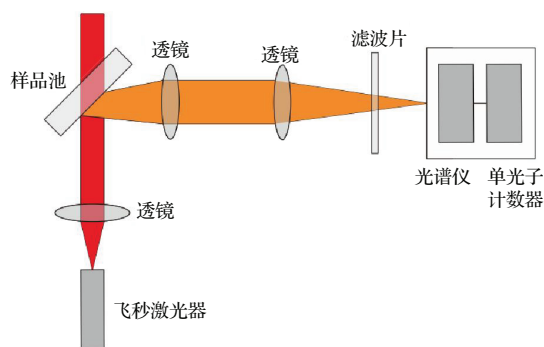


图 1 (网刊彩色) 时间分辨荧光分析系统系统光路

Fig. 1. (color online) The optical path of time-resolved fluorescence test system.

在时间分辨荧光寿命的测试中, 使用单光子计数器分别对样品中受体罗丹明 B 的峰值 (575 nm) 与供体量子点的峰值 (530, 597, 650 nm) 采样, 得到荧光衰减曲线. 测试在室温下的暗室中进行, 可以最大限度地减少自然光的干扰造成的实验误差.

使用 (1) 式对荧光衰减曲线进行指数拟合:

$$y = A \exp(-x/\tau) + y_0, \quad (1)$$

通过拟合得到的  $\tau$  值即为样品的荧光寿命.

## 3 结果与讨论

### 3.1 样品的吸收谱与稳态荧光谱

图 2 所示为量子点的荧光谱与罗丹明 B 的吸收谱, 其中, RhB 浓度为  $2.82 \times 10^{-5}$  mol·L<sup>-1</sup>, 三种量子点 (编号 QDs1, QDs2, QDs3) 的浓度为  $5.64 \times 10^{-6}$  mol·L<sup>-1</sup>. 为了方便比较, 图 2 进行了归一化处理. 从图可知三种量子点的荧光峰分别位

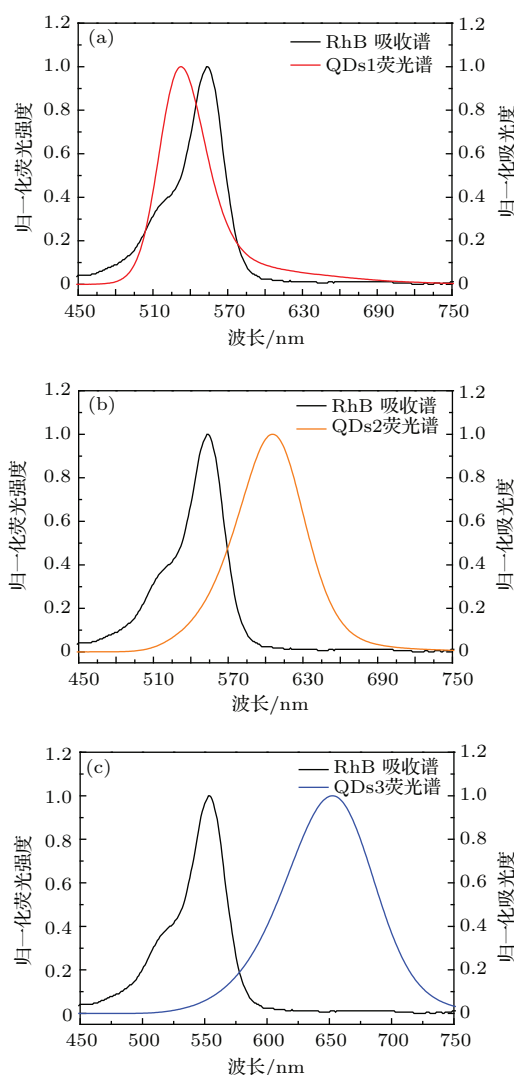


图 2 (网刊彩色) 归一化的 RhB 吸收谱与量子点荧光谱 从上到下依次为 (a) QDs1, (b) QDs2, (c) QDs3 的荧光谱与 RhB 的吸收谱.

Fig. 2. (color online) The normalized RhB absorption spectrum and QDs photoluminescence. From top to bottom are the photoluminescence of (a) QDs1, (b) QDs2, (c) QDs3 and RhB absorption spectrum.

于 530, 607 和 650 nm 处, RhB 的吸收峰为 553 nm. 可以看到, QDs1 量子点的荧光光谱与罗丹明的吸收光谱的光谱重叠最大, QDs2 量子点次之, 而 QDs3 量子点最少. 光谱重叠是 FRET 发生的必需条件, 重叠的多少与 FRET 效率的高低密切相关.

为了考察不同受体/供体 (A/D) 浓度比下的能量转移特性, 对 QDs1-RhB 混合溶液进行了稳态荧光测试. 图 3 是实验所得荧光光谱. QDs1-RhB 混合溶液中, QDs1 的浓度为  $2.821 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , RhB 的浓度分别为: RhB1  $2.75 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , RhB2  $7.50 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , RhB3  $1.41 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , RhB4  $2.25 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , RhB5  $3.00 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . 从图中可以看出, QDs 随着 A/D 浓度比率上升而下降, 明显地观察到供体的荧光淬灭和受体的荧光增强.

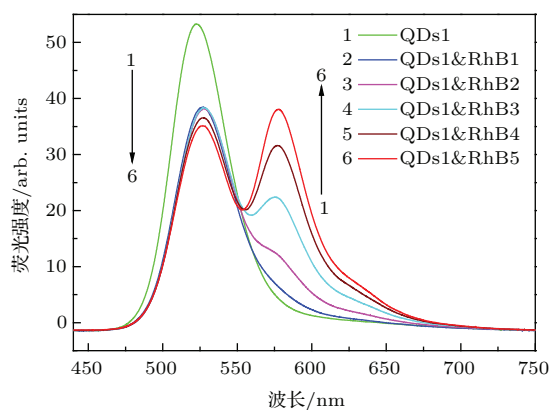


图 3 (网刊彩色) QDs1-RhB 混合液的稳态荧光光谱  
Fig. 3. (color online) The steady state photoluminescence of QDs1-RhB mixture.

### 3.2 不同 A/D 浓度的 QDs-RhB 样品测试结果

图 4 是 QDs-RhB 体系的双光子荧光光谱, 因样品台更换造成的实验误差, 我们采用归一化的荧光光谱来做图. 考虑到 QDs1 的光谱重叠最大, 选取 QDs1 量子点进行不同 A/D 浓度比例下的试验. 可以看到, 量子点的荧光峰值随着 A/D 比例的增高而下降, 直至量子点的荧光峰几乎消失. 可以认为在高 A/D 浓度比下, 溶液中的 QDs-RhB 之间的能量转移达到饱和.

在不同 A/D 浓度比下样品的衰减曲线与拟合曲线见图 5 (QDs1 峰值下采样的衰减曲线未给出). 可以看到, 拟合结果与实验数据较为匹配. 图 5 说明: 随着 A/D 浓度比增大, 罗丹明 B 的光子计数变高, 即 A/D 浓度比率越高, 产生 RhB 荧光越强.

表 1 是由图 5 的拟合曲线得到的荧光寿命, 可以看到 RhB 寿命随着 A/D 比例升高而增长, 而 QDs 作为供体, 表现出下降趋势, 这初步印证了 FRET 的存在.

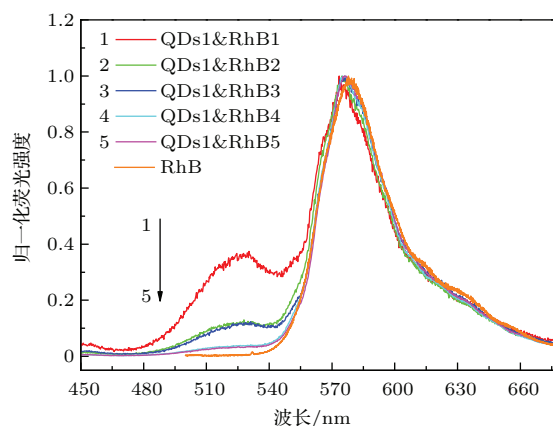


图 4 (网刊彩色) 不同 A/D 浓度比下 QDs1-RhB 体系的双光子荧光光谱  
Fig. 4. (color online) Two-photon fluorescence spectra of QDs1-RhB solutions with different A/D concentration ratios.

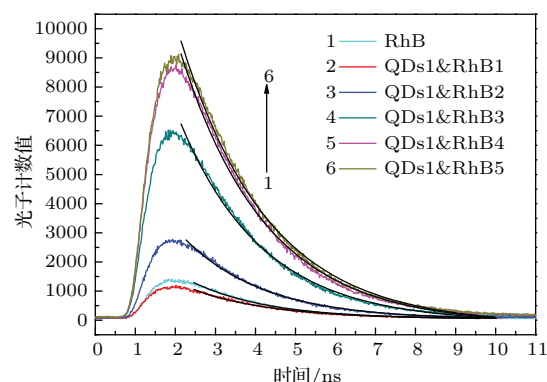


图 5 (网刊彩色) 不同 A/D 浓度比的 QDs1-RhB 样品中, 在 RhB 峰值 (575 nm) 下采样得到的荧光衰减曲线  
Fig. 5. (color online) Fluorescence decay curves of QDs1-RhB solutions with variant A/D concentration ratios at the fluorescence peak wavelength of RhB (575 nm).

表 1 不同 A/D 浓度比的 QDs1-RhB 混合液中供体和受体的荧光寿命  
Table 1. The fitted fluorescence lifetime of QDs1 and RhB mixed solutions varying with A/D concentration ratios.

样品	QDs 荧光寿命/ns	RhB 荧光寿命/ns
RhB		1.92
QDs1	2.99	
QDs1&RhB1	2.21	1.95
QDs1&RhB2	1.86	1.99
QDs1&RhB3	1.84	2.06
QDs1&RhB4	1.81	2.13
QDs1&RhB5	1.81	2.18

### 3.3 不同量子点尺寸的QDs-RhB混合液测试结果

图6是不同尺寸的量子点与RhB的双光子荧光光谱, 由于QDs2和RhB的荧光峰距离太近, 在图6(b)上做了相应的分峰处理以方便对照. 通过对比可以看到, 光谱重叠程度最大的QDs1的荧光淬灭最大, QDs2次之, QDs3最小.

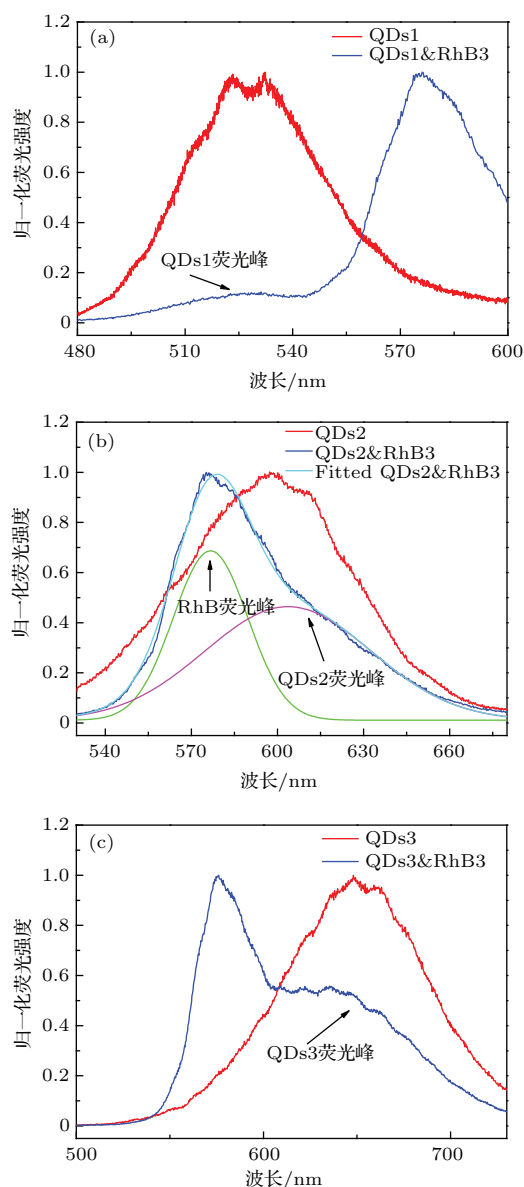


图6 (网刊彩色) 不同波长的QDs-RhB的双光子荧光光谱 (a) QDs1&RhB3; (b) QDs2&RhB3; (c) QDs3&RhB3  
Fig. 6. (color online) The two-photon fluorescence spectra of (a) QDs1&RhB3, (b) QDs2&RhB3 and (c) QDs3&RhB3.

同时, 我们对不同量子点尺寸的QDs-RhB混合液在相同实验条件下进行了双光子荧光寿命测试. 图7是荧光衰减曲线图, 同样使用(1)式的指数

衰减曲线拟合得到荧光寿命. 从图7(a)中可以看到, 光谱重叠程度越大的样品, 其RhB的光子计数值越大, 这说明了RhB的荧光强度与重叠程度呈正相关. 由图7(c)可见QDs2&RhB样品光子计数

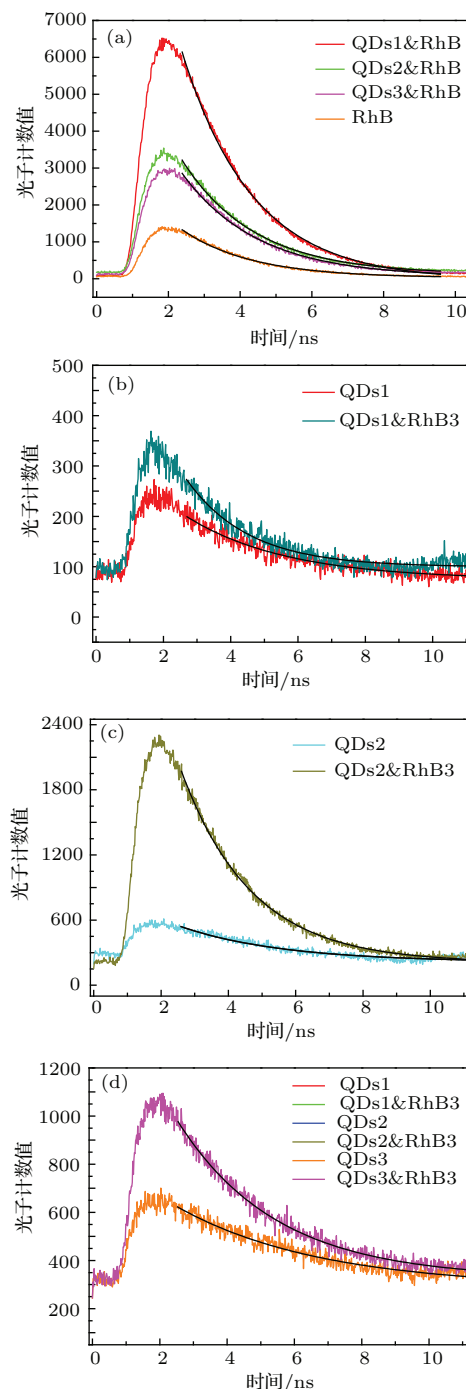


图7 (网刊彩色) 不同量子点尺寸的QDs-RhB溶液中, 对(a) RhB峰值575 nm和QDs峰值, (b) 530 nm, (c) 607 nm, (d) 650 nm采样得到的荧光衰减曲线  
Fig. 7. (color online) Fluorescence decay curves of QDs-RhB solutions with variant QDs sizes at (a) 575 nm (the fluorescence peak wavelength of RhB), (b) 530 nm, (c) 607 nm and (d) 650 nm (the fluorescence peak wavelength of QDs).

异常增高,其原因可能是量子点和RhB的发光峰靠得太近,以至于计数时引入了一部分RhB的干扰.表2是拟合得到的荧光寿命,可以初步看到RhB寿命变高,而QDs寿命降低.

表2 不同量子点尺寸的QDs-RhB溶液中通过曲线拟合得到的供体和受体的荧光寿命

Table 2. The fitted fluorescence lifetime of the QDs-RhB solution with different QDs sizes.

样品	QDs 荧光寿命/ns	RhB 荧光寿命/ns
RhB3		1.83
QDs1	2.99	
QDs1&RhB3	1.86	2.06
QDs2	3.07	
QDs2&RhB3	2.10	2.12
QDs3	4.26	
QDs3&RhB3	2.94	2.20

### 3.4 QD-RhB体系的FRET特性分析

FRET是一种无辐射能量转移过程,如果供体分子的荧光谱与受体分子的吸收谱之间有重叠,并且供体-受体对的距离在0—10 nm时,就可以观察到荧光能量由供体向受体转移的现象.也就是说,供体在激发态下,并且供体-受体对距离合适,且供体和受体的基态及第一电子激发态两者的振动能级间的能量差相互适应时,就能通过供体-受体对之间的偶极-偶极相互作用,使得处于激发态的供体将能量以无辐射的形式传递给受体,从而激发受体,完成能量转移过程,如图8所示.这个过程没有光子的参与,属于无辐射能量转移过程.FRET的过程中将产生两个效应:其一是使得供体的荧光强度降低,受体的荧光强度提高;其二是供体荧光寿命的下降与受体荧光寿命的提高.

由于荧光寿命 $\tau$ 是在去掉激发光后分子的荧光强度降到激发时的荧光最大强度 $I_0$ 的 $1/e$ 所需要的时间.若激发态分子只以发射荧光的方式丢失能量,则荧光寿命与荧光发射速率的衰减常数 $K_F$ 成反比.而在FRET过程中,处于激发态的供体QDs除了以发射荧光的方式回到基态之外,还以能量转移的方式回到基态,其结果是加速了QDs激发态分子回到基态的过程,也就是说,荧光发射速率的衰减更快了,因此QDs的荧光寿命下降.相应地,受体RhB通过能量转移延缓了RhB激发态分

子回到基态的过程,也就是延缓了荧光发射速率的衰减过程,因此RhB荧光寿命上升.

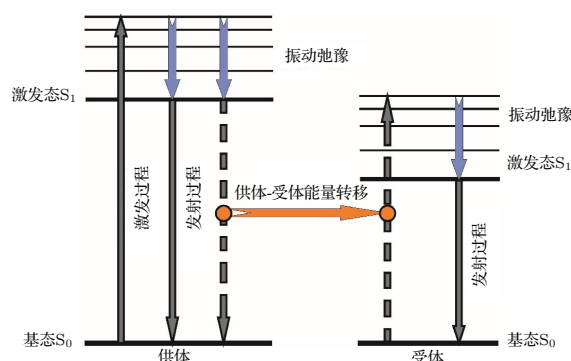


图8 (网刊彩色) 荧光共振能量转移原理图

Fig. 8. (color online) The principle of FRET.

基于双光子诱导荧光谱的测量结果,可以使用参比法大致估算量子点的双光子吸收截面,参比法公式为<sup>[21]</sup>

$$\delta_2 = \delta_1 \frac{F_2 Q_1 c_1}{F_1 Q_2 c_2}, \quad (2)$$

其中,下标1代表参比样品,下标2代表被测样品, $\delta$ 为双光子吸收截面,单位是GM ( $1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1}$ ), $F$ 为双光子诱导荧光强度, $Q$ 为荧光量子产率, $c$ 为样品的物质的量浓度.通过罗丹明已知的双光子吸收截面(为210 GM)<sup>[22]</sup>可以大致估算出量子点QDs1, QDs2, QDs3的双光子吸收截面分别为 $4.68 \times 10^3 \text{ GM}$ ,  $8.20 \times 10^3 \text{ GM}$ ,  $1.45 \times 10^4 \text{ GM}$ , QDs具有较高的双光子吸收截面,在双光子能量转移中具有重大的优势.

QDs-RhB的FRET特性可以通过(3)式来得得到<sup>[10]</sup>:

$$R_0^6 = \frac{9000 \ln(10) \kappa^2 Q_D J(\lambda)}{128 \pi^5 n^4 N_A}, \quad (3)$$

$R_0$ 的含义是当供受体距离为 $R_0$ 时,电子能量转移速率与供体自发的去活速率相等,也就是说,此时的能量传递效率为50%; $\kappa$ 是供体和受体的偶极-偶极对的空间相对取向,考虑到溶液态的样品取向随机性大,因此 $\kappa^2$ 通常取为 $2/3$ <sup>[10]</sup>;  $Q_D$ 是供体的荧光量子产率,可以通过参比法求得<sup>[23]</sup>;  $N_A$ 是阿伏伽德罗常数; $n$ 是介质折射率. $J(\lambda)$ 是光谱重叠积分,其计算公式为

$$J(\lambda) = \int_0^\infty F_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda, \quad (4)$$

$F_D(\lambda)$ 为归一化的供体荧光谱,是个无量纲数,在这里我们使用双光子荧光谱的结果作为 $F_D(\lambda)$ 的

数据来源;  $\epsilon_A(\lambda)$  是受体的摩尔消光系数, 单位为  $M^{-1}\cdot cm^{-1}$ , 可通过比尔朗博定律从吸收谱中得到;  $\lambda$  为波长, 单位 nm. 计算得到的  $J(\lambda)$  和  $Q_D$  如表 3 所示. 注意荧光量子产率  $Q_D$  计算中, 参照物是 RhB 水溶液, 其荧光量子产率为 0.31 [24].

表 3 不同尺寸量子点的荧光量子产率  $Q_D$  和其光谱重叠积分  $J(\lambda)$

Table 3. The quantum yield  $Q_D$  of different  $Q_D$ 's sizes and their corresponding spectral overlap integral  $J(\lambda)$ .

样品	量子产率 $Q_D$ /%	$J(\lambda)$
QDs1	11.0	$7.25 \times 10^{16}$
QDs2	4.70	$5.00 \times 10^{16}$
QDs3	10.8	$1.33 \times 10^{16}$

将 (3) 式进行简化, 可以得到

$$R_0^6 = 8.79 \times 10^{-5} \kappa^2 n^{-4} Q_D J(\lambda). \quad (5)$$

注意这个公式只适用于  $\lambda$  单位为 nm,  $\epsilon_A(\lambda)$  单位为  $M^{-1}\cdot cm^{-1}$  时, 且此公式得到的  $R_0$  单位为埃 ( $\text{\AA}$ ). 由 (5) 式可以看出,  $R_0^6$  正比于  $J(\lambda)$  和  $Q_D$ , 因此量子产率越高, 光谱重叠积分越大, 则 Förster 临界半径越大, 也就意味着供体-受体对拥有更宽的 FRET 范围, FRET 效率将会更高. 通过 (5) 式, 我们得到 QDs1&RhB, QDs2&RhB 和 QDs3&RhB 的 Förster 半径  $R_0$  分别为 7.40, 6.03, 5.56 nm. 由于 QDs1 样品 Förster 半径最大, 在三种尺寸的量子点中具有最佳的优势来匹配受体 RhB, 从而产生最高的 FRET 效率.

对 FRET 效率  $E$  的计算使用下式进行 [10]:

$$E = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D}, \quad (6)$$

$\tau_{DA}$  和  $\tau_D$  分别是有受体存在和无受体存在情况下供体的荧光寿命. 利用 (5) 式算得的  $R_0$  和 (6) 式算得的 FRET 效率  $E$ , 并通过 (7) 式, 可以得到供体-受体对的距离  $r$  [10]:

$$E = \frac{R_0^6}{R_0^6 + r^6}. \quad (7)$$

对不同 A/D 比例下 QDs1-RhB 样品的 FRET 效率进行计算的结果如图 9 所示, 可以看到随着 A/D 比例的提高, 受体的寿命呈线性上升, 而供体的寿命呈指数型下降. 根据 (6) 式, 可以算得 FRET 效率呈对数型上升. 当罗丹明 B 浓度为  $3.00 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 双光子荧光共振能量转移效率为

40.1%. 也就是说, 随着受体比例上升, FRET 过程逐渐饱和.

表 4 列出了不同量子点尺寸的 QDs-RhB 混合液的 FRET 效率  $E$  与供体-受体对距离  $r$  的关系, 可以发现随着光谱重叠程度的上升, FRET 效率也同时提升. 实验测得的 FRET 效率基本符合理论预期. 虽然 QDs1&RhB3 样品的  $r$  值是三个样品中最大的, 但是它在数值上最接近于  $R_0$ , 因此它有着最大的 FRET 效率.

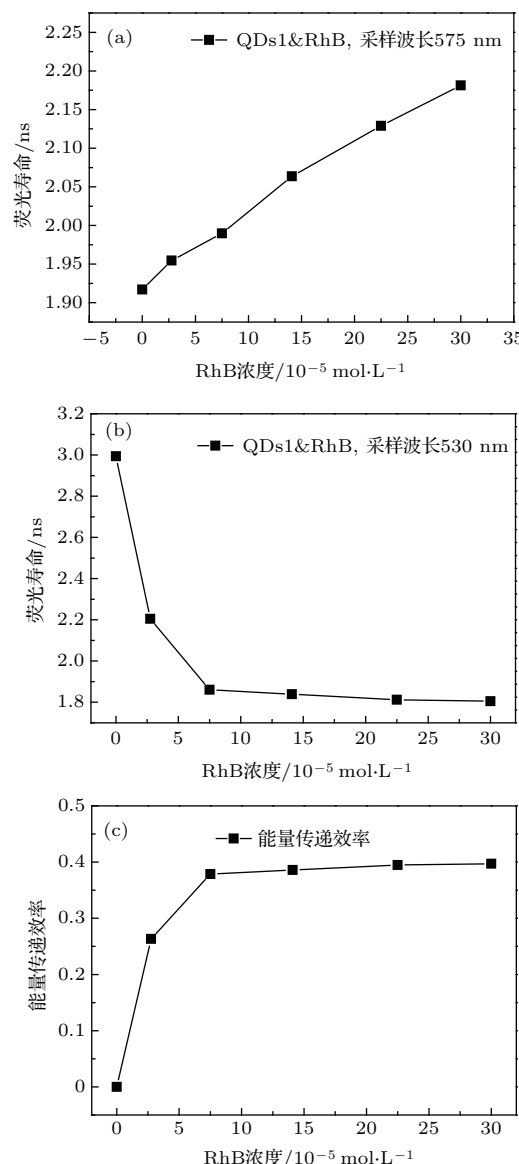


图 9 不同 A/D 浓度比的 QDs1-RhB 样品中 (a) RhB 的荧光寿命, (b) QDs 的荧光寿命和 (c) QDs1-RhB 体系的 FRET 效率

Fig. 9. In the QDs1-RhB mixed solution which varying the A/D concentration ratio, (a) the fluorescence lifetime of RhB, (b) the fluorescence lifetime of QDs1 and (c) the FRET efficiency of QDs1-RhB.

表4 QDs-RhB混合液的FRET效率 $E$ , Förster半径 $R_0$ , 以及供体-受体对距离 $r$

Table 4. The FRET efficiency  $E$ , Förster radius  $R_0$  and the donor-to-acceptor distance  $r$  of QDs1-RhB mixture solutions.

样品	FRET 效率 $E/\%$	Förster 半径 $R_0/\text{nm}$	供体-受体对距离 $r/\text{nm}$
QDs1&RhB3	38.0	7.40	8.03
QDs2&RhB3	31.6	6.03	6.85
QDs3&RhB3	30.8	5.56	6.36

## 4 结 论

实验研究了双光子激发下QDs-RhB水溶液体系的FRET特性, 并且通过时间分辨荧光分析系统测得样品的荧光寿命, 得到了样品的FERT效率. 理论计算得到了QDs1&RhB, QDs2&RhB和QDs3&RhB的Förster半径 $R$ 分别为7.40, 6.03, 5.56 nm. 实验和理论分析揭示了在相同条件下Förster半径 $R_0$ 和光谱重叠程度的正比关系. 更大的 $R_0$ 意味着在供体-受体对中具有更高的可能性来实现FRET. 另外, FRET效率随着A/D浓度比的提高而有所增加, 并达到了40.1%的水平. 未来QDs-RhB体系将在生物医学、光电器件等领域具有光明的前景.

## 参考文献

[1] Bruchez M, Moronne M, Gin P, Weiss S, Alivisatos A P 1998 *Science* **281** 2013  
 [2] Xu W B, Wang Y X, Xu R H, Xu F H, Zhang G X, Liang S, Yin D Z 2007 *J. Funct. Mater.* **38** 1287 (in Chinese) [徐万帮, 汪勇先, 许荣辉, 许风华, 张国欣, 梁胜, 尹端芷 2007 *功能材料* **38** 1287]  
 [3] Liu H M, Yang C H, Liu X, Zhang J Q, Shi Y L 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 454 (in Chinese) [刘红梅, 杨春花, 刘鑫, 张建奇, 石云龙 2013 *物理学报* **62** 454]  
 [4] Cheng C, Zhang H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4139 (in Chinese) [程成, 张航 2006 *物理学报* **55** 4139]

[5] Qiu L, Zhang K, Li Z Y 2013 *Chin. Phys. B* **22** 094207  
 [6] Jiang T T, Shao W J, Yin N Q, Liu L, Song Jiang L Q, Zhu L X, Xu X L 2014 *Chin. Phys. B* **23** 086102  
 [7] Gao M Y, Kirstein S, Mohwald H, Rogach A L, Kornowski A, Eychmuller A, Weller H 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 8360  
 [8] Maestro L M, Ramirez-Hernandez J E, Bogdan N, Capobianco J A, Vetrone F, Sole J G, Jaque D 2012 *Nanoscale* **4** 298  
 [9] Li F, He Z C, Li M Y, Zhang J P, Han J B, Lu P X 2014 *Mater. Lett.* **132** 263  
 [10] Lakowicz J R 2006 *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (New York: Springer) pp445-449  
 [11] He Y T, Xu Z, Zhao S L, Liu Z M, Gao S, Xu X R 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 177301 (in Chinese) [何月娣, 徐征, 赵谟玲, 刘志民, 高松, 徐叙瑛 2014 *物理学报* **63** 177301]  
 [12] Wu S H, Li W L, Chen Z, Li S B, Wang X H, Wei X B 2015 *Chin. Phys. B* **24** 028505  
 [13] Li J, Mei F, Li W Y, He X W, Zhang Y K 2008 *Spectrochim. Acta Part A* **70** 811  
 [14] Liu Y L, Lü X, Zhao Y, Chen M L, Liu J, Wang P, Guo W 2012 *Dyes. Pigm.* **92** 909  
 [15] Ge S G, Lu J J, Yan M, Yu F, Yu J H, Sun X J 2011 *Dyes. Pigm.* **91** 304  
 [16] Tao H L, Li S H, Li J P 2012 *Chin. J. Anal. Chem.* **40** 224  
 [17] Bhuvaneswari J, Fathima A K, Rajagopal S 2012 *J. Photochem. Photobiol. A* **227** 38  
 [18] Aye-Han N N, Ni Q, Zhang J 2009 *Curr. Opin. Chem. Biol.* **13** 392  
 [19] He L F, Tang H X, Wang K M, Tan W H, Liu B, Meng X X, Li J, Wang W 2006 *Acta Chim. Sin.* **64** 1116 (in Chinese) [何丽芳, 唐红星, 王柯敏, 谭蔚泓, 刘斌, 孟祥贤, 李军, 王炜 2006 *化学学报* **64** 1116]  
 [20] Gaponik N, Talapin D V, Rogach A L, Hoppe K, Shevchenko E V, Kornowski A, Eychmuller A, Weller H 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 7177  
 [21] Pu S C, Yang M J, Hsu C C, Lai C W, Hsieh C C, Lin S H, Cheng Y M, Chou P T 2006 *Small* **2** 1308  
 [22] Xu C, Webb Watt W 1996 *J. Opt. Soc. Am. B* **13** 481  
 [23] Yvon J <http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Fluorescence/quantumyieldstrad.pdf> [2014-10-16]  
 [24] Magde D, Rojas G E, Seybold P G 1999 *Photochem. Photobiol.* **70** 737



# Fluorescence resonance energy transfer in a aqueous system of CdTe quantum dots and Rhodamine B with two-photon excitation\*

Li Mu-Ye<sup>1)2)</sup> Li Fang<sup>1)†</sup> Wei Lai<sup>1)</sup> He Zhi-Cong<sup>1)</sup> Zhang Jun-Pei<sup>3)</sup>  
Han Jun-Bo<sup>3)</sup> Lu Pei-Xiang<sup>1)2)</sup>

1) (Laboratory of Optical Information and Technology, School of Science, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China)

2) (School of Physics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

3) (Wuhan National High Magnetic Field Center, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

( Received 28 October 2014; revised manuscript received 28 December 2014 )

## Abstract

Fluorescence resonance energy transfer (FRET) is non-radiation energy transfer that occurs between a donor (D) molecule in an excited state and an acceptor (A) molecule in a ground state by dipole-dipole interactions. The efficiency of FRET is dependent on the extent of spectral overlap between the donor photoluminescence peak and the absorption spectrum of acceptor, the quantum yield of the donor, and the distance between the donor and acceptor molecules. Currently, FRET is commonly used for determining the metal ion, analyzing the protein, biological molecular fluorescence probe, etc. In this study, the FRET between CdTe quantum dots (QDs) with different sizes and Rhodamine B (RhB) in aqueous solution is investigated by using the time-resolved fluorescence test system under two-photon excitation. In this two-photon FRET aqueous system, QD is used as donor while RhB as acceptor. The time resolved two-photon photoluminescence and fluorescence lifetime measurements are performed for analyzing the two-photon-excited luminescence by using a titanium sapphire femtosecond laser with a wavelength of 800 nm, pulse width of 130 fs, repetition frequency of 76 MHz, with the power fixed at 500 mW. The fluorescence spectrum is measured by fluorescence spectrometer and the fluorescence decay curves are recorded by single photon counter. Besides, the steady state photoluminescence is also studied with a JASCO FP-6500 Fluorescence Spectrometer. The result shows that with the increase of spectral overlap of the CdTe emission spectrum and the Rhodamine B absorption spectrum, the FRET efficiency of the QDs-RhB system becomes higher. Specifically, the fluorescence intensity of QDs decreases and the lifetime of QDs becomes shorter while RhB shows the opposite tendency. By means of the Förster theory of energy transfer, the spectral overlap integral  $J(\lambda)$ , Foster radius  $R_0$  and the FRET efficiency  $E$  are calculated and the FRET characteristics of QD-RhB system is characterized. Theoretical analysis reveals that the physical source is the increase of the sample's Forster radius. Moreover, the relationship between the ratio of acceptor/donor concentration and the FRET efficiency is investigated experimentally. When the ratio of acceptor/donor concentration increases, the lifetime of QDs turns shorter, and the FRET efficiency of the QDs-RhB system becomes higher. The two-photon excited FRET efficiency can reach 40.1% when the concentration of RhB is  $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . This study shows a brighter future in biological and optoelectronic applications.

**Keywords:** energy transfer, multiphoton processes, optical materials, optical properties

**PACS:** 82.20.Rp, 82.50.Pt, 42.70.-a, 78.15.+e

**DOI:** 10.7498/aps.64.108201

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11204222), the Natural Science Foundation of Hubei Province, China (Grant Nos. 2013CFB316, 2014CFB793).

† Corresponding author. E-mail: lifang\_wit@hotmail.com