

高性能表面等离子体共振的调控方法和生物传感应用

胡诗琦¹, 罗云瀚¹, 肖威², 曹东林²

(1.暨南大学理工学院光电工程系, 广东 广州 510632; 2.广东省第二人民医院检验医学部, 广东 广州 510310)

摘要: 表面等离子体共振(SPR)由于其独特的强倏逝场而引起了广泛的关注, 一般包括传播型SPR (PSPR)和局域型SPR (LSPR)。与LSPR相比, PSPR具有灵敏度高的优点, 但在调谐共振波长方面缺乏灵活性, 应用范围有限。本文回顾了基本的PSPR波矢量匹配理论, 构建了共振波长、入射角和周围折射率参数组成的三维调谐超曲面, 并提供了性能调谐导图。在超曲面的帮助下, 设计了一种具有高灵敏度和超宽探测范围的超表面调谐PSPR (HT-PSPR)传感器。实验表明, 该传感器可以选择性地调谐共振, 使灵敏度达到理论上限~105 nm/RIU, 或超宽探测范围0.518 RIU, 满足大多数气体和液体传感应用的要求。HT-PSPR传感器以D-生物素为小分子(MW=244Da)的检测样品, 实现27.5 fM的超低检测极限。超曲面调谐创造了一种内在的、通用的、灵活的方法, 可以将PSPR调谐到所需的共振波长、灵敏度和检测范围, 在SPR设计和应用中具有重要意义。

关键词: 传播型表面等离子体共振(PSPR), 三维调谐超表面, 高灵敏度, 超宽检测范围, 小分子检测

High-Performance Tuning Methods and Biosensing Applications of Surface Plasmon Resonance

Hu Shiqi¹, Luo Yunhan¹, Xiao Wei², Cao Donglin²

(1. Department of Optoelectronic Engineering, College of Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. Department of Laboratory Medicine, Guangdong Second Provincial General Hospital, Guangzhou 510310, China)

Abstract: Surface plasmon resonance (SPR), generally including propagating SPR (PSPR) and localized SPR (LSPR), has attracted wide attention due to the uniqueness of the strong evanescent field. The PSPR has the merit of high sensitivity over the LSPR, but lacks flexibility to tune resonant wavelength and serves limited application. Here we revisit the fundamental PSPR wavevector matching theory and construct a three-dimensional (3D) tuning hypersurface for the parameters of resonant wavelength, incident angle, and surrounding refractive index, which provides the performance tuning guide map. With assistance of the hypersurface, a hypersurface-tuning PSPR (HT-PSPR) sensor is designed with high sensitivity and ultra-wide detection range. Experiments demonstrate that the sensor can selectively tune the resonance and render the sensitivity to a theoretical upper limit of ~105 nm/RIU,

or an ultra-wide detection range of 0.518 RIU, which satisfies the requirement for most gas and liquid sensing applications. Using D-biotin as the detection sample of small molecule (MW=244Da), the HT-PSPR sensor achieves an ultra-low detection limit down to 27.5 fM. The hypersurface-tuning has created an intrinsic, universal and flexible method for tuning PSPR at the desired resonant wavelength, sensitivity and detection range, which is expected to find great significance in SPR design and applications.

Keywords: propagating surface plasmon resonance (PSPR), 3D tuning hypersurface, high sensitivity, ultra-wide detection range, detection of small molecules

1 研究背景

表面等离子体共振(SPR)在纳米级的光-物质相互作用中受到了广泛的关注。SPR 通常分为两类：传播表面等离子体共振和局域表面等离子体共振 (LSPR)。LSPR 是指金属纳米粒子和纳米空穴等金属纳米结构中的集体电子电荷振荡。得益于纳米颗粒的可控几何结构和化学成分，LSPR 具有灵活的共振波长，适用于各种基于等离子体的应用。这种独特性归因于粒子的尺寸、形状和结构等特征的可调性，但这种优势反过来带来了高度局域化的光场，导致灵敏度降低。SRP 传感器的灵敏度在量级上至少比 LSPR 高一个量级[1]。然而，由于等离子体薄膜与粒子相比缺乏改变尺寸和形状的尺度，因此 SPR 的共振很难进行调谐。在此本文提出使用超曲面来辅助为实现 SPR 的灵活调控。

2 研究内容

为了对多参数间的物理效应进行更本质的分析，我们使用了一个超曲面的概念来分析降低维度后的物理参数。超曲面指的是一个维数为 $n-1$ 的解，并嵌入到一个维数为 n 的参数空间中[2]。超曲面能够辅助多物理参数的综合分析，从直观的物理角度找到一种内在的和通用的方法来调整 PSPR。在这项工作中，超曲面概念首次被引入以解决自由调谐 PSPR 波长的挑战[3]。首先，使用棱镜型的 SPR 结构进行超曲面的 PSPR 分析，利用共振波长、入射角和周围折射率等参数构建三维调谐超曲面；其次，推导了调谐 PSPR 谐振波长和灵敏度的近似公式，为超曲面 PSPR 的调谐提供了理论基础，并给出了性能调谐导图；通过传输矩阵的仿真和折射率测试实验进一步验证了该理论的可靠性。结果表明，该超曲面可以将谐振波长从可见光调谐到近红外，从而将灵敏度提高到 105 nm/RIU 以上，或将传感折射率范围扩大到~0.518 RIU。最后，为了证明在小分子检测中的超高灵敏度，我们对分子量为 244 Da 的 D-生物素进行了实验测试，并实现了低至 27.5 fM 水平的检测极限。这种灵活调谐 PSPR 方法为高性能 SPR 传感器的设计和应用提供了一个内在的通用平台。

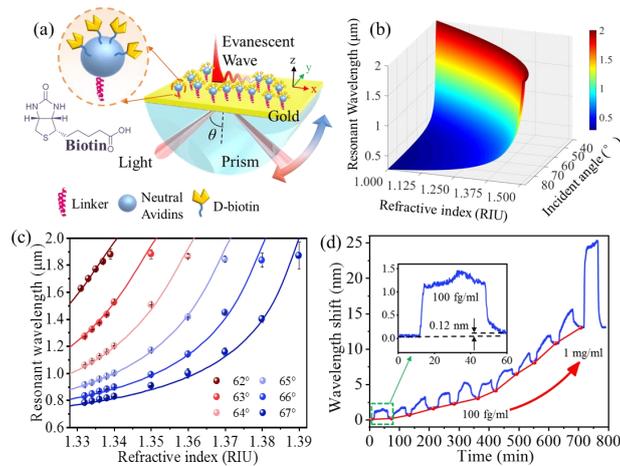


图 1 (a) PSPR 共振波长三维调谐超曲面的传感器原理图； (b) 由共振波长、入射角和外界折射率组成的 PSPR 超曲面； (c) 入射角为 62~67° 的共振波长三维调谐超曲面的实验与仿真数据对比； (d) 基于链亲和素-生物素亲和模型中不同浓度 D-生物素的实时共振波长位移。

3 结论

在本研究中，我们首次提出了一种基于超曲面的调谐方法，并为 PSPR 设计提供了相应的调谐图。本文完成了理论推导和数值模拟，并进行了实验验证。结果显示共振波长被灵活调谐到高灵敏度的近红外区域，在宽检测范围内实现了 105 nm/RIU 的超高灵敏度，实现了小分子化合物 fM 级别的检测极限。由于该方法在原理上具有提高灵敏度的机理，因此具有通用性，并与其他增敏和表面改性工作兼容。更重要的是，所提出的内在的调谐方法具有更大的 PSPR 自由度，对其他 PSPR 器件的灵活设计具有深远的潜力。

参考文献

- [1] Svedendahl Mikael, Chen Si, Dmitriev Alexandre, Kall Mikael. Refractometric sensing using propagating versus localized surface plasmons: a direct comparison[J]. Nano Letters, 2009, 9(12): 4428-4433.
- [2] Hazewinkel Michiel. Encyclopaedia of Mathematics: Reaction-Diffusion Equation-Stirling Interpolation Formula[M]. Springer Science & Business Media, 2012.
- [3] Hu Shiqi, Shi Weicheng, Chen Yu, Yuan Jinming, Xiong Xin, et al. Universal and flexible design for high-sensitivity and wide-ranging surface plasmon resonance sensors based on a three-dimensional tuning hypersurface[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2023: 133284.