

表面增强光谱和表面等离子激元共振传感器

贺卫东^①, 张伟^②, 栗苹^{①*}

① 北京理工大学机电工程与控制国家级重点实验室, 北京 100081;

② 中国科学院物理研究所, 北京 100190

* 联系人, E-mail: liping85@bit.edu.cn

2010-12-29 收稿, 2011-02-17 接受

国家自然科学基金资助项目(10874233)

摘要 表面等离子激元光子学是研究光和金属表面自由电子耦合所引起金属表面电荷密度振荡的性质及其应用的一门学科. 金属中的自由电子在入射光的作用下产生集体振荡. 在垂直表面的方向上强度呈指数衰减, 使得亚波长金属结构中光场高度局域. 由于独特的光学性质, 使得其具有广泛的应用, 其中两个重要的分支为: 表面增强光谱和表面等离子激元共振传感器. 表面增强光谱传感器是利用纳米结构的巨大表面增强效应来直接探测表面分子, 表面等离子激元共振传感器通过检测目标分子对等离子激元共振峰的影响进行定性定量检测. 这两种优势互补的传感器技术都可以达到单细胞甚至单分子的检测水平. 本文将论述表面等离子激元光子学的原理、表面增强光谱和表面增强光谱传感器研究领域的国内外最新进展和发展趋势.

关键词

表面等离子激元
表面增强拉曼光谱
表面增强荧光

表面等离子激元是沿着金属表面传播的光波, 是光与金属中的自由电子相互作用的结果. 金属中的自由电子在入射光的作用下产生集体振荡, 在垂直界面的方向上, 强度呈指数衰减, 使得亚波长金属结构中光场高度局域. 基于表面等离子激元的纳米结构体系的研究已成为国际上迅猛发展的热点研究领域之一, 即表面等离子激元光子学. 尽管随着扫描隧道显微镜技术的发展, 在高真空“相对简单”的环境中实现单分子和单原子分辨相当容易^[1], 但是在“相对复杂”的生物体内环境中(如在单个器官或单个细胞内), 实现单分子分辨和检测所用的手段却极其有限. 荧光标记和量子点标记是目前较为灵敏的检测技术^[2,3], 但适合标记的对象却十分有限, 并且标记物会干扰待测生物体或生物分子的原有结构, 从而改变或破坏生物分子的天然活性和功能, 严重影响测定结果的准确性、可靠性. 最近, 基于金属纳米结构的表面等离子激元共振所表现出的超敏感特性使无标记的单分子探测成为可能^[4-6]. 例如, 当激光与特定的金和

银纳米结构发生相互作用时, 所发生的强烈的表面等离子激元共振可以使拉曼散射信号强度增强 10^{14} 以上, 从而实现拉曼光谱的单分子探测, 并获得分子的“指纹”信息(化学结构和表面吸附取向). 因此, 基于金属纳米结构的奇特的表面等离子激元共振特性受到了广泛关注, 相关研究成为国际上的热点研究领域, 即表面等离子激元光子学.

表面等离子激元光子学包含非常广泛的研究内容. 随着纳米科学的发展, 以表面等离子激元共振为基础的研究日益活跃, 并派生出众多的研究分支, 如表面光电场增强、表面增强光谱^[7]、光透射增强^[8]、表面等离子激元纳米波导^[9]、光学力增强^[10]、表面等离子激元光催化^[11]、表面增强的能量转移^[12]等.

近年来, 有关表面增强光谱^[13]和表面等离子激元共振传感器^[14]的研究已成为传感器领域的研究热点. 表面增强光谱传感器是利用纳米结构的巨大表面增强效应来直接探测表面分子, 并可确定分子的结构和取向, 而表面等离子激元共振传感器是通过检测目

标分子对等离子共振峰的影响进行定性定量检测. 这两种优势互补的传感器技术都可以达到单细胞甚至单分子的检测水平. 与传统的生化分析技术相比, 表面等离子共振传感器和表面增强光谱技术均具有无标记、实时快速、可在线连续检测等优点. 目前, 表面等离子共振传感器已经在蛋白组学^[15]和基因组学^[16]等生命科学研究领域发挥至关重要的作用, 成为研究生化分子相互作用的最有力工具. 表面等离子共振传感器也广泛应用在制药行业^[17]. 基于表面等离子共振检测阵列的药物粗筛工艺可以大大降低药物开发成本, 提高开发效率, 已经成为国外大型制药公司的研发利器. 另外, 表面等离子共振传感器也将在医疗诊断市场、食品生产质量和食品安全的实时在线检测和环境监测方面获得广泛的推广和应用^[18], 具有极大的市场潜力.

下面将具体论述表面等离子光子学、表面增强光谱和表面增强光谱传感器研究领域的国内外最新进展和发展趋势.

1 表面等离子光子学(surface plasmonics)

表面等离子沿着金属表面传播, 是光与金属中的自由电子相互作用的结果. 金属中的自由电子在入射光的作用下产生集体振荡. 在垂直表面的方向上, 强度呈指数衰减, 穿透深度大约为 10 nm 量级, 它比入射光波长要小两个数量级. 表面等离子激元的这个特性, 使得亚波长金属结构中光场高度局域(图 1)^[19].

表面等离子激元的基本性质如图 1 所示. 在金属与介质的界面处, 表面等离子激元具有电磁波和表面电

荷的联合性质. 表面等离子沿着金属表面传播, 在垂直于表面的方向上, 在距离表面很近的地方电场强度得到增强, 电场强度指数衰减. 如图 1(b)所示, 垂直于金属表面的电场就是通常所说的消逝场或近场. 由麦克斯韦方程和边界条件可以得到表面等离子激元的色散关系, 如图 1(c)所示. 表面等离子激元的波矢为

$$k_{sp} = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}},$$

式中 $k_0 = \omega/c$ 为自由空间的波矢, ϵ_1 和 ϵ_2 分别为介质和金属的介电常数. 表面等离子激元的动量波矢要比自由空间的大. 要想激发表面等离子激元, 必须要引入额外的动量. 通常有 3 种方法: (1) 棱镜耦合的方法; (2) 在金属表面上制备周期性的起伏; (3) 金属表面的形貌缺陷.

金属纳米结构的表面等离子激元激发能够产生非常特殊的光电性质, 例如可以产生很强的局域电场, 使拉曼散射增强 10^{14} 倍以上, 从而可以探测单个分子的拉曼散射^[6]. 金属材料中的表面等离子激元的本质是光子把能量转换成金属中电子的动能, 然后再转换成光子的能量辐射出来. 它能把电磁波的能量压缩到极小的结构中, 可用于未来新型的光电集成计算机芯片的制造和超高灵敏的分子探测.

1998 年 Ebbesen 小组发现具有亚微米尺度周期性圆孔阵列的金属薄膜对光的透射增强现象^[8], 使得亚波长的表面等离子激元迅速成为表面等离子光子学的一个重要分支, 得到普遍广泛的关注. 由于这种人工结构对某特定亚波长光的透射增强能力, 以及对亚波长近场光的超高分辨率(比光学衍射极限所限

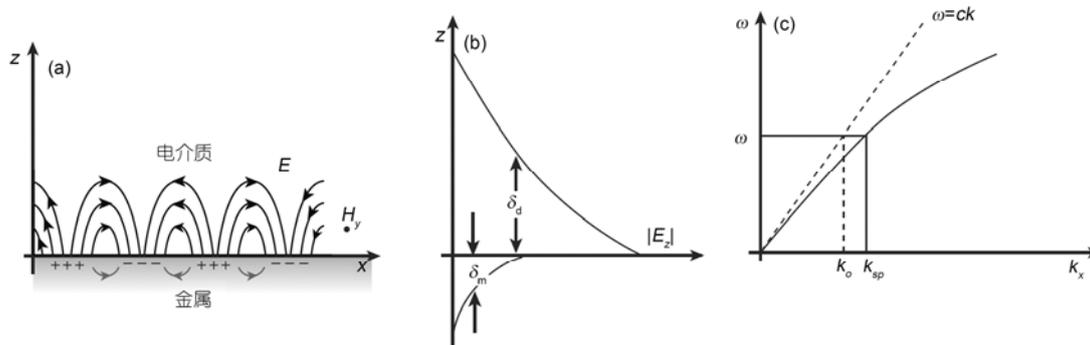


图 1 (a) 表面等离子激元在金属/介质界面处的电磁场和电荷分布; (b) $|E_z|$ 在界面附近的衰减情况; (c) 表面等离子激元色散关系^[19]

定的分辨率高一个量级)^[19],使得这种亚波长光学现象所涉及的表面等离子体光子学以及相应的微型光学器件成为研究热点.然而,在这种人工材料中的表面等离子体共振现象发生于亚波长波段,不能在经典光学的理论框架下解释,而用表面等离子体光子学理论对它的解释也一直处于争议之中.因此,对亚波长表面等离子体的基础理论研究也得到广泛的关注.迄今为止,基于亚波长表面等离子体的波导^[9]、具有超高分辨率的超透镜^[20]、负折射率系数的隐形器件^[21]等方面已经取得了很大的发展.

金属纳米体系的共振光学吸收强度和响应动力学(如场增强)取决于表面等离子体激元的频率和寿命这两个关键物理量,到目前为止,大量的实验研究和理论模型都集中在对金属纳米体系的等离子体共振频率的标定,以宏观体材料的电介函数为基础而建立的经典电磁学模型,通常能对许多金属纳米结构(如纳米壳^[22]、纳米米^[23]等)的表面等离子体共振频率及其与尺寸和形状的依赖关系作出准确的标定和预言^[24].但是迄今为止,所有的理论和实验几乎无法对等离子体吸收峰的寿命和宽度作出任何定性的检测和预言^[25],实验研究的困难在于,金属体系的表面等离子体激元的寿命通常很短(1 fs 量级),使得实时探测非常困难;在理论上,对表面等离子体激元的寿命和衰变动力学的研究涉及对光、电子和分子这样一个耦合系统的复杂量子态和动力学跃迁的微观描写,因而变得十分复杂.因此对表面等离子体的产生、演化和寿命的实验和理论研究,是目前纳米等离子体光子学的前沿课题和巨大挑战.

2 表面增强光谱(surface enhanced spectroscopy)

2.1 表面增强拉曼光谱(surface-enhanced Raman scattering, SERS)

SERS 效应最早在 1974 年由 Fleischman 等人在粗糙的银电极体系中发现^[26].该效应使得吸附在具有 SERS 活性的金属表面的分子的拉曼信号与溶液中相同数量分子的拉曼信号相比发生了高达 10^6 的巨大增强,导致 SERS 技术对表面物种具有极高检测灵敏度和选择性,可在分子水平上实时观测到界面各种物质“指纹”信息(化学结构和组成),从而使拉曼光谱技术获得突破性的发展.自 20 世纪 90 年代中期,随着

纳米科技的迅猛发展,特别是各种纳米结构制备和表征技术的建立,SERS 研究取得了一些重大突破.例如,通过优化银和金纳米粒子的大小、形状和聚集状态,可获得高达 10^{14} 数量级的 SERS 增强因子,由此发展成为检测灵敏度可达到单分子水平的谱学技术^[4,5].通过发展制备纳米结构的方法,直接在第八族过渡金属(Pt, Pd, Ru, Rh, Fe, Co, Ni)体系获得高质量的 SERS 信号^[27],并证实了具有 1~4 个数量级的增强效应,拓宽了 SERS 应用体系.

SERS 的信号增强,通常认为有两种机制起作用,即电磁场增强和化学增强,其中电磁场增强是由金属纳米结构周围巨大局域电场作用的结果,对 SERS 增强起主要作用.按照 SERS 的电磁场增强理论,其增强因子 G 由两部分组成:

$$G^{EM} = G^{EM}(\omega_L) \cdot G^{EM}(\omega_R),$$

即在入射光频率 ω_L 的增强和在拉曼频率 ω_R 的增强.

$$G^{EM}(\omega_L) = \frac{|E_{loc}(\omega_L)|^2}{|E_0(\omega_L)|^2},$$

$$G^{EM}(\omega_R) = \frac{|E_{loc}(\omega_R)|^2}{|E_0(\omega_R)|^2}.$$

如果忽略拉曼散射频率与入射光频率间的微小差异,则拉曼增强因子可写为

$$G^{EM} = \frac{|E_{loc}(\omega_L)|^2}{|E_0(\omega_L)|^2} \cdot \frac{|E_{loc}(\omega_R)|^2}{|E_0(\omega_R)|^2} \approx \frac{|E_{loc}(\omega_L)|^4}{|E_0(\omega_L)|^4},$$

而

$$\frac{|E_{loc}|}{|E_0|} \propto \frac{\epsilon_m - \epsilon_0}{\epsilon_m + 2\epsilon_0},$$

其中 E_{loc} 为金属纳米结构表面的局域电场, E_0 为入射电场, ϵ_m 是与波长有关的金属介电常数, ϵ_0 为金属结构周围环境的介电函数.从上式可以看出,当 $\epsilon_m = -2\epsilon_0$ 时,金属结构表面的局域电场达到最大.对金银而言,在可见光及近红外光的特定波长下, $\epsilon_m = -2\epsilon_0$ 的关系是可以得到满足的.电场增强的大小与纳米结构的材料、尺寸、形状、激发波长、偏振都有关系.可通过设计纳米结构材料的形状、尺寸来调制表面等离子体的共振特征^[28].

Xu 等人^[6]首次探测到单个生物分子的表面增强拉曼光谱,并从理论和实验两个方面完整解释了表面增强拉曼光谱的主要机理,提出了表面增强拉曼光谱与表面增强荧光的统一理论(图 2).SERS 现象主

要来源于表面等离子共振(surface plasmon resonance, SPR)引起的电磁场(物理)增强,即强 SERS 活性的基底必定是适合于 SPR 的、具有一定粗糙度的“自由电子气”金属,且发现基底的 SERS 活性直接与纳米粒子或纳米结构的性质、尺度和形状密切相关^[28]. 这清楚地揭示了 SERS 不仅是表面科学和拉曼光谱学的结合,而且也是纳米科学的重要组成部分.

迄今,人们无法用现有的 SERS 理论解释实验上所观察到的所有现象,这成为 SERS 发展进程中的科学难题. SERS 增强机理仍缺乏统一的理论模型. 目前普遍接受的两种增强机理(物理增强^[6]和化学增强^[29])还不能解释所有 SERS 实验现象,而且这两种机理自身还存在诸多尚未解决的问题. 一般认为,SPR 引起的电磁增强通常不受吸附分子的影响. 但是,当分子化学吸附于纳米粒子表面时,将会显著地影响或改变表面等离子共振的性质. 而化学增强与吸附分子、分子与金属的成键作用以及激发光的频率密切相关,其中最重要的电荷转移机理是通过直接还是间接的电荷转移过程仍未形成共识^[30]. 金属表面光激发所形成的低能电子不仅导致金属纳米结

构表面局域光电场增强,而且也将诱导吸附分子发生光物理和化学过程^[31]. 与 SPR 传感技术相比,SERS 过程更侧重于激光、分子和金属纳米结构三者的复杂相互作用,因此可提供更细致和微观的结构信息. 因而,如何建立起能同时考虑物理和化学增强机制的 SERS 统一理论是 SERS 乃至纳米科学研究的重大问题.

目前纳米科学研究的重要分支领域是基于以金属/分子/金属结为结构单元的分子器件^[32],它的发展不仅有望解决硅基半导体微纳电子器件随尺寸缩小所引起的问题,而且也是发展具有高灵敏度检测和表征性能传感器的基础. 人们已认识到分子结的功能密切依赖于分子性质、纳米金属性质和分子与金属作用的性质. 但目前分子器件的研究仍处在基础研究阶段,主要面临两个科学难题:如何将数以万计的分子器件有效地集成起来^[33];如何表征分子结中的分子结构及分子与金属作用的性质. 对于前一问题,最为有效的途径可能是将纳米材料和分子器件同硅集成技术相结合、相渗透,实现硅基纳米技术. 对于后者,为了探讨分子结的工作原理,亟待发展新的实验表征技术实现纳米尺度电极界面微观结构和动态过程的表征,为探讨分子结中的吸附分子结构和电子结构提供实验信息.

为了将实验与理论相结合和发展 SERS 应用,目前急需创新性地构建各种纳米结构新体系和发展 SERS 相关表征新技术. 单分子 SERS 研究表明,其本质上是源自粒子间隙的强的电磁场耦合效应,使 SERS 光谱检测灵敏度显著提高^[6]. 最近,针尖增强拉曼光谱技术也从实验上证实了当分子陷入纳米间隙内与光诱导电磁场耦合时,会使纳米间隙中分子的拉曼增强达到最强^[34]. 因此,十分有必要对纳米粒子间的近场耦合效应这一核心问题进行深入研究,制备出具有更高光谱灵敏度的纳米活性结构. 幸运的是,在可控形貌、尺寸的金属纳米粒子的化学合成、组装及光学表征的实验技术等方面近年来得到了快速发展^[35,36],为研究人员对 SERS 中的近场耦合效应进行实验研究创造了条件. 与此同时,时域有限差分(finite difference time domain, FDTD)^[37]、离散偶极近似(discrete dipole approximation, DDA)^[38]、有限元(finite element method, FEM)^[39]等数值处理方法被有效地引入复杂的 SERS 机理研究中. 上述合成、表征及数值模拟技术的进展使得 SERS 研究从对球状粒

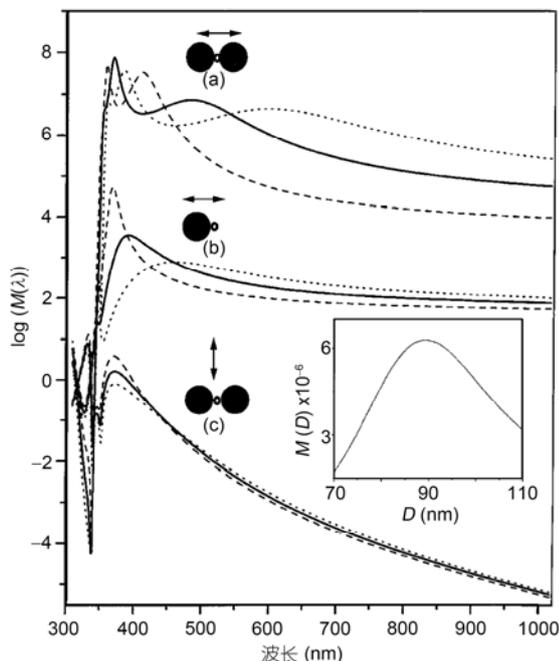


图2 计算两个($d=5.5$ nm)Ag 单个($d/2$)纳米颗粒间电磁场增强因子(●, Ag 颗粒; ◦, Hb 分子; ↑, 入射光偏振). Ag 颗粒的尺寸 $D=60$ nm(---); 90 nm(—); 120 nm(...). 插图表示入射光 $\lambda=514.3$ nm, Stokes 峰 1500 cm 的增强因子与颗粒尺寸 D 之间的关系^[6]

子的研究转向非球状粒子的研究,从单粒子的 SERS 性质研究转向粒子聚集体的性质研究,使得由大量粒子聚集体的平均 SERS 增强效应研究转向简单但有确定聚集态的纳米粒子间的相互作用的研究成为可能.用纳米间隙结构获取分子的 SERS 光谱所提供的分子指纹信息来研究处于该纳米间隙中分子的物理和化学性质,这充分利用纳米间隙的 SERS 增强效应的独特优势.同时,发展合适的实验技术,深入开展纳米间隙中分子结的研究,将有望加深对 SERS 机理的认识.

2.2 表面增强荧光(surface-enhanced fluorescence)

表面增强荧光现象是在 1980 年初被发现的^[40,41],将若丹明 B 和尼罗蓝直接旋涂到纳米岛状银膜上,当金属岛的吸收光谱波峰与荧光分子的激发/发射波峰重叠时达到最大耦合,这时染料发出荧光的强度显著增强.然而若将染料涂在光滑、连续的金属表面,由于能量转移,荧光被完全淬灭.1981 年,贝尔实验室的 Nitzan 等人第一次进行了理论模拟指出局部场强的增加与能量转移是相互竞争的^[42],而荧光的增强又取决于染料的量子产率、纳米结构的大小、形状以及染料与粒子间的距离.紧接着在 1983 年,Ernst 等人将理论与实验相结合证实了 Nitzan 的结论^[43],他们的实验结果显示出:将低量子产率(0.02)的碱性品红染料通过 4 nm 的 SiO₂ 间隔层放置在纳米岛状银膜上会达到 200 倍的荧光增强效应.1998 年,第一篇研究荧光分子标记的生物分子在银纳米椭圆体上的荧光增强文章发表,实验结果表明吸附在银粒子之间的荧光分子提供了最大荧光增强效应,这与理论模拟相吻合,即局部表面等离子共振所导致的最强电磁场存在于粒子和粒子之间,且与粒子间的距离成反比.

近几年随着纳米技术突飞猛进的发展,金属纳米结构的荧光增强研究也更加细节化和具体化.现在我们知道,荧光团分子所感受到的电磁场的大小既取决于入射光与金属纳米结构间的相互作用,又取决于荧光分子中振荡偶极子与金属表面的自由电子间的相互作用.这些相互作用可以增加或减弱局部电磁场以及荧光辐射衰减率.在传统的荧光检测技术中,荧光固有辐射衰减率是一个常数,它不会因为荧光的淬灭或能量的转移而改变,因此荧光光谱

的改变只能通过调控无辐射衰减速率来实现,样本的信息大多数来源于检测这些无辐射衰减速率,例如,荧光分子与淬灭剂间的碰撞或荧光共振能量转移^[44].然而在金属纳米结构的协助下,一个新的辐射衰减率-金属诱导辐射衰减率的产生大大提高了总辐射衰减率的幅度(荧光分子固有辐射衰减率+金属诱导辐射衰减率),使它超过了无辐射衰减率,从而提高了荧光的量子产率.可以想象一些内源荧光分子在优化的系统中就有可能发射荧光,举例来说,核酸碱基的辐射衰减率与有代表性的几种荧光探针的辐射衰减率相同,然而由于它们的无辐射衰减率非常高从而导致荧光量子产率只有 0.0001,荧光寿命 10 ps.如果能够提高它的辐射衰减率,使之远远超过无辐射衰减率,就可以实现内源荧光分子的发光.因此提高荧光辐射衰减率是荧光光谱学中的一个新概念.另外,当金属纳米结构的局部表面等离子共振所增强的电磁场与荧光分子的偶极子耦合时,电子跃迁的泵浦速率的提高降低了荧光寿命却提升了荧光量子产率.而降低的荧光寿命有助于提高光稳定性和降低光漂白的程度,因为在每一次循环中荧光分子处在激发态的时间缩短.另一个有趣的发现是,当采用一个周期性为 300 nm 的银光栅时,发射的荧光(>90%)集中在法线两边±15°的位置上.这一发现暗示着可通过制造出以纳米光栅结构为基础的样品室,将荧光辐射直接引入检测器的超灵敏荧光检测仪.综上所述,我们可以总结出金属纳米结构的引入可增强荧光辐射衰减率、提高荧光分子的量子产率、缩短荧光寿命、将自由空间各向同性的辐射荧光导向特定的发射方向.

3 表面等离子共振传感器(surface plasmon resonance sensor)

表面等离子共振传感器是基于表面等离子共振吸收基础上研制而成的一种装置.在过去的 10 多年中,表面等离子共振现象已成功地发展为强有力的分析和检测手段,它可用于测量生物化学物质^[15,16],特别是能够在线分析物质间的相互作用^[18].表面等离子共振传感器的原理主要是基于等离子共振频率(或共振角度)随与产生等离子共振现象的金属膜相邻介质的介电常数变化而改变.与传统技术相比,表面等离子共振技术的优点极为明显,不需要进行标记,能够对生物分子的结合进行原

位、无损的检测,灵敏度高。

表面等离子共振特性取决于不同的金属纳米结构:材料的限制(贵金属和过渡金属会表现出不同的表面等离子共振的特性)^[27]。另一方面是结构的限制,例如通过改变金属纳米壳层结构的金属球壳厚度可以把表面等离子共振频率从可见光波段调制到红外光波段^[45]。通过改变材料的组分和结构的内含就给设计新奇的表面等离子共振特性创造了无限的可能性。

入射光激发金属结构,在金属结构表面产生等离子共振。当发生共振时,大量的光子被吸收形成等离子共振。被吸收的光子能量转化为声子的能量,从而使得颗粒的温度升高。由于电子的热容很小,电子的温度迅速升高。通过电子和声子的相互作用,使得电子的温度和晶格的温度达到平衡。这个过程的时间很短,其时间大概在皮秒量级^[46]。

热电偶能探测到微小温度变化,最高能达到 mK 量级。在金等贵金属结构有较强的局域表面等离子

元,通过寻找合适的金属与其构成热电偶。将热电偶高灵敏度探测和周期性结构结合起来,来研究表面等离子元的热效应(图 3),精确测量其温度,还可以应用于红外探测。

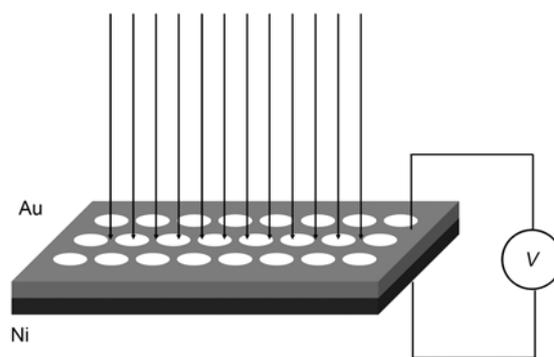


图 3 利用薄膜热电偶测量表面等离子元的热效应
周期性孔洞结构的 Au 膜在外界激发光下产生表面等离子元,同时伴随产生热量。Au/Ni 薄膜热电偶来探测热效应,其电信号利用电压表测量

参考文献

- Hlaa S W. Scanning tunneling microscopy single atom/molecule manipulation and its application to nanoscience and technology. *J Vac Sci Tech B*, 2005, 23: 1351–1360
- Wu T P, Ruan K C, Liu W Y. A fluorescence-labeling method for sequencing small RNA on polyacrylamide gel. *Nucleic Acids Res*, 1996, 24: 3472–3473
- Medintz I L, Uyeda H T, Goldman E R, et al. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing. *Nat Mater*, 2005, 4: 435–446
- Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, et al. Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering SERS. *Phys Rev Lett*, 1997, 78: 1667–1670
- Nie S M, Emery S R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. *Science*, 1997, 275: 1102–1106
- Xu H X, Bjerneld E J, Kall M, et al. Spectroscopy of single hemoglobin molecules by surface enhanced Raman scattering. *Phys Rev Lett*, 1999, 83: 4357–4360
- Moskovits M. Surface-enhanced spectroscopy. *Rev Mod Phys*, 1985, 57: 783–826
- Ebbesen T W, Lezec H J, Ghaemi H F, et al. Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays. *Nature*, 1998, 391: 667–669
- Dirlabacher H, Hohenau A, Wagner D, et al. Silver nanowires as surface plasmon resonators. *Phys Rev Lett*, 2005, 95: 257403
- Xu H X, Kall M. Surface-plasmon-enhanced optical forces in silver nanoaggregates. *Phys Rev Lett*, 2002, 89: 246802
- Kowalska E, Mahaney O O P, Abe R, et al. Visible-light-induced photocatalysis through surface plasmon excitation of gold on titania surfaces. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 2344–2355
- Andrew P, Barnes W L. Energy transfer across a metal film mediated by surface plasmon polaritons. *Science*, 2004, 306: 1002–1005
- Fort E, Gresillon S. Surface enhanced fluorescence. *J Phys D: Appl Phys*, 2008, 41: 013001
- Homola J, Yee S S, Gauglitz G. Surface plasmon resonance sensors: Review. *J Sensors Actuat B*, 1999, 54: 3–15
- Yuk J S, Jung S H, Jung J W, et al. Analysis of protein interactions on protein arrays by a wavelength interrogation-based surface plasmon resonance biosensor. *Proteomics*, 2004, 4: 3468–3476

- 16 Jin W, Lin X, Lv S, et al. A DNA sensor based on surface plasmon resonance for apoptosis-associated genes detection. *Biosens Bioelectron*, 2009, 245: 1266–1269
- 17 Myszka D G, Rich R L. Implementing surface plasmon resonance biosensors in drug discovery. *Pharm Sci Tech Today*, 2000, 3: 310–317
- 18 Homola J. Surface plasmon resonance SPR biosensors and their applications in food safety and security. In: *NATO Advanced Research Workshop on Frontiers in Planar Lightwave Circuit Technology Ottawa, CANADA*, 2004, 21–25
- 19 Barnes W T, Dereux A, Ebbesen T W. Surface plasmon subwavelength optics. *Nature*, 2003, 424: 824–830
- 20 Liu Z W, Lee H, Xiong Y, et al. Far-field optical hyperlens magnifying sub-diffraction-limited objects. *Science*, 2007, 315: 1686
- 21 Podolskiy V A. Plasmon modes and negative refraction in metal nanowire composites. *Opt Express*, 2003, 11: 735–745
- 22 Halas N. The optical properties of nanoshells. *Opt Photon News*, 2002, 13: 26–30
- 23 Wei H, Coronado A R, Nordlander P, et al. Multipolar plasmon resonances in individual Ag nanorice. *ACS Nano*, 2010, 4: 2649–2654
- 24 Bosbach J, Hendrich C, Stietz F, et al. Ultrafast dephasing of surface plasmon excitation in silver nanoparticles: Influences of particle size, shape, and chemical surrounding. *Phys Rev Lett*, 2002, 89: 257404
- 25 Silkina V M, Chulkov E V. Energy and lifetime of surface plasmon from first-principles calculations. *Vacuum*, 2006, 81: 186–191
- 26 Fleischmann M, Hendra P J, McQuillan A J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chem Phys Lett*, 1974, 262: 163–166
- 27 Tian Z Q, Ren B, Wu D Y. Surface-enhanced Raman scattering: From noble to transition metals and from rough surfaces to ordered nanostructures. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 9463–9483
- 28 Hao E, Schatz G C. Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers. *J Chem Phys*, 2004, 1201: 357–366
- 29 Lecomte S, Matejka P, Baron M H. Correlation between surface enhanced Raman scattering and absorbance changes in silver colloids evidence for the chemical enhancement mechanism. *Langmuir*, 1998, 14: 4373–4377
- 30 Lombardi J R, Birke R L, Lu T H, et al. Charge transfer theory of surface enhanced Raman spectroscopy: Herzberg-Teller contributions. *J Chem Phys*, 1986, 848: 4174–4180
- 31 Gerstena J I, Nitzan A. Photophysics and photochemistry near surfaces and small particles. *Surf Sci*, 1985, 158: 1–3
- 32 Tian J H, Liu B, Li X L, et al. Study of molecular junctions with a combined surface-enhanced Raman and mechanically controllable break junction method. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 14748–14749
- 33 Lindsey J S. Self-assembly in synthetic to molecular devices, biological principles and chemical perspectives: A review. *New J Chem*, 1991, 15: 153–180
- 34 Stockle R M, Suh Y D, Deckert V, et al. Nanoscale chemical analysis by tip-enhanced Raman spectroscopy. *Chem Phys Lett*, 2000, 318: 131–136
- 35 Sun X P, Dong S J, Wang E K. Large-scale synthesis of micrometer scale single crystalline Au plates of nanometer thickness by a wet-chemical route. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 6360–6363
- 36 Aslan K, Lakowicz J R, Geddes C D. Rapid deposition of triangular silver nanoplates on planar surfaces: Application to metal-enhanced fluorescence. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 6247–6251
- 37 Futamata M, Maruyama Y, Ishikawa M. Local electric field and scattering cross section of Ag nanoparticles under surface plasmon resonance by finite difference time domain method. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 7607–7617
- 38 Yang W H, Schatz G C, Duynes R P V. Discrete dipole approximation for calculating extinction and Raman intensities for small particles with arbitrary shapes. *J Chem Phys*, 1995, 103: 869–875
- 39 Micic M, Klymyshyn N, Suh Y D, et al. Finite element method simulation of the field distribution for AFM tip enhanced surface enhanced Raman scanning microscopy. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 1574–1584
- 40 Drexhage K H. Influence of a dielectric interface on fluorescence decay time. *J Lumin*, 1970, 1-2: 693–701
- 41 Drexhage K H. Interaction of light with monomolecular dye lasers. In: Wolfe E, ed. *Progress in Optics*. Amsterdam: North-Holland, 1974. 161–232
- 42 Gersten J, Nitzan A J. Spectroscopic properties of molecules interacting with small dielectric particles. *J Chem Phys*, 1998, 75: 1139–1152
- 43 Lakowicz J R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 2nd ed. New York: Kluwer Academic, 1999. 368–391
- 44 Marras S A E, Kramer F R, Tyagi S. Efficiencies of fluorescence resonance energy transfer and contact-mediated quenching in oligonucleotide probes. *Nucleic Acids Res*, 2002, 30: e122
- 45 Hirsch L R, Stafford R J, Bankson J A, et al. Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2003, 100: 13549–13554
- 46 Hu M, Chen J Y, Li Z Y, et al. Gold nanostructures: engineering their plasmonic properties for biomedical applications. *Chem Soc Rev*, 2006, 35: 1084–1094

Surface-enhanced spectroscopy and surface plasmon resonance sensor

HE Weidong¹, ZHANG Wei² & LI Ping¹

¹State Key Laboratory of Mechano-Electrical Engineering and Control Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

²Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Because of its unique optical properties, localization and large electromagnetic enhancement, localized surface plasmon resonance spectroscopy is a powerful technique for chemical and biological sensing experiments. The largest contributor to these results from the electric field enhancement that occurs in the vicinity of small, interacting metal particles that are illuminated with light resonant or near resonant with the localized surface-plasmon frequency of the metal structure. This review mainly focuses on surface-enhanced spectroscopy and surface plasmon resonance sensor.

surface plasmon, surface-enhanced Raman spectroscopy, surface enhanced fluorescence

doi: 10.1360/972010-2202