

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 20520090153304

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

面向聚合物膜的  
表面等离子体耦合发射荧光技术

Surface Plasmon Coupled Emission for Polymer Films

翁 玉 华

指导教师姓名: 李耀群教授

专业名称: 化学生物学

论文提交日期: 2016年11月

论文答辩时间: 2016年12月

学位授予日期: 2016年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2016年 月

# **Surface Plasmon Coupled Emission for Polymer Films**

A Dissertation Presented

By

Yu-Hua Weng

Supervisor: Prof. Yao-Qun Li

Submitted to the Graduate School of Xiamen University for the

Degree of

**Doctor of Philosophy**

Department of Chemistry, Xiamen University

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

---

# 目录

摘要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论.....	1
<b>1.1 表面等离子体耦合发射荧光概述 .....</b>	<b>1</b>
1.1.1 表面增强荧光法简介 .....	1
1.1.2 表面等离子体耦合发射荧光 (SPCE) 原理 .....	2
1.1.2.1 表面等离子体共振 (SPR) 原理 .....	2
1.1.2.2 表面等离子体耦合发射荧光 (SPCE) 原理.....	9
1.1.3 SPCE 的研究进展 .....	16
1.1.3.1 SPCE 的机理研究.....	17
1.1.3.2 SPCE 的应用 .....	19
1.1.3.3 SPCE 与其他方法联用.....	22
<b>1.2 聚合物刷概述.....</b>	<b>23</b>
1.2.1 表面引发聚合反应.....	24
1.2.2 聚合物刷类型.....	26
1.2.3 基底材料.....	27
1.2.4 聚合物刷的表征方法.....	28
1.2.5 聚合物刷的应用 .....	29
<b>1.3 论文构思 .....</b>	<b>30</b>
参考文献.....	31
第二章 电化学联用多模式角度扫描荧光仪器.....	54
<b>2.1 引言.....</b>	<b>54</b>
<b>2.2 基本系统 .....</b>	<b>56</b>

<b>2.3 实验部分</b> .....	<b>60</b>
2.3.1 实验仪器 .....	60
2.3.2 试剂 .....	60
2.3.3 金属薄膜制备 .....	61
2.3.4 RhB-PMMA 样品膜制备 .....	61
<b>2.4 结果与讨论</b> .....	<b>62</b>
2.4.1 光源的光谱特征 .....	62
2.4.2 荧光测试 .....	62
2.4.2.1 发射角度分布检测 .....	62
2.4.2.2 激发角度分布检测 .....	64
2.4.2.3 荧光光谱检测 .....	65
2.4.2.4 荧光光谱连续检测 .....	66
2.4.3 电化学测试 .....	68
2.4.3.1 循环伏安扫描 .....	68
2.4.3.2 电流 (i) -时间 (t) 曲线 .....	69
<b>2.4 小结</b> .....	<b>70</b>
<b>参考文献</b> .....	<b>70</b>
第三章 样品尺度与 KR 模式 SPCE 性质相关性研究 .....	75
<b>3.1 引言</b> .....	<b>75</b>
<b>3.2 实验部分</b> .....	<b>76</b>
3.2.1 试剂 .....	76
3.2.2 金属薄膜制备 .....	76
3.2.3 RhB-PMMA 样品膜制备 .....	77
3.2.4 实验仪器 .....	77
<b>3.3 结果与讨论</b> .....	<b>77</b>
3.3.1 采用 RK 模式 SPCE 法测定 PMMA 薄膜厚度 .....	77

3.3.2 SPFS 法研究激发性质 .....	86
3.3.3 KR 模式 SPCE 发射性质研究 .....	89
3.3.4 KR 模式 SPCE 激发性质研究 .....	95
3.3.5 荧光染料浓度的影响 .....	99
<b>3.4 小结 .....</b>	<b>100</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>100</b>
第四章 SPCE 法研究聚合物刷 .....	107
<b>4.1 引言 .....</b>	<b>107</b>
<b>4.2 实验部分 .....</b>	<b>108</b>
4.2.1 试剂 .....	108
4.2.2 金属薄膜制备 .....	108
4.2.3 电化学诱导表面引发原子转移自由基聚合反应 (eATRP) .....	108
4.2.4 实验仪器 .....	109
<b>4.3 结果与讨论 .....</b>	<b>109</b>
4.3.1 eATRP 法电位选择 .....	112
4.3.2 理论模拟 .....	113
4.3.3 SPCE 荧光强度法示踪聚合物刷的生长 .....	119
4.3.4 SPCE 角度扫描法示踪聚合物刷的生长 .....	127
4.3.5 SPCE 荧光成像法示踪聚合物刷的生长 .....	131
4.3.6 SPCE 荧光强度法示踪聚合物刷对环境刺激响应 .....	132
<b>4.4 小结 .....</b>	<b>135</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>135</b>
第五章 结语与展望 .....	141
<b>5.1 论文的主要贡献和创新性 .....</b>	<b>141</b>

<b>5.2 研究工作展望</b> .....	<b>142</b>
缩略语.....	143
攻读博士学位期间发表的论文.....	146
致谢.....	148

厦门大学博硕士论文摘要库



# Contents

Abstract in Chinese .....	I
Abstract in English.....	III
Chapter 1 Introduction .....	1
<b>1.1 Overview of Surface Plasmon Coupled Emission .....</b>	<b>1</b>
1.1.1 Introduction to Surface Enhanced Fluorescence Spectroscopy .....	1
1.1.2 Theory for Surface Plasmon Coupled Emission (SPCE) .....	2
1.1.2.1 Theory for Surface Plasmon Resonance (SPR) .....	2
1.1.2.2 Theory for Surface Plasmon Coupled Emission (SPCE).....	9
1.1.3 Research Progress on SPCE .....	16
1.1.3.1 Research on Mechanism of SPCE .....	17
1.1.3.2 Application of SPCE.....	19
1.1.3.3 Combination of SPCE and Other Methods .....	22
<b>1.2 Overview of Polymer Brushes .....</b>	<b>23</b>
1.2.1 Surface-Initiated Polymerization.....	24
1.2.2 Polymer Brush Architectures .....	26
1.2.3 Substrate .....	27
1.2.4 Characterization of Polymer Brushes .....	28
1.2.5 Application of Polymer Brushes.....	29
<b>1.3 Objectives of the research .....</b>	<b>30</b>
<b>References.....</b>	<b>31</b>

Chapter 2 Scanning Angle Fluospectro-electrochemistry Instrument with Multiple Operating Modes.....	54
<b>2.1 Introduction .....</b>	<b>54</b>
<b>2.2 Instrumentation System .....</b>	<b>56</b>
<b>2.3 Experimental Section .....</b>	<b>60</b>
2.3.1 Apparatus.....	60
2.3.2 Reagents .....	60
2.3.3 Metallic Substrate Preparation .....	61
2.3.4 Preparation of RhB-PMMA Samples .....	61
<b>2.4 Result and Diacussion .....</b>	<b>62</b>
2.4.1 Spectral Output of Laser .....	62
2.4.2 Fluorescence Spectroscopy .....	62
2.4.2.1 Emission Angular Scan Curve .....	62
2.4.2.2 Incident Angular Scan Curve .....	64
2.4.2.3 Emission Spectra.....	65
2.4.2.4 Emission Spectra Recorded Continuously .....	66
2.4.3 Electrochemistry Measurements .....	68
2.4.3.1 Cyclic Voltammogram .....	68
2.4.3.2 Current (i) - Time (t) Curve .....	69
<b>2.4 Conclusions .....</b>	<b>70</b>
<b>References .....</b>	<b>70</b>
Chapter 3 Effects of Sample Size on SPCE Properties in the KR Configuration.....	75

<b>3.1 Introduction .....</b>	<b>75</b>
<b>3.2 Experimental Section .....</b>	<b>76</b>
3.2.1 Reagents.....	76
3.2.2 Metallic Substrate Preparation .....	76
3.2.3 Preparation of RhB-PMMA Samples .....	77
3.2.4 Apparatus.....	77
<b>3.3 Result and Discussion .....</b>	<b>77</b>
3.3.1 Thickness Determination of PMMA by SPCE in the RK Configuration.....	77
3.3.2 Investigation of Excitation Properties by SPFS .....	86
3.3.3 Emission Properties of SPCE in the KR Configuration .....	89
3.3.4 Excitation Properties of SPCE in the KR Configuration.....	95
3.3.4 Effects of Fluorophore Concentration .....	99
<b>3.4 Conclusions .....</b>	<b>100</b>
<b>References .....</b>	<b>100</b>
Chapter 4 SPCE for the Study of Polymer Brushes .....	107
<b>4.1 Introduction .....</b>	<b>107</b>
<b>4.2 Experimental Section .....</b>	<b>108</b>
4.2.1 Reagents .....	108
4.2.2 Metallic Substrate Preparation .....	108
4.2.3 Electrochemically Mediated Atom-transfer Radical Polymerization (eATRP) .....	108
4.2.4 Apparatus.....	109

---

<b>4.3 Result and Discussion</b> .....	<b>109</b>
4.3.1. Potential Screening for eATRP.....	112
4.3.2 Calculated Reflectivity.....	113
4.3.3 SPCE Fluorescence Measurements for the In Situ Observation of Polymer Brushes.....	119
4.3.4 Scanning Angle SPCE for the In Situ Observation of Polymer Brushes.....	127
4.3.5 SPCE Imaging for the In Situ Observation of Polymer Brushes.....	131
4.3.6 SPCE Fluorescence Measurements for the Stimuli Response of Polymer Brushes.....	132
<b>4.4 Conclusions</b> .....	<b>135</b>
<b>References</b> .....	135
Chapter 5 Innovation and Prospects.....	141
<b>5.1 Innovation</b> .....	<b>141</b>
<b>5.2 Prospects</b> .....	<b>142</b>
Appendix I Abbreviatative Words.....	143
Appendix II Publications during Ph.D Study.....	146
Acknowledgement.....	148

# 摘要

表面等离子体耦合发射荧光（SPCE）是利用激发态的荧光团和金属表面等离子体的耦合近场作用而建立起来的一种新型的表面增强荧光技术，具有角度定向性、波长分辨性、距离依赖性、信号偏振性和背景抑制作用等多种独特的光学特性，在化学分析、生物传感、细胞成像等领域中显现出广阔的应用前景。聚合物刷已经成为一种典型的软物质界面材料，由于其化学组成与空间构型的不同，对 pH 值、温度、溶剂、光和离子等多种环境刺激会产生响应，促使表面形貌、厚度或润湿性发生变化。将聚合物刷受刺激后产生的厚度变化特性与 SPCE 的距离依赖性相结合，可以制备各种用途的传感器。Kretschmann（KR）模式 SPCE 荧光的研究利用尚少。本文在对 KR 模式 SPCE 法进行深入考察之后，将其应用于原位监测荧光聚合物刷的电化学控制生长过程和对环境刺激的响应过程。共五章：

第一章 绪论。结合表面等离子体共振（SPR），详细阐述了表面等离子体耦合发射荧光（SPCE）原理，包括其独特的光学特性，简要介绍了 SPCE 在机理和应用方面的研究进展以及与其他方法的联用情况。另外，简单介绍了聚合物刷的聚合方法、类型、适用的基底材料、表征方法及应用等。

第二章 电化学联用多模式角度扫描荧光仪器。我们将多模式角度扫描荧光法与电化学分析法联合使用，研究开发可将两种方法结合使用的仪器系统。实验结果显示，多模式角度扫描荧光系统可在多种模式之间进行灵活转换，满足多角度测定的需要，能够实现自动化控制；电化学部分性能稳定，能满足实验要求。整套系统结构简单，功能齐全，操作自动化程度较高。该仪器为后续的 SPCE 性质研究及应用研究提供硬件基础，另一方面，小型化、自动化的仪器系统的成功研制将有助于 SPCE 检测技术在各行各业的推广使用。

第三章 样品尺度与 KR 模式 SPCE 性质相关性研究。首先采用 Reverse Kretschmann (RK) 模式 SPCE 法测定 0~2000 nm 厚度范围内 PMMA 薄膜的厚

度，再考察同系列样品在 KR 模式下 SPCE 激发性质以及发射性质与样品厚度的相关性。研究表明：KR 模式下，激发角、发射角和荧光信号都与样品厚度存在相关性。样品厚度小于 60 nm 时，主要表现为 SPR 性质；样品厚度大于 60 nm 时，开始由 SPR 性质逐渐过渡为表面等离子体波导共振（PWR）性质。随着薄膜由薄变厚，激发角和发射角由单角度逐渐变为多角度，信号偏振性由 p-偏振变为 p-偏振和 s-偏振交替分布；荧光信号则经历弱-强-弱的变化过程。本章为将 SPCE 法进一步用于薄膜厚度测定以及传感器的制备和应用提供理论支持。

第四章 SPCE 法研究聚合物刷。利用电诱导表面引发原子转移自由基聚合法（eATRP）在金膜表面制备荧光聚合物刷，在 KR 模式下，分别采用 SPCE 荧光强度法、SPCE 角度扫描法和 SPCE 荧光成像法对聚合物刷的生长过程进行原位监测，估算原位生成的聚合物厚度。三种 SPCE 测定方法适用性不同，若能结合使用，将更有利于拓展其应用。另外，利用 SPCE 角度扫描法测定干态聚合物刷厚度，利用 SPCE 荧光强度法跟踪聚合物刷对环境刺激的响应情况。本章旨在拓宽 SPCE 法在传感方面的应用。

第五章结语与展望。总结本论文研究工作的创新性，对研究工作的进一步开展进行展望。

**关键词：**表面等离子体耦合发射荧光；KR 模式；角度扫描；eATRP；聚合物刷；原位监测。

# Abstract

Surface plasmon coupled emission (SPCE) technique, based on the near-field interaction between fluorophores and surface plasmons on metal surfaces, has attracted increasing attention in sensor technology, bioanalysis, and cell imaging as it displays unique optical properties like strongly directional emission, unique polarization, wavelength resolution, thickness dependence and background suppression. Polymer brushes are layers of polymer chains grafted to an interface, which generally is a solid substrate. The architectures of the surface-attached polymer chains show responsive behavior to external stimuli, such as pH value, temperature, solvent, light and salt concentration, etc. The combination of polymer brushes with SPCE will have numerous application in sensing. The optical properties of SPCE with Kretschmann (KR) excitation, particularly in thick dielectric layers, have not been extensively studied to the best of our knowledge. After thoroughly investigating the properties of SPCE with KR excitation, we used SPCE technique to continuously monitor the electrochemically mediated atom-transfer radical polymerization (eATRP) behavior and stimuli-response of polyacrylamide brushes. This dissertation consists of five chapters.

Chapter 1 serves as an introduction, providing an overview of surface plasmon resonance (SPR), plasmon waveguide resonance (PWR) and SPCE, including principles, significant optical properties as well as applications of SPCE; and an introduction to polymer brushes including polymerization strategies, architecture, substrate, characterization techniques and applications.

Chapter 2 provides an introduction to a scanning angle fluospectro-electrochemistry instrument with multiple operating modes. The fluospectro-electrochemistry instrument can be used to simultaneously investigate the optical and electrochemical properties at an interface and to observe eATRP in situ. Because of simple construction, convenient operation and low cost, the fluospectro-

electrochemistry instrument can be expected to become rapidly useful in a variety of analytical and sensing applications.

Chapter 3 describes both the excitation and the emission properties of SPCE from Rhodamine B in PMMA films over a large thickness range up to 2000 nm in the KR configuration on gold substrate. The experimental results show that either the incident angle(s) or the emission angle(s) and polarization of SPCE are strongly dependent on the thickness of the PMMA film. The SPR-mode fluorescence was generated in thin PMMA films with a thickness less than about 80 nm, and the PWR-mode fluorescence was generated in PMMA films with a thickness more than 60 nm. The SPCE fluorescence intensity is also dependent on the thickness of the PMMA film. Based on SPCE theory, more optical sensors will be designed and applied in many areas.

Chapter 4 describes the development of three SPCE methods, including SPCE fluorescence measurements, scanning angle SPCE and SPCE Imaging, for the in situ observation of eATRP behavior of polyacrylamide brushes in the KR configuration. Then the thickness of dry polymer brushes was measured using scanning angle SPCE, and the stimuli response behavior of polymer brushes was studied using SPCE fluorescence measurements in situ. Controllable polymerization of polymer will give a decisive impetus to the development of polymer based SPCE sensor.

Chapter 5 considers the innovative aspects and the development of SPCE.

**Keywords:** Surface plasmon coupled emission; Kretschmann; Scanning angle; eATRP; Polymer brushes; In situ assessment.



Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.