

生物相容的高荧光 CdTe 量子点的合成和表征

刘应凡^{1,2} 于俊生^{*,1}

(¹ 南京大学化学化工学院, 教育部生命分析化学重点实验室, 南京 210093)

(² 郑州轻工业学院, 材料与化学工程学院, 郑州 450002)

摘要: 用硫普罗宁(tiopronin, TP)作为稳定剂, 在水相中合成了荧光发射波长可调的高荧光 CdTe 量子点。本文详细地研究了稳定剂与 Cd 之比和 pH 值等实验条件对 CdTe 纳米粒子体系的荧光量子产率的影响。在 pH=11.3 回流 2 h, 纳米粒子体系在 537 nm 波长处的荧光量子产率达到了 66%。通过控制实验条件, 合成了各种尺寸的 CdTe 量子点, 荧光发射光谱在 504~602 nm 范围连续可调。分别用 X 射线光电子能谱(XPS)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)、红外吸收光谱(FTIR)表征了 CdTe 粒子的分散性、形貌和晶型。溶血实验显示, 这些由硫普罗宁稳定的 CdTe 量子点几乎不发生溶血作用(溶血率低于 5%), 具有良好的生物相容性。

关键词: CdTe; 量子点; 硫普罗宁; 荧光量子产率; 溶血作用

中图分类号: O613.5; O614.24+1; O614.43+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)05-0787-07

Synthesis and Characterization of Highly Luminescent CdTe Quantum Dots with Biocompatibility

LIU Ying-Fan^{1,2} YU Jun-Sheng^{*,1}

(¹Key Lab of Analytical Chemistry for Life Science of Ministry of Education of China,
School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

(²School of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002)

Abstract: The water-soluble CdTe quantum dots have been synthesized by using tiopronin (TP) as stabilizer in aqueous solution at 100 °C. The experimental results demonstrate that several parameters including pH and molar ratios of the TP ligands to the concentration of Cd²⁺ ions in the precursor solution play an important role in the photoluminescence (PL) quantum yield (QY) of the as-prepared CdTe quantum dots (QDs). Refluxing for 2 h at pH=11.3, the maximum PL QY of the obtained CdTe QDs at 537 nm is 66% at room temperature without any post-preparative treatment. By controlling the reflux time, CdTe quantum dots with various sizes can be obtained in aqueous solution. The room-temperature PL emission spectrum of CdTe quantum dots in aqueous solution covers the spectral region from 504 to 602 nm with a maximum located at 537 nm. TEM, XRD, XPS and FTIR spectroscopy are used to characterize the size, shape, and composition of the CdTe nanocrystals. The hemolysis assay shows that the TP-capped CdTe quantum dots have good biocompatibility.

Key words: CdTe; quantum dot; tiopronin; fluorescence quantum yield; hemolysis

半导体量子点由于具有尺寸依赖的独特光学、电学和光电性质以及潜在的应用价值, 受到了普遍

的关注和广泛的研究。与传统有机染料分子相比, 半导体量子点呈现出吸收光谱宽而连续, 发射光谱形

收稿日期: 2009-01-08。收修改稿日期: 2009-03-03。

国家自然科学基金资助项目(No.20875045), 创新研究群体项目(No.20821063)和国家留学人员回国项目基金资助。

*通讯联系人。E-mail: jsyu@nju.edu.cn

第一作者: 刘应凡, 男, 40 岁, 博士研究生; 研究方向: 分子光谱及生物分析化学。

状对称,半峰宽窄,发射波长随量子点尺寸大小可调,光化学稳定性高等一系列特点^[1-5]。由于这些优异特性,半导体量子点在生物探针^[6-8],光电器件^[9]及传感器^[10]等领域展示了广阔的应用前景。II-VI型半导体量子点随尺寸改变在可见光区具有宽的发射范围,其中,在水相合成的 CdTe 纳米量子点随尺寸变化其发射光谱可覆盖整个可见光区^[11,12],从而成为研究的热点之一。近些年来,许多研究工作主要是在有机相中合成。但是,由于在水相中合成的量子点能直接用于生物标记,因而水相合成倍受关注。大多数在水相中合成的 CdTe 半导体量子点主要是以巯基乙酸(TGA)和巯基丙酸(MPA)作为稳定剂^[13,14],其它硫醇配体使用的较少。而配体的选择不仅影响合成量子点的荧光量子产率,而且能直接影响量子点是否具有生物相容性,而量子点的生物相容性是量子点能否作为生物探针的关键。因此,选择具有生物相容性的配体合成水溶性高荧光的量子点具有重要意义。

硫普罗宁(*N*-2-mercaptopropionylglycine)是一种重要的治疗脂肪肝和风湿性关节炎的药物,用该分子作为稳定剂在水相中合成 CdTe 半导体量子点的报道较少。已有文献^[15]报道该分子稳定的量子点在连续光照下不发生明暗交替的闪光特性。本文中,用硫普罗宁作为稳定剂,在水相中成功地合成了高荧光的 CdTe 半导体量子点,详细地研究了各种合成条件对获得高荧光的 TP 稳定的 CdTe 量子点的影响。在最佳条件下,我们得到了一系列具有不同发光波长的 CdTe 纳米量子点体系,其发光波长可从 504 nm 连续变化到 602 nm,移动了 98 nm,最高的荧光量子产率达到了 66%。在此基础上,我们进一步系统研究了 TP-CdTe 量子点的溶血作用,实验表明该 TP-CdTe 量子点不发生溶血,具有良好的生物相容性,而类似的实验表明,当前普遍使用的巯基乙酸稳定的 CdTe 量子点具有较高的溶血率,因此本研究合成的 TP-CdTe 量子点有望成为良好的生物探针。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

氯化镉($\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$),碲粉(Aldrich,约 200 目,99.8%),硼氢化钠(NaBH_4),硫普罗宁(TP,Sigma),氢氧化钠,无水乙醇,异丙醇均为分析纯试剂,使用前未经进一步处理,实验用水为二次去离子水。

吸收光谱用 Shimadzu UV-3100 型吸收光谱仪

测定;荧光光谱用 Shimadzu RF-5301 型荧光光谱仪测定;荧光寿命利用 NF920 型时间分辨荧光测定仪;采用 JEM-200CX 透射电镜(电镜测试时的工作电压为 200 kV,点分辨率:0.45 nm 晶格分辨率:0.2 nm,放大倍数:100~330 000)表征纳米微粒的形貌,并通过电子衍射(ED)来表征纳米微粒的结构;利用 Rigaku D/MAX-RA 旋转阳极 X 射线衍射仪(XRD,Cu 靶, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$,12 kW 旋转阳极靶:60 kV,200 mA,测量范围:0.5°~135°(2 θ))表征纳米微粒的晶体结构;利用 VG ESCALAB MK II X 射线光电子能谱仪表征纳米微粒中各元素的化学结合状态,选用 Mg $K\alpha$ 激发源,采用 C1s 的结合能 284.6 eV 为内标;采用 IFS66V 真空红外光谱仪表征纳米微粒的表面键合结构;pH 值的测定使用 Model PHS-2C 型酸度仪(上海大分析仪器厂)。

1.2 CdTe 量子点的制备

CdTe 纳米晶的合成参照文献^[16,17]并进行了适当的修改,典型的合成方法是利用 Cd^{2+} 和 NaHTe 反应形成 CdTe 纳米晶,在强烈搅拌下 0.1 mmol 无氧 NaHTe 溶液通过 Te 和 NaBH_4 反应制得, Cd^{2+} 的浓度为 $4\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,反应物中 $n_{\text{Cd}^{2+}}:n_{\text{Te}}:n_{\text{TP}}$ 的比值为 1:0.25:1.5,在氮气气氛下 91.3 mg(0.4 mmol) $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 溶解到 100 mL 超纯水中,然后加入 98 mg(0.6 mmol)TP,在搅拌作用下滴加 $0.5\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液调节溶液的 pH 值为 10~11.3,最后注入 0.1 mmol 无氧 NaHTe 溶液,所得混合溶液在空气气氛下加热到 100 °C 回流不同的时间控制纳米晶尺寸的大小。所制备的水溶性 CdTe 量子点在室温下放置数月其荧光产率没有明显变化。

1.3 溶血实验

大白兔,体重 2.2 kg,由南京医科大学动物实验中心提供。大白兔用 $0.001\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 戊巴比妥钠麻醉,颈部主动脉采血于硅胶管中,用玻璃棒搅拌除去纤维蛋白原,加入 10 倍量生理盐水,摇匀,离心,弃去上清液体。沉淀的红细胞再用同样的生理盐水配成 2% 的悬浊液。取离心管 7 只,分别编号,按照不同的配比量依次加入 2% 的红细胞悬浊液和生理盐水,置于 37 °C 摇床上放置 30 min,分别加入 0.5、0.4、0.3、0.2、0.1、0.0 mL 量子点溶液,摇匀后再放到 37 °C 摇床上培育 3 h。溶液进一步离心后,取上清液在 540 nm 处测定 A 值。按照下式计算溶血率:

溶血率=(样品吸光度-阴性对照吸光度)/(阳性对照吸光度-阴性对照吸光度) $\times 100\%$

2 结果与讨论

2.1 吸收和荧光光谱研究

半导体纳米量子点随尺寸的减小,半导体的能级改变,吸收光谱和荧光光谱发生蓝移。图1给出了典型的硫普罗宁稳定的 CdTe 量子点溶液的吸收和荧光光谱。由图1可以看出,该量子点的激子吸收峰非常明显,随回流时间的不同, CdTe 量子点的吸收峰逐渐发生红移,从回流 10 min 到 47 h,吸收峰依次为 468、484、496、509、524、534、545、556、566、573 和 582 nm,这些激子吸收是由纳米晶中电子的 $1s-1s$ 跃迁引起的。与 CdTe 体相材料相比(827 nm 的带隙)^[18], CdTe 纳米粒子的激子吸收峰发生了显著的蓝移,表现出明显的量子限域效应。随着反应时间的延

长,纳米微粒的直径由于 Ostwald 成熟而逐渐增大,即小纳米晶逐渐溶解,而大的纳米晶逐渐长大,同时伴随着 CdTe 量子点的激子吸收移向长波方向,由最初的 468 nm 移动到 582 nm,红移了 114 nm,显示出明显的量子尺寸效应。与吸收光谱相类似,量子点体系的荧光发射也随着反应时间的进行而逐渐红移。从图 1B 可以观察到,当反应条件为 pH=11.3, $n_{\text{Ce}}:n_{\text{TP}}=1:1.5$ 和 $n_{\text{Cd}^{2+}}=4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,反应体系分别回流 10 min、0.5 h、1、2、4、7、11、18、26、35 和 47 h 时,硫普罗宁稳定的 CdTe 量子点的荧光发射波长分别为 504、515、525、537、546、556、565、574、589、593 和 602 nm,这些发射波长与相应量子点的激子吸收峰相比,荧光发射峰均产生了一个类似的斯托克斯位移,其位移值在 36~18 nm 之间,这些激子吸收与发射峰之间的斯托克斯位移意味着 CdTe 半导体量子点在导带的电子驰豫到较浅的缺陷态引起的。同时观察到量子点体系的荧光量子产率随纳米粒子尺寸的变化而不同,如图 1B 所示,在不同发射波长下,量子点体系的荧光量子产率分别为 504 nm 50%, 515 nm 55%, 525 nm 60%, 537 nm 66%, 546 nm 60%, 556 nm 50%, 565 nm 44%, 574 nm 35%, 588 nm 30%, 593 nm 28% 和 602 nm 20%。当量子点的发射波长在 504 nm 到 556 nm 的绿色发射波长范围时,量子点体系的荧光量子产率均大于 50%,其中最大荧光量子产率达到 66%(537 nm)。与其它硫醇稳定的水溶性 CdTe 量子点相比较,在简单的低温(100 °C)回流条件下,利用硫普罗宁作为稳定剂能够制备出具有高荧光量子产率的发射绿色波长的 CdTe 量子点。

2.2 pH 值的影响

保持其它条件不变,改变体系的 pH 值,实验发现 TP 稳定的 CdTe 纳米粒子体系的发光效率强烈地依赖于体系的 pH 值。我们考察了 pH=10、10.5 和 11.3 时 CdTe 量子点体系的荧光变化情况,即分别在 3 种 pH 值条件下,当量子点体系的回流时间从 10 min 延长到 11 h,在每种 pH 值下均得到了六种典型的具有不同尺寸的 CdTe 量子点。如图 2 所示,在 3 种 pH 值条件下得到的量子点的荧光量子产率随反应时间的延长先增大然后再降低,图 2 显示反应 7 h 后获得的量子点的荧光量子产率达到最大,在 pH 值为 10、10.5 和 11.3 的 3 种量子点体系中,最大的荧光量子产率分别为 47%、53% 和 66%。在图 2 中,与 pH 值为 10 和 10.5 的 2 种条件下得到的量

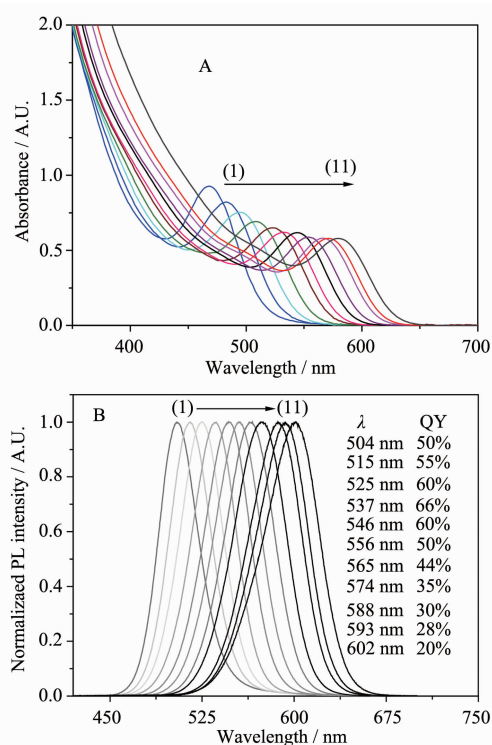


图1 TP 稳定的 CdTe 量子点的紫外可见吸收光谱(A)和归一化的荧光光谱(B)。反应条件:pH=11.3, $n_{\text{Cd}^{2+}}:n_{\text{TP}}=1:1.5$ 和 $n_{\text{Cd}^{2+}}=4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。(1)~(11)分别代表回流 10 min、0.5 h、1、2、4、7、11、18、26、35 和 47 h 获得的量子点的光谱图,激发波长为 400 nm

Fig.1 UV-Vis absorption (A) and PL spectra (B) ($\lambda_{\text{ex}}=400 \text{ nm}$) of CdTe QDs capped with TP in aqueous solution at pH=11.3, $n_{\text{Cd}^{2+}}:n_{\text{TP}}=1:1.5$ and $n_{\text{Cd}^{2+}}=4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. (1)~(11) stand for spectra of CdTe-TP QDs obtained for refluxing 10 min, 0.5 h, 1, 2, 4, 7, 11, 18, 26, 35 and 47 h, respectively

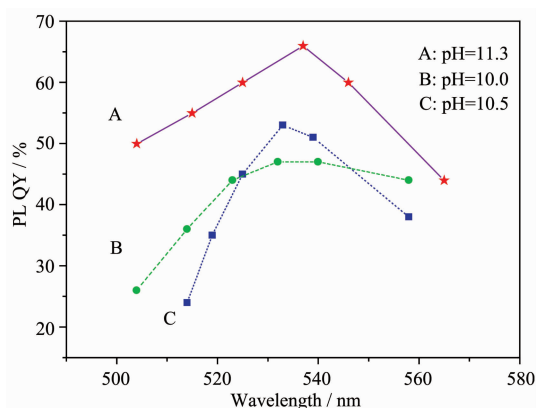


图2 不同波长下的 CdTe 量子点的荧光量子产率随 pH 值变化图, pH=10(破折线), 10.5(点线), 和 11.3(实线)。从左到右的 CdTe 量子点是分别回流 10 min, 0.5, 1, 2, 4 和 11 h 获得的

Fig.2 PL QY of as-prepared CdTe NCs as a function of PL peak position as pH=10(dash line), 10.5(dot line), and 11.3(solid line). CdTe-TP QDs are obtained for refluxing 10 min, 0.5 h, 1 h, 2 h, 4 h, and 11 h (from left to right)

子点相比,在 pH=11.3 时,得到的量子点在相对应的各个发射波长下的荧光量子产率都明显增大,其原因可能是,在较高的 pH 值条件下,有部分配体分子分解出少量硫,在纳米晶表面形成一层薄的 CdTe(S) 外壳,从而有效钝化了量子点表面而导致荧光量子产率的增加。这些结果表明,用 TP 为稳定剂合成 CdTe 量子点的最佳 pH 值为 11.3。

2.3 TP 浓度的影响

在 $n_{\text{Cd}}/n_{\text{Te}}$ 比不变的条件下,系统地研究了硫普罗宁稳定剂的浓度对 CdTe 纳米粒子体系荧光量子产率的影响。图 3 给出了不同 TP 浓度时所得到的

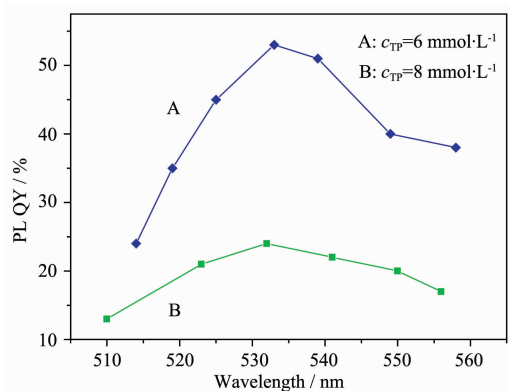


图3 不同波长下的 CdTe 量子点的荧光量子产率随 TP 浓度变化图, pH=10.5, $n_{\text{Cd}}=4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

Fig.3 Dependence of QY of CdTe QDs on the concentration of TP for various emission wavelengths at pH=10.5 and $n_{\text{Cd}}=4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

不同波长下的荧光量子产率。从图中可以看出,当 TP 的浓度为 $8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时($n_{\text{TP}}/n_{\text{Cd}}=2:1$),在发射波长 510 nm 至 532 nm 区间内, CdTe 纳米粒子的荧光量子产率单调增加。在波长 532 nm 处, CdTe 纳米粒子的荧光量子产率达到最大,其大小为 24%。随着回流时间的延长,当 CdTe 纳米粒子发光波长大于 532 nm 后,其荧光量子产率单调下降。当 TP 浓度调整为 $6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时($n_{\text{TP}}/n_{\text{Cd}}=1.5:1$),所得到的 CdTe 纳米粒子在各个波长都具有较高的量子产率。其量子产率随波长的变化趋势与 TP 浓度为 $8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时基本类似,在 532 nm 处其量子产率最高,达到了 53%。这些结果表明,当 TP 浓度为 $6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($n_{\text{TP}}/n_{\text{Cd}}=1.5:1$) 时, CdTe 量子点具有较高的荧光量子产率。

2.4 透射电镜(TEM)和 X 射线衍射(XRD)分析

图 4 为 TP 稳定的 CdTe 纳米粒子的透射电子显微镜(TEM)图。从 TEM 图中可以看出,合成的 CdTe 纳米粒子分散性较好,粒子尺寸分布较为集中,图 4 插图(电子衍射图)表明纳米晶具有立方相结构。CdTe 纳米晶呈近似球形,其粒子尺寸约为 2.5 nm,这与光谱推算的结果相一致。图 5 是 CdTe 纳米粒子的 XRD 图,从图中可以看出,在 2θ 值为 24.56° , 40.48° 和 47.52° 处出现 3 个宽的衍射峰,分别对应于 CdTe 立方晶系的(111)、(220)和(311)3 个晶面。CdTe 纳米粒子的 XRD 图的衍射峰位置与体相材料的衍射峰位置(PDF No.15-0770)相比,向 CdS 立方晶相偏移,说明在 CdTe 纳米晶的增长过程中,部分硫普罗宁分子中的巯基发生水解,而使少量的 S 参与 Cd 离子的配位作用。

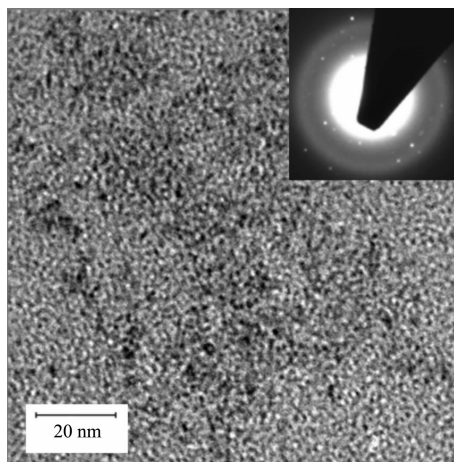


图4 CdTe 量子点的透射电镜和电子衍射图谱

Fig.4 Transmission electron microscopy image and SAED patterns of CdTe QDs

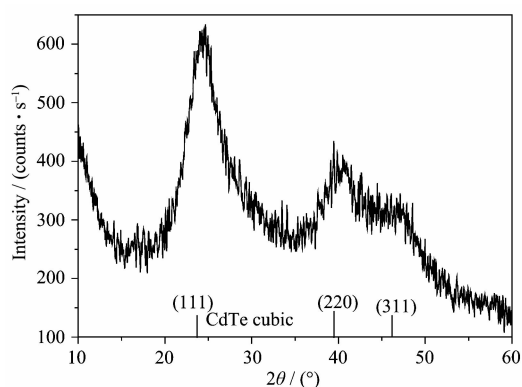
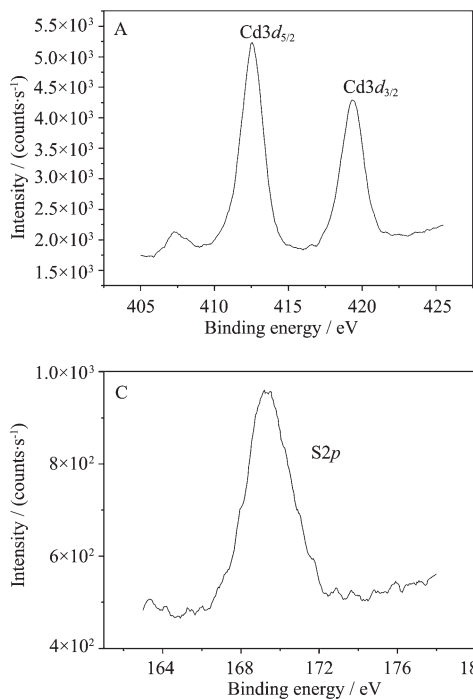


图5 回流7 h获得的 CdTe-TP 量子点的 XRD 图, 作为对照也给出了 CdTe 的标准衍射线

Fig.5 X-ray diffraction patterns for TP-capped CdTe QDs obtained by refluxing 7 h. The standard diffraction lines of cubic CdTe are also shown for comparison



cadmium 3d (A), tellurium 3d (B), sulfur 2p (C) levels and total XPS spectra of CdTe QDs (D)

2.5 X 射线光电子能谱分析(XPS)

图6为CdTe纳米粒子各元素的XPS谱。图6D是CdTe纳米粒子XPS全谱,Cd和Te的3d,4d壳层电子在谱图中均有体现。图6D中还出现了S2p电子结合能的峰,但强度较小。这表明TP中的巯基参与了CdTe纳米粒子表面的配位作用,这与XRD的结果相一致。C1s结合能284.6 eV被用作标准校正仪器能量,在扣除XPS仪器参数7.6 eV后,S2p电子结合能为161.7 eV,Cd3d_{5/2}电子结合能为404.9 eV,Te3d_{5/2}和Te3d_{3/2}电子结合能分别为571.4和581.4 eV,这些数值与文献值相一致^[15],进一步证实了所合成的纳米粒子为TP稳定的CdTe纳米晶。

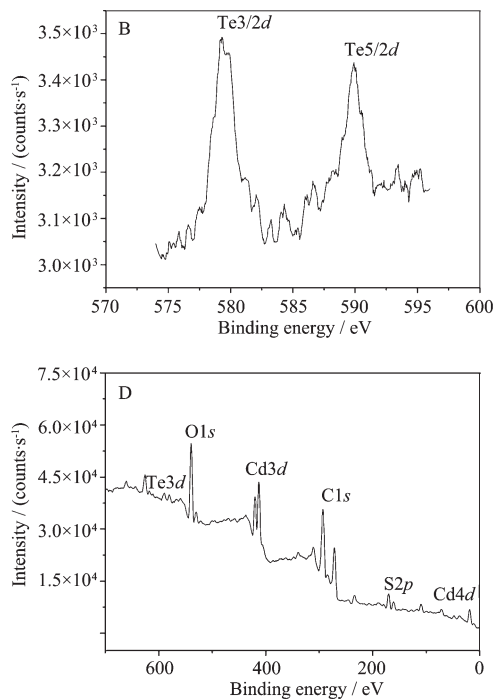


图6 CdTe-TP 量子点的 X 射线光电子能谱图

Fig.6 X-ray photoelectron spectra of the TP-capped CdTe QDs

2.6 红外光谱研究

图7为硫普罗宁(A)和硫普罗宁稳定的CdTe量子点(B)的傅立叶变换红外光谱。如图7所示,硫普罗宁分子的-SH伸缩振动峰出现在2565 cm⁻¹,而在TP稳定的CdTe纳米粒子的红外谱中(B)在2565 cm⁻¹处的-SH伸缩振动峰消失了。这表明,在CdTe量子点的形成中,硫普罗宁分子中的巯基与量子点表面的Cd离子发生了配位作用。图7A中,在1757和

1623,1403 cm⁻¹处的振动峰分别对应羧酸的反对称和对称伸缩振动,3310和1206 cm⁻¹处的峰分别是-COOH中-OH的对称伸缩和面内弯曲振动,它们在图7B中均未出现。对于CdTe量子点表面的羧酸盐来说,对应的反对称和对称伸缩振动峰分别移到1599和1403 cm⁻¹,这表明硫普罗宁分子的羧基与量子点表面的Cd离子具有配位作用。因此,红外光谱分析证实硫普罗宁分子的羧基和巯基与量子点表

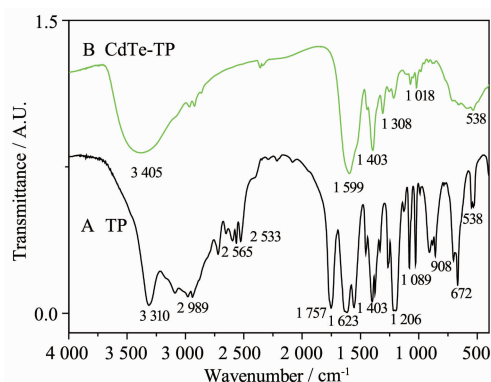


图 7 硫普罗宁(A)和 CdTe-TP 量子点(B)的傅立叶变换红外光谱

Fig.7 FTIR spectra of pure TP (A) and TP capped CdTe QDs (B)

面的 Cd 离子具有较强的配位作用,从而使制备的 CdTe 量子点在溶液中稳定。

2.7 荧光衰变动力学

利用简单的水相合成不仅能够制备水溶性的 CdTe 量子点,而且也可以得到油溶性的 CdTe 量子点^[9],这些在有机相中溶解的 CdTe 量子点可以当作光敏剂,也可以作为纳米晶-聚合物复合材料^[20]。我们在丙酮存在下,通过十二烷基硫醇作为相交换剂使水溶性的 TP 稳定的 CdTe 量子点成功地转移到甲苯溶剂中。为了了解水相和油相中的 CdTe 量子点的性质以及更好地应用这些材料,我们测定了两相中的量子点的荧光衰变,分别得到了两相中的 CdTe 量子点的荧光寿命。结果发现 CdTe-TP 量子点从水相转移到油相后,量子点的荧光寿命发生了较大变化,其结果如图 8 所示。图 8 中曲线 A 代表水相量子点的衰变曲线,B 代表油相中的衰变曲线,这

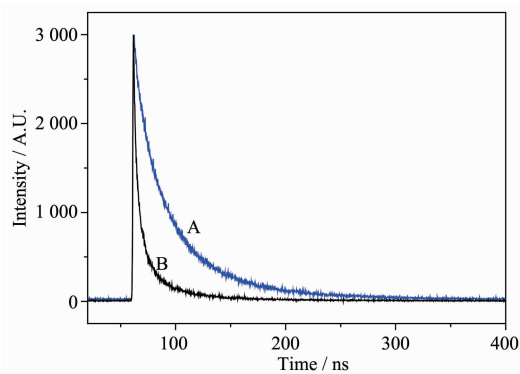


图 8 在水(A)和甲苯(B)溶剂中的 CdTe 量子点的荧光衰变曲线,激发波长为 405 nm

Fig.8 Luminescence decay curves of CdTe QDs in aqueous (A) and toluene (B) solution. The excitation wavelength is 405 nm

两种衰变曲线都可以很好地利用多指数衰变模式来描述,其拟合方程为: $\text{Fit} = A + B_1 \exp(-t/\tau_1) + B_2 \exp(-t/\tau_2) + B_3 \exp(-t/\tau_3)$, 平均荧光寿命可以通过方程 $\tau = B_1\tau_1 + B_2\tau_2 + B_3\tau_3$ 计算。从方程拟合可知在甲苯溶液中的 CdTe 的荧光寿命分别为 $\tau_1 = 3.1 \text{ ns}$ ($B_1: 21.3\%$), $\tau_2 = 15.4 \text{ ns}$ ($B_2: 48.4\%$) 和 $\tau_3 = 66.8 \text{ ns}$ ($B_3: 30.3\%$); 在水溶液中量子点的荧光寿命分别为 $\tau_1 = 2.2 \text{ ns}$ ($B_1: 0.6\%$), $\tau_2 = 21.8 \text{ ns}$ ($B_2: 40.4\%$) 和 $\tau_3 = 63.9 \text{ ns}$ ($B_3: 59\%$)。很明显量子点从水相转移到有机相后平均寿命从 46.5 ns 减小到 28.4 ns, 这种量子点寿命的降低可能是由于在不同的溶剂中量子点的表面态发生变化引起的。在从水相转移到有机相时由于配体的交换, 导致量子点表面新的缺陷形成, 从而使非辐射激子重组, 不利于电子的热激活而减小了荧光寿命。这一结果与在有机相中合成的半导体纳米晶的寿命相当。

2.8 溶血实验

为了使量子点更好地应用于生物标记、活体成像和医疗诊断等领域, 我们通过溶血实验检验所制备的 CdTe 量子点的生物相容性, 实验结果如图 9 所示。图 9 给出了 TP 稳定的 CdTe 量子点与兔子的红血细胞的相互作用情况。在该研究中, 我们分别使用了两种发射波长的量子点即 CdTe-550 nm (A) 和 CdTe-513 nm (B), 研究其溶血率。由该图可以看出, 在 37 °C 培育 3 h 的条件下, 在给定的剂量范围内,

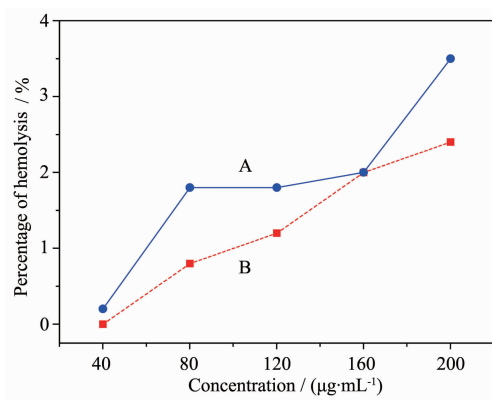


图 9 由 CdTe-550 nm (A) 和 CdTe-513 nm (B) 量子点剂量依赖的溶血, 量子点和红血球在 37 °C 下培育 3 h, 从左到右量子点的最终浓度分别为 40, 80, 120, 160 和 200 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$

Fig.9 Doses dependence of hemolysis induced by CdTe-550 nm (A) and CdTe-513 nm QDs (B). The incubated time of QDs and erythrocyte together is 3 h at the 37 °C and the final concentrations of QDs are 40, 80, 120, 160 and 200 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, respectively (from left to right)

即量子点的最终浓度在 $40\sim 200\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 之间,两种发射波长的量子点的溶血率均随着量子点剂量的增加而有所增大。当量子点的剂量最大为 $200\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,最大的溶血率仅为 3.5%。在生物医学试验上,当溶血率小于 5%时,一般认为不发生溶血作用。因此,TP 稳定的 CdTe 量子点能满足一般生物实验的要求。类似地比较实验表明,当前广为应用的 TGA 作为配体合成的 CdTe 量子点在同样的实验条件下,测得的溶血率高达 18%,限制其作为生物探针的应用。两种波长的 CdTe 量子点的溶血实验表明,本研究制备的 TP 稳定的水溶性 CdTe 量子点不仅具有高的荧光效率,而且显示了很好的生物相容性,这些量子点有望在生物体系的检测和诊断中得到广泛的应用。

3 结 论

本文提出了用硫普罗宁作为稳定剂,合成水溶性的具有各种荧光发射波长的 CdTe 纳米粒子体系的简单路线。合成的 CdTe 量子点的发射光谱范围覆盖了 $504\sim 602\ \text{nm}$ 。在 $\text{pH}=11.3$ 的条件下,制备的 TP 稳定的 CdTe 纳米粒子在各发射波长处都具有较高的荧光量子产率,最高的荧光量子产率达到了 66%,这个结果优于其它硫醇分子稳定的单核量子点的荧光。TEM 结果表明 CdTe 纳米粒子分散均匀,尺寸分布较窄。XRD 分析证明合成的 CdTe 纳米晶为立方晶相,晶格中有少量的 S 参与配位。红外光谱表明 TP 分子的巯基和 CdTe 纳米粒子表面的镉离子发生了配位作用。在碱性条件下,TP 稳定的 CdTe 纳米粒子水溶液能长期保持稳定均一。溶血实验显示,当量子点的剂量为 $200\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,其最大的溶血率为 3.5%,这表明 TP 稳定的 CdTe 量子点具有很好的生物相容性。因此,这些高荧光的 CdTe 量子点将在生物医学领域中得到重要的应用。

参考文献:

[1] Bruchez M P, Weiss S, Alivisatos A P, et al. *Science*, **1998**,

281:2013~2016

- [2] XIE Ying(谢颖), XU Jing-Juan(徐静娟), YU Jun-Sheng(于俊生), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**,**20**(6):663~667
- [3] YANG Fang-Fang(杨芳芳), YU Jun-Sheng(于俊生), XIE Ying(谢颖). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(7):1142~1147
- [4] Deng D W, Yu J S, Pan Y. *J. Colloid. Inter. Sci.*, **2006**,**299**:225~232
- [5] DENG Da-Wei(邓大伟), YU Jun-Sheng(于俊生). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(5):701~707
- [6] Chan W C W, Nie S. *Science*, **1998**,**281**:2016~2018
- [7] Han M Y, Gao X H, Nie S, et al. *Nature Biotechnol.*, **2001**,**19**:631~635
- [8] Jaiswal J K, Mattoussi H, Mauro J M, et al. *Nature Biotechnol.* **21**(2003)47~51
- [9] Greenham N C, Peng X G, Alivisatos A P. *Phys. Rev. B*, **1996**,**54**:17628~17637
- [10] Ji X J, Zheng J Y, Roger M L, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**:3793~3799
- [11] Gao M Y, Kirstein S, Möhwald H, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1998**,**102**:8360~8363
- [12] Zhang H, Wang L, Xiong H, et al. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**:1712~1715
- [13] Guo J, Yang W, Wang C. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**:17467~17473.
- [14] Gaponik N, Talapin D V, Rogach A L, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106**:7177~7185.
- [15] He H, Qian H F, Dong C Q, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**,**45**:7588~7591
- [16] QIN Yuan-Bin(秦元斌), YANG Xin(杨曦), YU Jun-Sheng(于俊生). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**20**(5):851~855
- [17] Deng D W, Qin Y B, Yang X, et al. *J. Cryst. Growth*, **2006**,**296**:141~149
- [18] Trindade T, O'Brien P, Pickett N L. *Chem. Mater.*, **2001**,**13**:3843~3858
- [19] Rogach A L, Franzl T, Klar T A, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**11**:14628~14637
- [20] Gaponik N, Talapin D V, Rogach A L, et al. *Nano Lett.*, **2002**,**2**:803~806