

CdTe 量子点-铜酞菁复合体系荧光共振能量转移的研究

何志聪 李芳 李牧野 魏来

Fluorescence resonance energy transfer between CdTe quantum dots and copper phthalocyanine

He Zhi-Cong Li Fang Li Mu-Ye Wei Lai

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 046802 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.046802

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.046802>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I4>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

核壳结构硒化镉/硫化镉/巯基乙酸量子点载流子输运特性

Carrier transport characteristics in CdSe/CdS/Thioglycolic acid ligand quantum dots with a core-shell structure

物理学报.2013, 62(6): 066801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.066801>

基于低散射和高增益全息液晶/聚合物光栅的分布反馈式激光器

Distributed-feedback laser based on low-scattering and high-gain holographic polymer dispersed liquid crystal grating

物理学报.2013, 62(3): 034202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.034202>

InP 基近红外波段量子线激光器的温度特性研究

Investigation of the temperature sensitivity of the long-wavelength InP-based laser

物理学报.2012, 61(21): 216802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.216802>

CdTe量子点-铜酞菁复合体系荧光共振 能量转移的研究*

何志聪¹⁾ 李芳^{1)†} 李牧野²⁾ 魏来¹⁾

1)(武汉工程大学理学院, 武汉 430073)

2)(华中科技大学物理学院, 武汉 430074)

(2014年7月2日收到; 2014年10月9日收到修改稿)

以波长为780 nm、重复频率为76 MHz、脉宽为130 fs的飞秒激光作为激发光源, 采用超快时间分辨光谱技术研究了CdTe量子点-铜酞菁复合体系的荧光共振能量转移. 实验结果表明, 在780 nm的双光子激发条件下, 复合体系中CdTe量子点的荧光寿命随着铜酞菁溶液浓度的增加而减少, 荧光共振能量转移效率增加. 同时也研究了激发功率对荧光共振能量转移效率的影响. 结果表明, 随着激发光功率的增加, 复合体系溶液中CdTe量子点的荧光寿命增加, 荧光共振能量转移效率减小, 其物理机理是因为高激发功率下的热效应和由双光子诱导的高阶激发态的跃迁. 当激发光功率为200 mW时, 双光子荧光共振能量转移效率为43.8%. 研究表明CdTe量子点-铜酞菁复合体系是非常有潜力的第三代光敏剂.

关键词: CdTe 量子点, 铜酞菁, 荧光共振能量转移, 双光子激发

PACS: 68.65.Hb, 42.55.Mv, 82.20.Ln

DOI: 10.7498/aps.64.046802

1 引言

半导体量子点由于其优异的光化学特性而被广泛地应用于生物标记、荧光成像、光通信等领域. 同时, 相对于传统有机荧光染料分子, 量子点的发射光谱较窄而且不拖尾, 因而对于荧光共振能量转移, 以量子点为供体可减少供体与受体发射光谱的重叠; 量子点的激发光谱范围较宽, 当它作为能量供体时, 可以更自由地选择激发波长, 从而最大限度地避免对受体的直接激发; 量子点的发射光谱可调, 也就是说它可以作为吸收光谱在可见区的任一色团的能量供体^[1-15]. 酞菁因为其中心的两个氢原子可以被大部分金属原子取代, 外围酞菁环上可以连接上不同的取代基而容易合成各种类型的酞菁, 已逐渐成为一种新型的“功能性染料”^[16-23].

基于光诱导量子点-有机染料之间能量转移机理和转移效率的研究在生物医学中有着特别重要的作用. 例如, 2003年, 美国凯斯西储大学Samia等^[24]发现CdSe量子点受到激发后发出568 nm的光, 通过荧光共振能量转移过程, 有效地激发硅酞菁, 进而产生单线态的氧; 同时也通过激发态三线态能量转移, 与临近的O₂作用, 产生三线态的氧, 率先拉开了量子点酞菁体系荧光共振能量转移研究的序幕. 随后, Shi等^[25]、Chou研究小组^[26]、Ma等^[27]、Nyk等^[28]就不同的量子点酞菁材料和激发波长对量子点酞菁复合体系荧光共振能量转移进行了研究, 但对于量子点酞菁体系荧光共振能量转移的具体机理和原理并未明确阐释. 以上研究工作都是基于单光子吸收过程的能量转移过程, 采用的激发光源都是低于700 nm的紫外-可见波长, 而基于双光子吸收过程的光动力疗法(PDT)

* 国家自然科学基金(批准号: 11204222)、湖北省自然科学基金(批准号: 2014CFB793, 2013CFB316)、武汉工程大学科学研究基金和武汉工程大学研究生教育创新基金(批准号: CX2013002)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lifang_wit@hotmail.com

应用的研究引起了人们的极大兴趣^[29,30]. 这主要是因为紫外-可见波段的光只能穿透皮肤几个毫米深度, 这就限制了用PDT治疗人体内的局部病灶. 而基于双光子吸收过程的PDT对应的吸收频率在700—1100 nm波段, 该波段的光对人体组织有更好的透过性, 可以对更深的病灶进行成像和治疗; 另一方面, 双光子吸收效率与光强的二次方成正比, 因此该过程被集中在焦点附近更小的体积内, 从而可以有效提高空间分辨率, 避免损伤正常的细胞组织.

所以, 研究双光子激发量子点-铜酞菁复合体系之间荧光共振能量转移的过程具有重要意义. 本文采用波长为780 nm、脉宽为130 fs的激光作为激发光源, 利用稳态荧光和时间分辨光谱法研究了CdTe量子点-铜酞菁复合体系之间的荧光共振能量转移过程.

2 实验

实验中CdTe量子点是由香港城市大学Rogach教授课题组提供; CuPc是由上海品奥染料有限公司提供; 实验中溶剂为去离子水; 量子点的浓度为 7.61×10^{-6} mol/L; 铜酞菁的浓度分别为 4.5×10^{-5} , 7.5×10^{-5} , 1.0×10^{-4} , 1.5×10^{-4} mol/L. 实验过程中, CdTe量子点与CuPc溶液体积比保持为1:3. 两组溶液在超声波条件下振荡, 以得到复合溶液体系.

实验样品的光学吸收光谱是采用双光束紫外-可见分光光度计(HITACHI, U3310)在200—900 nm的波长范围内进行测量得到; 采用日本Jasco公司的FP-6500荧光光谱仪测量荧光光谱; 通过时间相关的单光子计数器(TCSPC, PicoHarp 300 PDL 800-B)和光谱仪(Andor, SR-500i)测量荧光寿命; 飞秒激光器(Coherent, Mira 900, 76 MHz, 130 fs)在22 °C恒温下提供波长为780 nm的激发光. 荧光寿命通过单指数公式 $I(t) = a_0 + a_1 e^{(-t/\tau)}$ 进行拟合.

3 结果与讨论

CdTe量子点溶液、CuPc溶液和CdTe量子点-铜酞菁的混合溶液的吸收光谱如图1所示. 从图1可以看出: CdTe量子点-铜酞菁的混合溶液的吸收光谱(曲线2)包含两个吸收峰, 分别位于

550—650 nm和650—750 nm; CuPc的两个吸收峰(曲线1)分别位于617和714 nm处, CdTe量子点的吸收峰(曲线3)位于573 nm处. 表明可以通过吸收供体量子点在450—573 nm范围内的荧光去抽运CdTe量子点-铜酞菁混合溶液, 此过程中能产生能量转移.

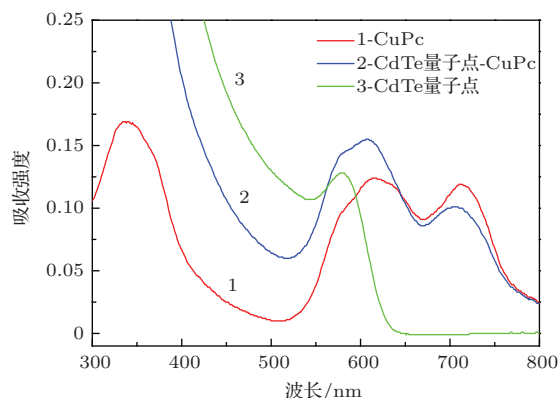


图1 (网刊彩色) CdTe量子点溶液、CuPc溶液和CdTe量子点-铜酞菁的混合溶液的吸收光谱

CdTe量子点的荧光光谱和CuPc的吸收光谱如图2所示. 从图2可以看出, 在550—750 nm的波长范围内, CuPc的吸收峰与量子点的发射峰有较大程度的重叠, 说明量子点可以作为能量供体与作为受体的CuPc构成荧光共振能量转移体系, 并且供、受体间不会发生荧光干扰.

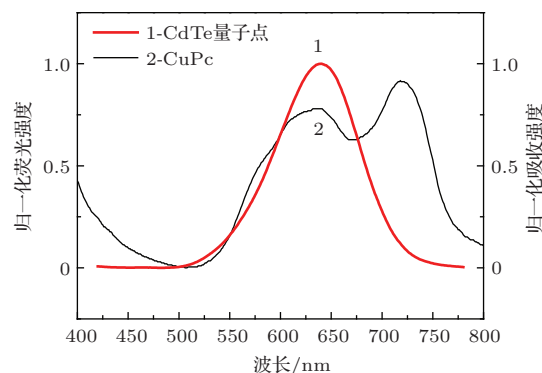


图2 CdTe量子点溶液的荧光光谱和CuPc溶液的吸收光谱

530 nm的激光激发不同浓度的溶液, 测得的稳态荧光光谱如图3所示. 其中曲线1是浓度为 1.5×10^{-4} mol/L的CuPc溶液的稳态荧光光谱, 可以看到CuPc在828 nm处有一个荧光峰. 曲线5是CdTe量子点溶液的稳态荧光光谱, 可以看到该量子点在650 nm处有一个荧光峰. 曲线2, 3, 4均是CdTe量子点和CuPc的混合溶液的稳态荧光光谱, 可以看到, 随着CuPc溶液浓度的增大, CdTe量子

点在 650 nm 处的荧光峰强度逐渐减小, 而 CuPc 在 828 nm 处的荧光峰逐渐增加. 这是因为 CdTe 量子点的能量通过无辐射的形式转移给铜酞菁, 即在此过程中, 发生了荧光共振能量转移.

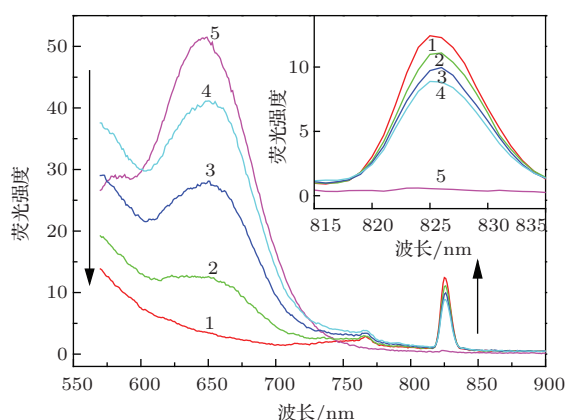


图3 (网刊彩色) 不同溶液的荧光光谱 曲线1是 1.5×10^{-4} mol/L CuPc; 曲线2是 1.0×10^{-4} mol/L CuPc+CdTe; 曲线3是 7.5×10^{-5} mol/L CuPc+CdTe; 曲线4是 1.5×10^{-5} mol/L CuPc+CdTe; 曲线5是 CdTe

荧光共振能量转移效率 θ_{ET}^{KIN} 可以通过下面的公式拟合:

$$\theta_{ET}^{KIN} = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D}, \quad (1)$$

其中, τ_D , τ_{DA} 分别为受体不存在和存在时的供体分子的荧光寿命.

波长为 780 nm 的飞秒激光作为双光子激发光源时 CdTe 量子点、CdTe 量子点-铜酞菁溶液的荧光衰减曲线如图 4 所示. 从图 4 可以看出, 两组溶液中 CdTe 量子点的荧光寿命分别为 5.37 和 4.80 ns, 说明当 CdTe 量子点与 CuPc 溶液混合后, CdTe 量子点寿命缩短, 表明其将能量转移给了铜酞菁, 即发生了荧光共振能量转移. 代入 (1) 式, 有 $\theta_{ET}^{KIN} = 10.6\%$.

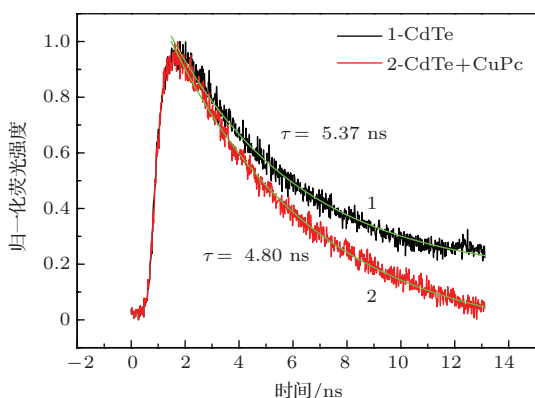


图4 (网刊彩色) 双光子激发下 CdTe 和 CdTe-CUPc 的荧光光谱

激发光的波长为 780 nm、功率为 500 mW 时, 不同浓度 CdTe 量子点-铜酞菁复合体系荧光衰减曲线如图 5 所示. 从图 5 可以看到: 当 CuPc 溶液浓度为 1.5×10^{-4} mol/L 时, 复合体系中 CdTe 量子点的荧光寿命为 4.25 ns; 当 CuPc 溶液浓度为 1.0×10^{-4} mol/L 时, 复合体系中 CdTe 量子点的荧光寿命为 4.38 ns; 当 CuPc 溶液浓度为 7.5×10^{-5} mol/L 时, 复合体系中 CdTe 量子点的荧光寿命为 4.43 ns; 当 CuPc 溶液浓度为 4.5×10^{-5} mol/L 时, 复合体系中 CdTe 量子点的荧光寿命为 4.56 ns; 当受体 CuPc 不存在时, CdTe 量子点的荧光寿命为 5.26 ns(由于溶液浓度、激光功率等因素的影响, 使得实验结果与图 4 所示的 CdTe 量子点的荧光寿命存在差异).

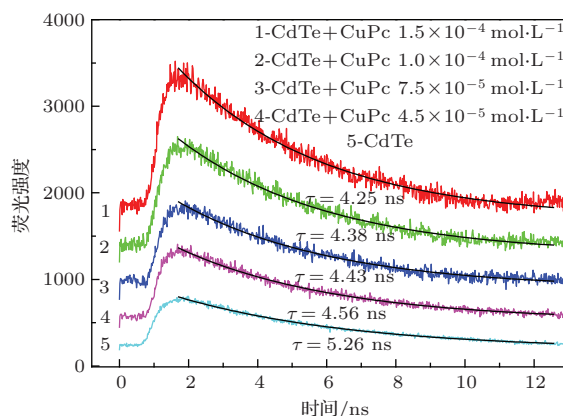


图5 不同浓度 CdTe 量子点-铜酞菁复合体系荧光衰减曲线

根据 (1) 式分析计算不同浓度复合体系的荧光共振能量转移效率 θ_{ET}^{KIN} , 结果如表 1 所列. 由表 1 可以看到, 随着 CdTe 量子点-铜酞菁复合体系中 CuPc 浓度的增加, 荧光共振能量转移效率逐渐增大. 这是因为随着溶液浓度的增加, 进行荧光共振能量转移的有效分子数也在不断增加. 实验最佳 CuPc 浓度为 1.5×10^{-4} mol/L.

表1 不同浓度 CdTe 量子点-铜酞菁复合体系的荧光共振能量转移效率

| | 浓度/ 10^{-5} mol·L ⁻¹ | | | |
|------------------------|-----------------------------------|------|------|------|
| | 15 | 10 | 7.5 | 4.5 |
| $\theta_{ET}^{KIN}/\%$ | 19.2 | 16.7 | 15.8 | 13.3 |

激发光波长为 780 nm 时, 不同激发光功率下的 CdTe 量子点及 CdTe 量子点-铜酞菁复合体系荧光衰减曲线分别如图 6 (a), (b) 所示.

结合图 6 (a), (b) 和 (1) 式分别计算出不同激发光功率下的荧光共振能量转移效率.

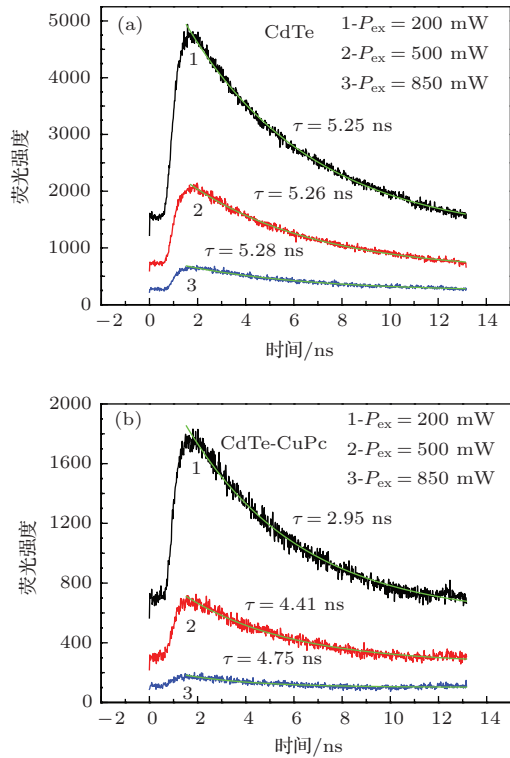


图6 (a) 不同激发光功率下的 CdTe 溶液荧光衰减曲线; (b) 不同激发光功率下的 CdTe-CuPc 溶液荧光衰减曲线

激发光功率为 200 mW 时, 荧光共振能量转移效率

$$\theta_{ET}^{KIN} = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D} = 1 - \frac{2.95}{5.25} = 43.8\%$$

激发光功率为 500 mW 时, 荧光共振能量转移效率

$$\theta_{ET}^{KIN} = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D} = 1 - \frac{4.41}{5.26} = 16.2\%$$

激发光功率为 850 mW 时, 荧光共振能量转移效率

$$\theta_{ET}^{KIN} = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D} = 1 - \frac{4.75}{5.28} = 10.0\%$$

由以上计算可知, 200 mW 是该激光器的阈值功率, 在该激发光功率下, 基于双光子激发的荧光共振能量转移效率为 43.8%. 激发光功率由 200 mW 增大到 500 mW 时, 双光子激发下荧光共振能量转移效率显著减小到 16.2%, 当激发光功率继续增大到 850 mW 时, 双光子激发下荧光共振能量转移效率仅为 10.0%. 由此可以看出, 随着激发光功率的增大, 双光子激发下荧光共振能量转移效率不断减小.

下面从理论上分析激发光功率增大, 双光子激发条件下荧光共振能量转移效率不断减小的原因. 荧光共振能量转移原理图如图 7 所示.

双光子激发条件下, 供体 CdTe 量子点吸收两个光子而被激发(双光子吸收), 价带上的粒子会吸

收两个光子而跃迁到导带上, 在原价带处会形成空穴, 同时, 受体铜酞菁基态上的粒子也会吸收两个光子到达稳态 S_2 上. 到达导带能级上的一部分粒子由于激子发光作用重新回到价带, 另一部分粒子由于电子弛豫到达量子点的电子表面缺陷态 (ESSs) 上(极少数因为缺陷态发光而回到价带). 当 CdTe 量子点的 ESSs 和铜酞菁的亚稳态 S_1 间的能级差相互适应时, 供体 CdTe 量子点将能量转移给受体铜酞菁, 该过程即为能量转移. 随着激发光功率的增加, 处于亚稳态 S_1 上的电子由于热运动加剧, 其上的电子会跑到高能级亚稳态, 高能级亚稳态的电子又会回到 CdTe 量子点的 ESSs 能级, 这种热效应引起的电子交换是能量转移的逆过程, 因而能量转移效率减小. 同时, 随着激发光功率的增大, 处于稳态 S_2 上的电子会吸收能量跃迁到高能态 S_n [31,32], 这种由双光子激发引起的高阶激发态跃迁也会使得荧光共振能量转移效率减小.

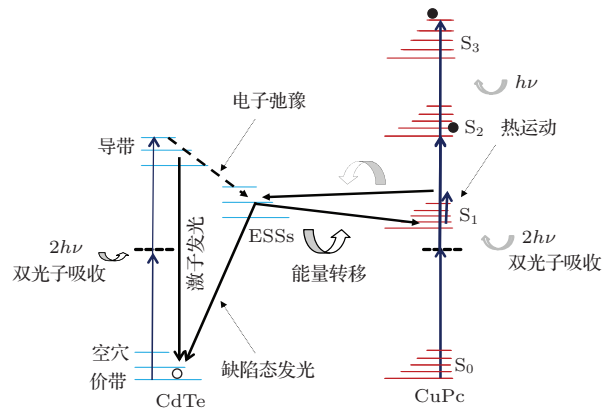


图7 荧光共振能量转移原理 (○表示供体电子; ●表示受体电子)

4 结 论

本文采用超快时间分辨光谱技术研究了 CdTe 量子点-铜酞菁复合体系的荧光共振能量转移, 分析了铜酞菁溶液浓度和激发光功率对复合体系荧光共振能量转移效率的影响. 实验结果表明: 复合体系中 CdTe 量子点的荧光寿命随着铜酞菁溶液浓度的增加而减少, 荧光共振能量转移效率增加; 当激发光功率增加时, 复合体系中 CdTe 量子点的荧光寿命增加, 荧光共振能量转移效率减少, 这是由热效应引起的电子交换和双光子诱导的高阶激发态跃迁所引起的. 当 CdTe 量子点-铜酞菁复合体系中 CuPc 浓度为 1.5×10^{-4} mol/L, 激发光功率为 200 mW 时, 荧光共振能量转移效率为 43.8%. 结果

表明CdTe量子点-铜酞菁复合体系是非常有潜力的第三代光敏剂。

参考文献

- [1] Wang J, Long Y T, Zhang Y L, Zhong X H, Zhu L Y 2009 *Chem. Phys. Chem.* **10** 680
- [2] Cao C, Wang C, Zhang R 2012 *Chin. Phys. B* **21** 110305
- [3] Hong W P, Park S H 2011 *Chin. Phys. B* **20** 098502
- [4] An L M, Yang Y Q, Song W S, Su W H, Zeng Q H, Chao K F, Kong X G 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7914 (in Chinese) [安利民, 杨延强, 宋维斯, 苏文辉, 曾庆辉, 朝克夫, 孔祥贵 2009 物理学报 **58** 7914]
- [5] Nie W J 1993 *Adv. Mater.* **5** 520
- [6] Wang K X, Pang F F, Wang T Y 2007 *Chin. J. Lasers* **34** 398 (in Chinese) [王克新, 庞拂飞, 王廷云 2007 中国激光 **34** 398]
- [7] Chestnoy N, Harris T D, Hull R, Brus L E 1986 *Phys. Chem.* **90** 3393
- [8] Jain R K, Lind R C 1983 *Opt. Soc. Am.* **73** 647
- [9] Arunkumar P, Mark G 2013 *Nanoscience* **1** 208
- [10] Gan F X 1991 *Non-Cryst. Solids* **129** 299
- [11] Liu Y M, Yu Z Y, Ren X M 2009 *Chin. Phys. B* **18** 9
- [12] Deng Z T, Cao L, Tang F Q, Zou B S 2005 *Phys. Chem. B* **109** 16671
- [13] Gao M Y, Kirstein S, Wald H M 1998 *Phys. Chem. B* **102** 8360
- [14] Chen Q D, Ma Q, Wan Y, Su X G, Lin Z B, Jin Q H 2005 *Luminescence* **20** 251
- [15] Allison M D, Bao G 2008 *Nano Lett.* **8** 1439
- [16] Ji Z, Xiang Y, Yasukiyo U 2004 *Prog. Org. Coat.* **49** 180
- [17] Yuan G C, Xu Z, Zhao S L, Zhang F J, Jiang W W, Huang J Z, Song D D, Zhu H N, Huang J Y, Xu X R 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5911 (in Chinese) [袁广才, 徐征, 赵谏玲, 张福俊, 姜薇薇, 黄金昭, 宋丹丹, 朱海娜, 黄金英, 徐叙瑢 2008 物理学报 **57** 5911]
- [18] Ye W G, Liu D, Peng X F, Dou W D 2013 *Chin. Phys. B* **22** 117301
- [19] Guo R D, Yue S Z, Wang P, Chen Y, Zhao Y, Liu S Y 2013 *Chin. Phys. B* **22** 127304
- [20] Qiao S Z, Kang S S, Qin Y F, Li Q, Zhong H, Kang Y, Yu S Y, Han G B, Yan S S, Mei L M 2014 *Chin. Phys. B* **23** 058501
- [21] Hasi W L J, Geng X Z, Jin C Y, Fan R Q, Lin D Y, He W M, Lü Z W 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 104212 (in Chinese) [哈斯乌力吉, 耿西钊, 靳朝颖, 范瑞清, 林殿阳, 何伟明, 吕志伟 2011 物理学报 **60** 104212]
- [22] Liu D J, Duan Q, Wang F, Wang L J 2005 *Chin. J. Laser* **32** 969 (in Chinese) [刘大军, 段潜, 王舫, 王立杰 2005 中国激光 **32** 969]
- [23] Perry J W, Mansour K, Marder S R, Perry K J, Alvarez D, Choong I 1994 *Opt. Lett.* **19** 625
- [24] Samia A C, Chen X, Burda C 2003 *J. Am. Chem. Soc.* **125** 15736
- [25] Shi L X, Hernandez B, Selke M 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 6278
- [26] Hsieh J M, Ho M L, Wu P W, Chou P T, Tsai T T, Yun C 2006 *Chem. Commun.* **6** 615
- [27] Ma J, Chen J Y, Idowu M, Nyokong T 2008 *J. Phys. Chem. B* **112** 4465
- [28] Nyk M, Palewska K, Kepinski L, Wilk K A, Streck W, Samoc M 2010 *J. Luminescence* **130** 2487
- [29] Beck T J, Burkanas M, Bagdonas S, Krivickiene Z, Beyer W, Sroka R, Baumgartner R, Rotomskis R 2007 *J. Photochem. Photobiol. B: Biology* **87** 174
- [30] Collins H A, Khurana M, Moriyama E H, Mariampilai A, Dahlstedt E, Balaz M, Kuimova M K, Drobizhev M, Yang V X D, Phillips D, Rebane A, Wilson B C, Anderson H L 2008 *Nat. Photon.* **2** 420
- [31] Li F, Li X G 2012 *Opt. Commun.* **285** 5217
- [32] Li F, Lu P X 2008 *Opt. Express* **16** 14571

Fluorescence resonance energy transfer between CdTe quantum dots and copper phthalocyanine*

He Zhi-Cong¹⁾ Li Fang^{1)†} Li Mu-Ye²⁾ Wei Lai¹⁾

1) (School of Science, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China)

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

(Received 2 July 2014; revised manuscript received 9 October 2014)

Abstract

The fluorescence resonance energy transfer in CdTe quantum dots (QDs)-copper phthalocyanine (CuPc) is investigated by ultrafast time-resolved spectroscopy technique equipped with femtosecond laser (780 nm, 76 MHz, 130 fs). The results show that the fluorescence lifetime of CdTe QDs decreases with the increase of CuPc concentration, and the energy transfer efficiency is found to increase with the increase of CuPc concentration. Moreover, the influence of the laser excitation power on the energy transfer efficiency is also studied. It is found that transfer efficiency decreases as excitation laser power increases, the physical mechanism is the thermal activation in the high power and the excited state transitions of high order induced by two-photon. The energy transfer efficiency can reach 43.8%, when the laser power is 200 mW, via two-photon excitation. This study indicates that the CdTe QDs-CuPc composite system has high potential as the third generation of photosensitizers.

Keywords: CdTe quantum dot, copper phthalocyanine, fluorescence resonance energy transfer, two-photon excitation

PACS: 68.65.Hb, 42.55.Mv, 82.20.Ln

DOI: 10.7498/aps.64.046802

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11204222), the Natural Science Foundation of Hubei Province, China (Grant Nos. 2014CFB793, 2013CFB316), the Scientific Research foundation of Wuhan Institute of Technology, and the Graduate Innovative Fund of Wuhan Institute of Technology, China (Grant No. CX2013002).

† Corresponding author. E-mail: lifang_wit@hotmail.com