

学校编码: 10384

学号: 20520130153829

分类号__密级__

UDC__

廈門大學

博 士 学 位 论 文

表面等离子体耦合发射信号的调控方法
与应用研究

Methods and Applications for the Modulation of Surface
Plasmon-Coupled Emission Signal

谢 凯 信

指导教师姓名: 李耀群教授

专业名称: 分析化学

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 12 月

METHODS AND APPLICATIONS FOR THE MODULATION
OF SURFACE PLASMON-COUPLED EMISSION SIGNAL

A Dissertation Presented

By

Kai-Xin Xie

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
1.1 表面等离子体耦合发射荧光概述	1
1.1.1 表面等离子体.....	1
1.1.2 表面等离子体耦合发射荧光原理.....	5
1.1.3 表面等离子体耦合荧光的光学特性.....	8
1.1.3.1 定向发射性	8
1.1.3.2 发射偏振性	9
1.1.3.3 波长分辨性	10
1.1.3.4 距离依赖性	11
1.1.4 表面等离子体耦合荧光研究进展.....	13
1.1.4.1 SPCE 的基底研究	13
1.1.4.2 除荧光外其他方法的 SPCE 研究	15
1.1.4.3 SPCE 仪器拓展	16
1.1.4.4 SPCE 生化传感研究	18
1.2 磁光表面等离子体共振概述	21
1.2.1 磁光表面等离子体共振简介.....	21
1.2.2 磁光表面等离子体共振的现状与进展.....	22
1.3 石墨烯以及氧化石墨烯概述	30
1.3.1 石墨烯以及氧化石墨烯在 SPR 及 SPCE 体系中的应用.....	30
1.4 论文构思	33
参考文献	35
第二章 磁场调控的表面等离子体耦合发射研究	50
2.1 引言	50
2.2 实验部分	51

2.2.1 试剂与仪器.....	51
2.2.2 金属基底的制备.....	51
2.2.3 染料-PMMA 样品膜的制备.....	52
2.2.4 脉冲磁场及实验装置介绍.....	52
2.2.5 反射率曲线模拟.....	53
2.3 结果与讨论	54
2.3.1 多层磁场基底的 SPCE 性质.....	54
2.3.1.1 含 Co 多层膜基底 SPCE 基本性质.....	54
2.3.1.2 含 Co 多层膜基底与金膜基底的 SPCE 性质对比.....	55
2.3.2 脉冲磁场调控 SPCE 研究.....	57
2.3.2.1 脉冲磁场调控下的不同染料的 SPCE.....	58
2.3.2.2 脉冲磁场对偏振发射信号及不同发射角度信号的调控作用.....	59
2.3.3 影响脉冲磁场调控 SPCE 的因素考察.....	60
2.3.3.1 脉冲磁场方向对调控结果的影响.....	60
2.3.3.2 脉冲磁场强度变化对磁场调控结果的影响.....	61
2.3.3.3 脉冲磁场装置与基底的距离对调控结果的影响.....	62
2.3.3.4 基底温度变化对调控结果的影响.....	63
2.3.3.5 基底的组成对调控结果的影响.....	64
2.4 小结	71
参考文献	72
第三章 引入磁性纳米颗粒的磁场调控 SPCE 体系及其应用研究	76
3.1 引言	76
3.2 实验部分	77
3.2.1 试剂与仪器.....	77
3.2.2 金属基底的制备.....	78
3.2.3 脉冲磁场及实验装置介绍.....	78
3.2.4 反射率曲线模拟.....	78
3.2.5 磁性纳米颗粒的制备与修饰.....	78

3.2.6 修饰磁性纳米颗粒的基底表面染料-PMMA 样品膜的制备	80
3.3 结果与讨论	80
3.3.1 磁性纳米颗粒的表征	80
3.3.2 磁性纳米颗粒对磁场调控 SPCE 的增强作用考察	81
3.3.2.1 金膜表面修饰磁性纳米颗粒对磁场调控及 SPCE 性质的影响	82
3.3.2.2 含 Co 多层膜表面修饰磁性纳米颗粒对磁场调控及 SPCE 性质的影响	84
3.3.3 磁性纳米颗粒修饰的磁场调控 SPCE 用于 DNA 检测	88
3.3.3.1 直接修饰法	89
3.3.3.2 分步修饰法	94
3.4 小结	96
参考文献	97
第四章 氧化石墨烯辅助增强 SPCE 的研究	103
4.1 引言	103
4.2 实验部分	105
4.2.1 试剂与仪器	105
4.2.2 金属基底的制备	105
4.2.3 氧化石墨烯的静电修饰以及 RhB-PVA 样品膜的制备	106
4.2.4 玻片有无氧化石墨烯修饰的实验基底的制备	106
4.2.5 基底表面罗丹明 B 的清洗方法	106
4.2.6 金膜以及含有二氧化硅间隔层的金膜与 RhB 分子间距的调控方法	107
4.2.7 AgNCs 的制备 ^[36]	107
4.2.8 AgNCs 增强氧化石墨烯辅助效果的基底制备	108
4.2.9 反射率曲线模拟	109
4.3 结果与讨论	109
4.3.1 氧化石墨烯辅助 SPCE 的基本性质	109

4.3.2 氧化石墨烯辅助 SPCE 对信号的增强作用及原因考察.....	110
4.3.2.1 氧化石墨烯辅助 SPCE 对信号的增强作用考察	110
4.3.2.2 氧化石墨烯辅助 SPCE 的信号增强机理探讨	111
4.3.3 氧化石墨烯辅助 SPCE 的条件优化.....	116
4.3.3.1 氧化石墨烯的浓度.....	116
4.3.3.2 荧光染料层的厚度.....	118
4.3.4 银纳米立方体对氧化石墨烯辅助效果的增强作用考察.....	120
4.4 小结	123
参考文献	124
第五章 氧化石墨烯辅助增强 SPCE 在免疫分析中的应用研究	129
5.1 引言	129
5.2 实验部分	130
5.2.1 试剂与仪器.....	130
5.2.2 金属基底的制备.....	131
5.2.3 氧化石墨烯修饰在金膜表面的实验步骤.....	131
5.2.4 氧化石墨烯辅助 SPCE 用于人 IgG 检测的实验步骤.....	131
5.2.5 无氧化石墨烯辅助的常规 SPCE 用于人 IgG 检测的实验步骤.....	132
5.3 结果与讨论	133
5.3.1 氧化石墨烯辅助 SPCE 检测人 IgG 的条件优化.....	133
5.3.1.1 兔抗人 IgG 的浓度优化.....	133
5.3.1.2 羧基的活化条件优化.....	134
5.3.2 用于检测人 IgG 的氧化石墨烯辅助增强的 SPCE 的基本性质.....	135
5.3.3 无氧化石墨烯辅助的常规 SPCE 用于人 IgG 的检测.....	136
5.3.3.1 无氧化石墨烯辅助的常规 SPCE 检测人 IgG 的条件优化	136
5.3.3.2 用于检测人 IgG 的无氧化石墨烯辅助的常规 SPCE 的基本性质	138
.....	138
5.3.4 有无氧化石墨烯辅助的 SPCE 对人 IgG 检测的结果对比.....	139
5.4 小结	141

参考文献	142
第六章 结语与展望	147
6.1 论文的主要贡献和创新性	147
6.2 研究工作展望	148
缩略语	150
攻读博士学位期间所获奖励	151
攻读博士学位期间发表与交流的论文	152
致谢	154

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
1.1 The overview of surface plasmon-coupled emission (SPCE)	1
1.1.1 Introduction of surface plasmon	1
1.1.2 Theory of SPCE	5
1.1.3 Optical properties of SPCE.....	8
1.1.3.1 Directional emission.....	8
1.1.3.2 Polarization.....	9
1.1.3.3 Wavelength distribution.....	10
1.1.3.4 Distance dependence	11
1.1.4 Research progress on SPCE.....	13
1.1.4.1 Metallic substrates research of SPCE.....	13
1.1.4.2 Research on other SPCE except fluorescence.....	15
1.1.4.3 Instrument developments of SPCE.....	16
1.1.4.4 Biochemical sensing research based on SPCE.....	18
1.2 The overview of magneto-optical surface plasmon resonance (MOSPR)	21
1.2.1 Introduction of MOSPR.....	21
1.2.2 The current situation and progress of MOSPR	22
1.3 The overview of graphene and graphene oxide (GO)	30
1.3.1 Applications of graphene and GO in SPR and SPCE	30
1.4 Objectives of the research	33
References	35
Chapter 2 Modulation of magnetic field on SPCE	50
2.1 Introduction	50
2.2 Experimental section	51

2.2.1 Reagents and instruments	51
2.2.2 Preparation of metallic substrates	51
2.2.3 Preparation of dye-PMMA samples	52
2.2.4 Introduction of magnetic field device and experimental instrument	52
2.2.5 Simulation of reflectivity curve	53
2.3 Results and discussion	54
2.3.1 SPCE properties of multilayer substrate	54
2.3.1.1 Basic SPCE properties of multilayer substrate	54
2.3.1.2 Comparison between basic properties of multilayer and Au film ..	55
2.3.2 Modulation of pulsed magnetic field on SPCE	57
2.3.2.1 Modulation of pulsed magnetic field on SPCE signal of different dyes	58
2.3.2.2 Modulation of pulsed magnetic field on SPCE signal of different polarization and in different emission angles	59
2.3.3 Influence factors of SPCE modulation by magnetic field	60
2.3.3.1 Direction of pulsed magnetic field	60
2.3.3.2 Strength of pulsed magnetic field	61
2.3.3.3 Distance between the magnetic field device and substrate	62
2.3.3.4 Temperature of substrate	63
2.3.3.5 Composition of substrate	64
2.4 Conclusions	71
References	72
Chapter 3 The modulated SPCE by magnetic field introduced magnetic nanoparticles and its application	76
3.1 Introduction	76
3.2 Experimental section	77
3.2.1 Reagents and instruments	77
3.2.2 Preparation of metallic substrates	78

3.2.3 Introduction of magnetic field device and experimental instrument	78
3.2.4 Simulation of reflectivity curve	78
3.2.5 Preparation and modification of magnetic nanoparticles.....	78
3.2.6 Preparation of dye-PMMA samples on metallic substrate with magnetic nanoparticles	80
3.3 Results and discussion	80
3.3.1 Characterization of magnetic nanoparticles.....	80
3.3.2 Enhancement of magnetic nanoparticles on modulated SPCE by magnetic field.....	81
3.3.2.1 Influences of magnetic nanoparticles on magnetic field modulation and properties of SPCE on Au film.....	82
3.3.2.2 Influences of magnetic nanoparticles on magnetic field modulation and properties of SPCE on multilayer substrate	84
3.3.3 DNA detection utilizing modulated SPCE by magnetic field introduced magnetic nanoparticles.....	88
3.3.3.1 Direct modification method.....	89
3.3.3.2 Modification step by step method	94
3.4 Conclusions.....	96
References	97
Chapter 4 Graphene oxide (GO) assisted SPCE.....	103
4.1 Introduction.....	103
4.2 Experimental section	105
4.2.1 Reagents and instruments	105
4.2.2 Preparation of metallic substrates	105
4.2.3 The electrostatic modification of GO and preparation of RhB-PMMA samples.....	106
4.2.4 Preparation of glass substrate with and without GO modification	106

4.2.5 The cleaning method of RhB on metallic substrate	106
4.2.6 Method of the distance control between the metallic film and RhB...	107
4.2.7 Preparation of Ag nanocubes (AgNCs) ^[36]	107
4.2.8 Preparation of GO-assisted SPCE substrate with AgNCs.....	108
4.2.9 Simulation of reflectivity curve	109
4.3 Results and discussion	109
4.3.1 Basic properties of GO-assisted SPCE	109
4.3.2 Enhancement phenomenon and reasons of GO on SPCE signal	110
4.3.2.1 Enhancement of GO on SPCE signal	110
4.3.2.2 Enhancement mechanism of GO on SPCE signal	111
4.3.3 Optimization of the experimental conditions of GO-assisted SPCE ..	116
4.3.3.1 Concentration of GO	116
4.3.3.2 Thickness of fluorophore layer.....	118
4.3.4 Enhancement of AgNCs on GO assistance SPCE signal.....	120
4.4 Conclusions	123
References	124
Chapter 5 Application of GO-assisted SPCE in immunoassay	129
5.1 Introduction	129
5.2 Experimental section	130
5.2.1 Reagents and instruments	130
5.2.2 Preparation of metallic substrates	131
5.2.3 Experimental procedure of GO modification on Au film	131
5.2.4 Experimental procedure of human IgG detection utilizing GO-assisted SPCE.....	131
5.2.5 Experimental procedure of human IgG detection utilizing regular SPCE without GO-assisted.....	132

5.3 Results and discussion	133
5.3.1 Optimization of the experimental conditions of human IgG dection utilizing GO-assisted SPCE	133
5.3.1.1 Concentration of rabbit anti-human IgG	133
5.3.1.2 Activation condition of carboxyl group.....	134
5.3.2 Basic properties of human IgG detection utilizing GO-assisted SPCE	135
5.3.3 Human IgG detection utilizing regular SPCE without GO-assisted... 136	
5.3.3.1 Optimization of the experimental conditions of human IgG dection utilizing regular SPCE	136
5.3.3.2 Basic properties of human IgG detection utilizing regular SPCE	138
5.3.4 Comparison of detection results of human IgG utilizing GO-assisted SPCE and regular SPCE	139
5.4 Conclusions	141
References	142
Chapter 6 Conclusions and perspectives	147
6.1 Conclusions	147
6.2 Perspectives	148
Abbreviation	150
Honors and awards	151
Publication list	152
Acknowledgement	154

摘要

表面等离子体耦合荧光（Surface plasmon-coupled emission, SPCE）是一种利用纳米金属薄膜表面的自由电子与其近场范围内的荧光分子相互作用而产生信号的特殊纳米光学现象，因其具有定向发射、高度偏振、波长分辨、距离依赖和背景抑制等独特性质而受到了广大分析研究工作者的广泛关注。SPCE 发射信号具有强定向性，使得信号的收集效率大大提高，且可在信号产生过程中获得等离子体电磁场增强，荧光增强极为显著。近年来，随着对检测要求的逐渐提高，进一步增强 SPCE 信号，提高体系检测灵敏度显得尤为重要。本论文旨在对 SPCE 信号的调控方法进行研究，开发基于 SPCE 现象的信号增强方法，并将其用于生物分析传感领域印证其对 SPCE 体系检测灵敏度的提高。论文共分为六章：

第一章 绪论。该章首先阐述了等离子体的相关概念、SPCE 的原理、光学性质及其研究进展；其次，介绍磁光等离子体共振现象的原理及其应用；再次，对石墨烯和氧化石墨烯的概念及其在 SPR 和 SPCE 中的应用进行概述；最后，提出本论文的研究设想。

第二章 磁场调控的表面等离子体耦合发射研究。该章主要对磁场调控的 SPCE 现象进行系统研究。首先，考察磁场调控体系的 SPCE 基本性质；其次，研究磁场作用下的 SPCE 信号变化；再次，对磁场调控 SPCE 现象的影响因素进行研究，主要包括磁场方向、磁场强度、基底温度以及基底组成；最后，探讨了对磁场调控 SPCE 的机理。本章结果表明磁场可有效调控 SPCE 的信号，且该调控的主要原因是磁场对等离子体性质的影响。本章为 SPCE 信号调控方法的开发提供了新的研究思路，为磁场调控 SPCE 信号方法的发展奠定实验与理论基础。

第三章 引入磁性纳米颗粒的磁场调控 SPCE 体系及其应用研究。该章主要考察磁性纳米颗粒引入磁场调控体系对调控效果的影响，并将该体系用于单链目标 DNA 的检测用以证明磁场调控体系在生物传感检测领域应用的可行性及对检测灵敏度提升的能力。首先，考察磁性纳米颗粒引入磁场调控体系对 SPCE 性质

以及调控效果的影响；其次，分别采用直接吸附法和分步修饰法，将磁场调控 SPCE 体系用于单链目标 DNA 的检测；最后，施加磁场对 SPCE 信号进行调控。本章结果表明磁性纳米颗粒的引入可有效增强基底磁光活性从而增强磁场对 SPCE 的信号调控，进一步提升磁场对 SPCE 的调控效果，采用分步修饰法将该体系用于生物传感检测领域可更显著地提高检测灵敏度。

第四章 氧化石墨烯辅助增强 SPCE 的研究。该章主要考察采用静电吸附法将氧化石墨烯作为超薄间隔层引入金膜 SPCE 体系对其信号的增强作用。首先，考察氧化石墨烯辅助的金膜 SPCE 体系的基本性质；其次，对氧化石墨烯辅助增强 SPCE 信号的现象及增强机制进行研究；再次，对辅助增强的条件进行优化以获得最佳信号调控效果；最后，将银纳米立方体引入辅助体系进一步提升信号增强效果。本章结果表明氧化石墨烯对 SPCE 信号的增强与氧化石墨烯对染料分子界面性质的影响和氧化石墨烯与等离子体的相互作用有关。本章为氧化石墨烯辅助发展成为普适的荧光增强方法奠定基础。

第五章 氧化石墨烯辅助增强 SPCE 在传感分析中的应用研究。该章首次将氧化石墨烯辅助 SPCE 体系用于生物传感与检测体系，对氧化石墨烯辅助增强 SPCE 的方法在生物分析传感领域应用的可行性进行研究。构建了基于氧化石墨烯辅助的 SPCE 用于人 IgG 检测的传感体系，并且与常规 SPCE 传感体系进行对比。结果表明，相较于常规 SPCE 的传感体系，氧化石墨烯辅助 SPCE 的传感体系的信号更强，用于人 IgG 的检测可以获得更低的检出限和更宽的线性范围，可以有效提高检测性能。本章印证了氧化石墨烯辅助对 SPCE 体系的检测灵敏度的提高。

第六章 结语与展望。对本论文中的研究工作的创新性进行总结，并对研究工作的进一步深入进行了展望。

关键词：表面等离子体耦合荧光；荧光信号调控；脉冲磁场；氧化石墨烯；生物传感

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 for delivery details.