

电介质纳米圆柱增强单分子荧光传感光信号的研究

米智^{1,2},曹文静^{1,2*}

(1.太原理工大学 新型传感器与智能控制教育部/山西省重点实验室,太原 030024;2.太原理工大学 物理与光电工程学院,太原 030024)

摘要: 荧光分子自发辐射的发散性以及低辐射效率制约了单分子荧光传感光信号的捕获,电介质纳米圆柱能够有效提高荧光分子的定向发光强度。利用时域有限差分(FDTD)法,理论研究了荧光分子的振荡方向、荧光分子与纳米圆柱的距离、纳米圆柱的折射率和直径对定向发光增强的影响。结果表明:当纳米圆柱的折射率为1.7、荧光分子的振荡方向沿圆柱的轴向、纳米圆柱具有更大的直径且荧光分子离纳米圆柱的距离更小时,荧光的定向增强效果更好。当纳米圆柱直径为1 μm 、荧光分子距离纳米圆柱10 nm时,荧光定向增强约为10倍,定向发射角约为 16.1° 。

关键词: 荧光传感;单分子检测;荧光增强

中图分类号: O432.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-5561(2019)012-0034-05

DOI: 10.13921/j.cnki.issn1002-5561.2019.12.008

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Research on the enhancement of single molecule fluorescence sense optical signal by dielectric nano cylinder

MI Zhi^{1,2}, CAO Wenjing^{1,2*}

(1. Key Lab of Advanced Transducer and Intelligent Control System, Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. College of Physics and Optoelectronics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The divergence of spontaneous radiation of fluorescent molecules and low radiation efficiency limit the capture of optical signals in single-molecule fluorescence sensing, and dielectric nanocylinders can effectively improve the directional luminescence intensity of fluorescent molecules. By the finite difference time domain (FDTD) method, it is theoretically studied that the oscillation direction of fluorescent molecules, the distance between the fluorescent molecules and nanocylinders, the refractive index of nanocylinders and the diameter of nanocylinders influence the directional luminescence enhancement. The results show that when the refractive index of the nanocylinder is 1.7, the oscillation direction of the fluorescent molecule is along axial direction of the cylinder, the nanocylinder has a larger diameter and the distance of the fluorescent molecule from the nanocylinder is smaller, the fluorescence directional enhancement effect is better. When the diameter of the nanocylinder is 1 μm and the fluorescent molecule is 10 nm from the nanocylinder, the fluorescence directional enhancement is about 10 times and the directional emission angle is about 16.1° .

Key words: fluorescence sensing; single molecule detection; fluorescence enhancement

0 引言

荧光传感具有实时、高效、直观和灵敏等特点^[1],

收稿日期:2019-04-28。

基金项目:国家自然科学基金(61307069、61575138)资助。

作者简介: 米智(1991-),男,山西大同人,硕士研究生,主要从事荧光物质发光增强的研究,通过设计贵金属纳米结构、光子晶体、微腔、微反射镜、微透镜以及硅纳米天线等微纳结构来实现荧光物质的发光增强与定向控制,并将其应用于荧光生物检测、量子点发光二极管、单光子器件等。现就读于太原理工大学物理与光电工程学院光学工程专业。



* 通信作者:曹文静(E-mail: cwjskr@126.com)。

在环境检测^[2]、食品检测^[3]以及临床筛查等方面得到了广泛应用。但是,在利用荧光物质^[4,5]作为荧光标记物的荧光传感中,荧光物质发光的低效率和分散性会限制荧光显微镜物镜捕获到的光信号强度,导致较低的检测灵敏度。当前,提高荧光物质定向发光强度是一种提高荧光检测^[6]灵敏度的有效方法。其中,利用贵金属微纳结构的表面等离子体共振(SPR)^[7]和局域表面等离子体共振(LSPR)^[8]来实现荧光的定向增强是一种较为普遍的方法^[9]。可增强荧光的贵金属微纳结构主要有金属薄膜^[10]、金属光栅^[11]、单个金属纳米颗粒^[12]、金属纳米粒子多聚体^[13]以及金属纳米阵列^[14]等。尽管金

属等离子体结构在荧光定向增强上取得了显著的成功,但是金属固有的高电导率却造成了荧光的大量损耗^[15],尤其是当荧光物质离金属表面距离很近时(一般小于 10 nm),荧光会发生淬灭^[16]。其次,一种固定的金属纳米结构必须与特定波长的荧光才能发生耦合共振^[16]。此外,荧光欧姆损耗产生的大量焦耳热会使微环境升温^[17],使得金属等离子体结构不能用于一些对温度敏感的传感器件。

电介质材料由于具有较低的光损耗性,可以避免荧光淬灭与大量焦耳热的产生,因此在新型荧光传感器件上有巨大的应用潜力。低折射率电介质纳米球或纳米圆柱作为基本的电介质结构,不仅制作简单,而且还具有较低的光耦合条件、良好的荧光定向汇聚效果,可用来实现有效的荧光定向增强。2009 年,Gérard 等人^[18]采用一个直径为 2 μm 的乳胶微球作为纳米天线,使 Alexa 647 的荧光定向增强了 5 倍。2010 年,Schwartz 等人^[19]使用直径为 2 μm 的 TiO_2 胶体微球实现了 70℃ 高温环境中单分子荧光的定向增强,并且使荧光分子的光稳定性增加了 40%。2014 年,Yan 等人^[16]将直径为 5 μm 的聚苯乙烯微球阵列沉积在 ZnO 发光薄膜上,使其紫外定向发光强度增加了 10 倍。总之,利用低折射率电介质纳米球或纳米圆柱实现定向发光增强的报道主要集中在实验上的制备与荧光测试分析上。

本文从理论上依次研究荧光分子的振荡方向、电介质纳米圆柱的折射率、荧光分子与纳米圆柱的距离和纳米圆柱的直径 4 个因素对荧光分子定向发光的影响。

1 模型和方法

电介质纳米圆柱在 x - y 平面上的二维模型和参数如图 1 所示。电介质圆柱的直径为 D , 折射率为 n 。荧光分子(使用偶极子光源模拟)位于纳米圆柱的正下方且与纳米圆柱表面距离为 d , 它的发光波长为 660 nm(红光)。

本文采用时域有限差分法对电介质纳米圆柱进行二维尺度上的理论研究。首先采用电偶极子光源(dipole source)来模拟单

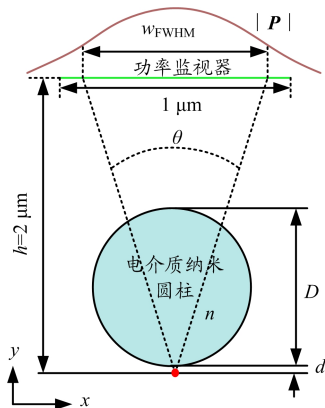


图1 电介质纳米圆柱的二维模型及参数

荧光分子,它位于坐标原点处,波长为 660 nm。图 1 中,在偶极子光源-纳米圆柱的正上方设置一个线状功率监视器来研究荧光的能流密度大小(坡印廷矢量的模 $|P|$)。线状功率监视器的方向为沿 x 方向,分布区域是 $(x,y)=(-0.5:0.5,2)\mu\text{m}$ 。然后通过 xy 平面上的面电场监视器来研究荧光分子的发光电场分布 $|E|$,其分布区域是 $(x,y)=(-1:1,-0.1:2.1)\mu\text{m}$ 。同时,使用一个由 4 条线功率监视器围成的矩形远场散射分析组来计算荧光的远场辐射分布 $|E|^2$,它的分布区域是 $(x,y)=(-1.9:1.9,-1.9:1.9)\mu\text{m}$ 。最后,通过一个二维的模拟区域将光源、监视器以及结构包围起来进行仿真运算,模拟区域设置为 $(x,y)=(-2:2,-2:2)\mu\text{m}$ 。 x 、 y 方向的网格都设置为 1 nm, x 、 y 方向的边界条件都设置为完美匹配层。

荧光定向发射的发射角 θ 为:

$$\theta = 2 \arctan \frac{w_{\text{FWHM}}}{2h} \quad (1)$$

其中, w_{FWHM} 是能流密度大小(坡印廷矢量的模)随 x 坐标分布的半高宽, h 为功率监视器离偶极子光源的垂直距离。在实际的荧光检测中,荧光的发射角越小对荧光显微镜目镜数值孔径的要求越低,而小数值孔径的目镜制造成本较低,价格较便宜。

2 结果和讨论

2.1 单荧光分子的不同振荡方向对定向发光的影响

当参数 $D=0.6 \mu\text{m}$, $d=30 \text{ nm}$, $n=1.5$ 时,本文分别研究了偶极子光源沿 x 、 y 和 z (沿纳米圆柱轴线)3 个方向振荡时荧光辐射到远场的能流密度大小分布(图中统一用 P_{abs} 表示)。

偶极子光源沿 x 、 y 和 z 方向振荡时荧光能流密度大小与坐标的关系如图 2 所示。可以得出,电介质纳

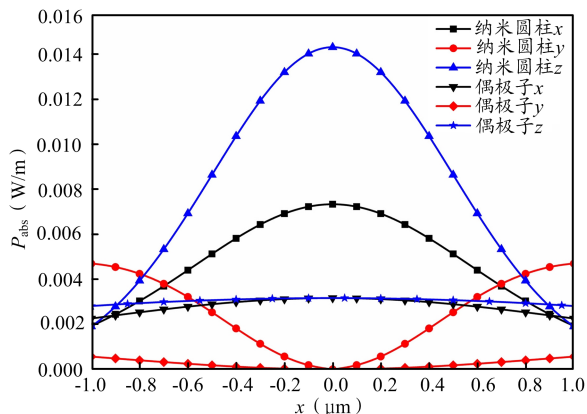


图2 偶极子光源的不同振荡方向与荧光能流密度大小的关系

米圆柱对点光源的发光确实有很好的定向增强效果,且和裸偶极子光源相比时,纳米圆柱可以使 z 方向振荡的偶极子光源发光获得更大的增强,其增强倍数约为4.5(y 轴正方向上),荧光收集角约为 32.7° 。产生这种现象的原因是偶极子光源不同的振荡方向会产生不同的辐射分布模式^[21]。当偶极子光源沿 z 方向振荡时,荧光辐射分布主要是分布在光源与圆柱圆心的连线方向上(y 轴),这样就会有更多的荧光进入收集荧光的功率监视器。因此,本文选择 z 振荡方向的偶极子光源进行接下来的研究。图3(a)为振荡方向为 z 方向时,偶极子光源以及偶极子光源-纳米圆柱的远场辐射分布;图3(b)为振荡方向为 z 方向时,偶极子光源-纳米圆柱的发光电场分布;图3(c)为相应裸偶极子光源的发光电场分布。从图3可以看出,和裸偶极子光源发光相比,电介质纳米圆柱可以实现偶极子光源的定向发射增强,这与从图2曲线得出的结论相一致。

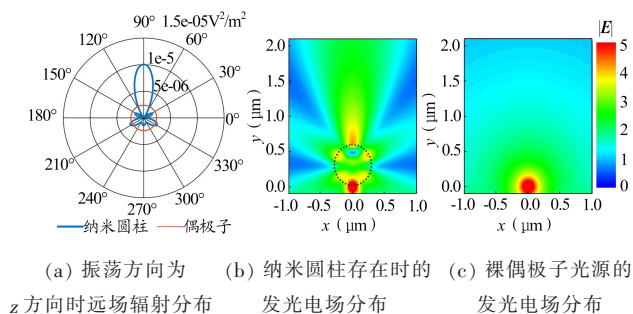


图3 z 方向振荡偶极子光源在纳米圆柱存在与不存在时的远场辐射分布和发光电场分布

2.2 电介质纳米圆柱的折射率对单荧光分子定向发光的影响

本文将电介质纳米圆柱的折射率 n 分别设置为1.5、1.6、1.7、1.8、1.9和2这6个不同的值。当参数 $D=0.6\text{ }\mu\text{m}$ 、 $d=30\text{ nm}$ 时,得到了纳米圆柱折射率与荧光能流密度大小的关系如图4所示。可以看出, $n=1.7$ 对应

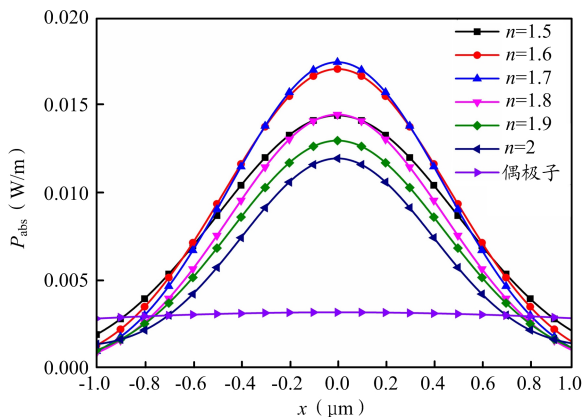


图4 电介质纳米圆柱的折射率与荧光能流密度大小的关系

的发光最强,且和裸偶极子光源相比的增强倍数约为5.5倍(y 轴正方向上),荧光收集角约为 28.8° 。这主要是由于点光源照射到纳米圆柱上可以激发出回音壁模式,这种模式有助于点光源总辐射光能量的增加^[22]。而 $n=1.7$ 的纳米圆柱可以激发出更强的回音壁模式(图5(b)中纳米圆柱上呈环形分布的电场亮斑),因此产生了更好的定向发光效果。这里,本文选择 $n=1.7$ 进行后续的研究。

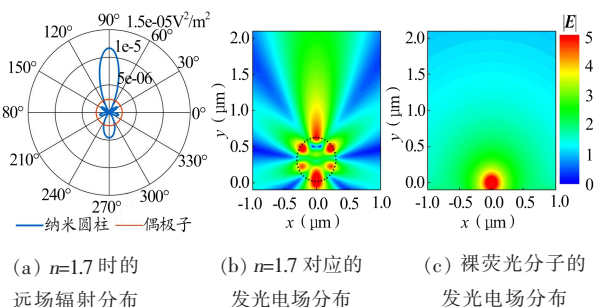


图5 荧光分子在 $n=1.7$ 的纳米圆柱存在与不存在时的远场辐射分布和发光电场分布

图5(a)为 $n=1.7$ 时偶极子光源以及偶极子光源-纳米圆柱的远场辐射分布;图5(b)为 $n=1.7$ 时,偶极子光源-纳米圆柱的发光电场分布;图5(c)为相应裸偶极子光源的发光电场分布。从图5可以看出,和裸偶极子光源相比,电介质纳米圆柱可以实现较好的定向发射增强,这和从图4曲线得出的结论相一致。

2.3 荧光分子与电介质纳米圆柱的距离对定向发光的影响

本文将荧光分子与圆柱之间的距离 d 设置为10 nm、20 nm、30 nm、40 nm和50 nm这5个不同的值。当参数 $D=0.6\text{ }\mu\text{m}$ 时,得到了二者的距离与荧光能流密度大小的关系如图6所示。

从图6可以得出,纳米圆柱与荧光分子距离越小时产生的荧光定向发射越强。当二者之间的距离为

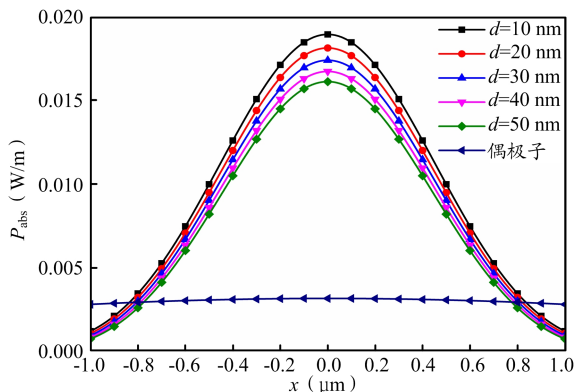


图6 荧光分子和电介质纳米圆柱之间的距离与荧光能流密度大小的关系

10 nm 时,相比裸偶极子光源的增强倍数约为 5.9(y 轴正方向上),荧光收集角约为 29.1° 。这也是由于荧光激发产生回音壁模式(图 7(b)中纳米圆柱上呈环形分布的电场亮斑)的强弱不同所导致^[15]。回音壁模式主要是由光在电介质圆柱与周围介质的界面上发生全反射而产生的,当偶极子光源离纳米圆柱较近时,辐射进入纳米圆柱的荧光与纳米圆柱界面的法线夹角就会增大,可以发生全反射的荧光占总辐射荧光的比例就会增大,从而导致回音壁模式的强弱不同。本文选择 $d=10$ nm 进行接下来的研究。图 7(a)为 $d=10$ nm 时偶极子光源以及偶极子光源-纳米圆柱的远场辐射分布;图 7(b)为 $d=10$ nm 时偶极子光源-纳米圆柱的发光电场分布;图 7(c)为相应裸偶极子光源的发光电场分布。从图 7 可以看出,与裸偶极子光源相比,电介质纳米圆柱可以实现较好的荧光定向增强效果,这和由图 6 曲线得出的结论相一致。

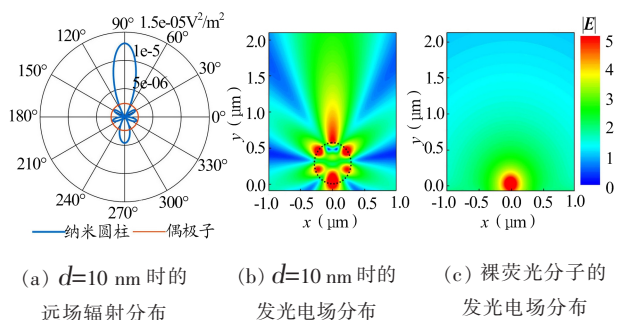


图 7 $d=10$ nm 以及裸荧光分子的远场辐射分布和发光电场分布

2.4 电介质纳米圆柱的直径对单荧光分子定向发光的影响

本文将纳米圆柱的直径 D 设置为 $0.2 \mu\text{m}$ 、 $0.4 \mu\text{m}$ 、 $0.6 \mu\text{m}$ 、 $0.8 \mu\text{m}$ 和 $1 \mu\text{m}$ 5 个不同的值,并得到了圆柱直径与荧光能流密度大小的关系如图 8 所示。

从图 8 可以看出,当纳米圆柱的直径越大时,荧光定向发射强度也呈现出逐渐增大的趋势。当 $D=1 \mu\text{m}$ 时,相比裸偶极子光源的增强倍数约为 10 倍(y 轴正方向上),荧光收集角约为 16.1° 。这主要是由于米氏散射的散射光分布会受到散射粒子粒径大小的影响,当粒径越大时,散射光会越向传播方向的正前方集中^[23]。所以,荧光经过直径较大的纳米圆柱时会产生汇聚性更好的光束 ($D=1 \mu\text{m}$ 对应的荧光发射角约 16.1° ,比之前 $D=0.6 \mu\text{m}$ 时的发射角 32.7° 、 28.8° 和 29.1° 都小得多),定向增强倍数就会越大。图 9(a)为 $D=1 \mu\text{m}$ 时偶极子光源以及偶极子光源-纳米圆柱的远场辐射分布;图 9(b)为 $D=1 \mu\text{m}$ 时偶极子光源-纳

米圆柱的发光电场分布;图 9(c)为相应裸偶极子光源的发光电场分布。从图 9 可以看出,与裸偶极子光源相比,电介质纳米圆柱可以实现较好的荧光定向增强效果,这和图 8 曲线得出的结论相一致。

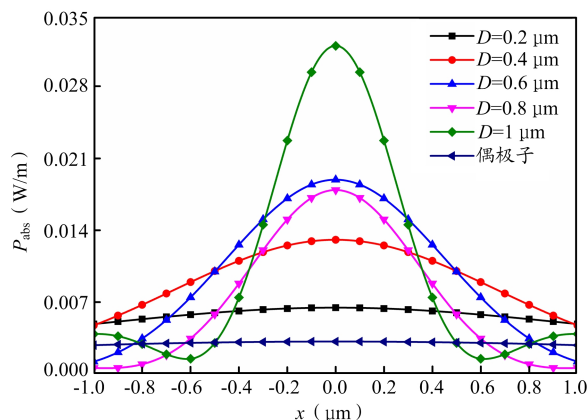


图 8 电介质纳米圆柱的直径与荧光能流密度大小的关系

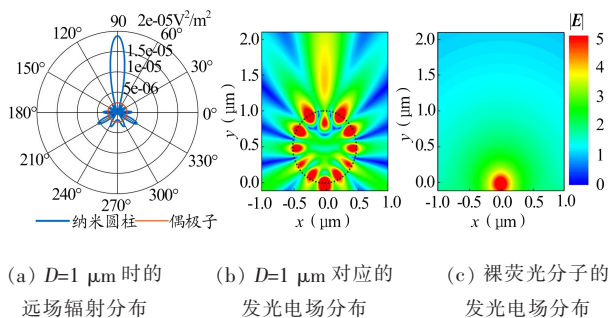


图 9 荧光分子在 $D=1 \mu\text{m}$ 的纳米圆柱存在与不存在时的远场辐射分布和发光电场分布

3 结束语

本文在理论上系统地研究了电介质纳米圆柱增强单分子荧光发射的影响因素。结果表明:电介质纳米圆柱可以对荧光分子产生良好的荧光定向增强效果。通过时域有限差分法,得到当电介质纳米圆柱的折射率为 1.7、荧光分子的振荡方向沿纳米圆柱的轴向、纳米圆柱具有更大的直径、荧光分子与纳米圆柱有更小的距离时,可以获得更好的荧光定向增强效果。当纳米圆柱直径为 $1 \mu\text{m}$ 、荧光分子距离纳米圆柱 10 nm 时,荧光定向增强倍数约为 10(荧光分子与纳米圆柱中心连线方向上),并且还可以获得较小的荧光定向发射角,约为 16.1° 。电介质纳米圆柱增强单分子荧光定向发射的主要原因是:当荧光分子发出的荧光首先照射到纳米圆柱上时会发生米氏散射,散射到远场的光发生干涉作用后即会形成定向汇聚的光束,从而产生良好的定向增强效果。

此外, 在一些纳米圆柱内部还会产生回音壁模式, 这种模式可以轻微提高荧光分子的发光效率, 使荧光分子辐射出来的总光能量增加。本文的研究对优化电介质荧光传感器件的性能有指导意义。

参考文献:

- [1] LU L, YANG G, XIA Y. From pair to single: sole fluorophore for ratiometric sensing by dual-emitting quantum dots[J]. Anal Chem, 2014, 86 (13): 6188–6191.
- [2] LIU H, YU P, DU D, et al. Rhodamine-based ratiometric fluorescence sensing for the detection of mercury (II) in aqueous solution [J]. Talanta, 2010, 81 (1-2): 433–437.
- [3] LU H, YU C, ZHANG Y, et al. Efficient core shell structured dual response ratiometric fluorescence probe for determination of H_2O_2 and glucose via etching of silver nanoprisms [J]. Anal Chim Acta, 2019, 1048: 178–185.
- [4] 包焕民, 王衍勇, 姜晓骏, 等. 基于铋基钨纤的新型宽带超荧光光源 [J]. 光通信技术, 2004, 28 (10): 51–52.
- [5] 王秀琳, 黄文财. 光谱分割多波长超荧光光源的实验研究 [J]. 光通信技术, 2005, 29 (10): 26–27.
- [6] MAO C, FLAVIN K G, WANG S, et al. Analysis of RNA-protein interactions by a microplate-based fluorescence anisotropy assay [J]. Anal Biochem, 2006, 350 (2): 222–232.
- [7] SCHULLER J A, BARNARD E S, CAI W, et al. Plasmonics for extreme light concentration and manipulation [J]. Nat Mater, 2010, 9 (3): 193–204.
- [8] HAES A J, VAN DUYNE R P. A unified view of propagating and localized surface plasmon resonance biosensors [J]. Anal Bioanal Chem, 2004, 379 (7-8): 920–930.
- [9] LAKOWICZ J R, SHEN Y, D'AURIA S, et al. Radiative decay engineering. 2. Effects of Silver Island films on fluorescence intensity, lifetimes, and resonance energy transfer [J]. Anal Biochem, 2002, 301 (2): 261–277.
- [10] LIU X-Q, LIU Q, CAO S-H, et al. Directional surface plasmon-coupled emission of CdTe quantum dots and its application in Hg (ii) sensing [J]. Analytical Methods, 2012, 4 (12): 3956–3956.
- [11] AOUANI H, MAHBOUB O, BONOD N, et al. Bright unidirectional fluorescence emission of molecules in a nanoaperture with plasmonic corrugations [J]. Nano Lett. 2011, 11 (2): 637–644.
- [12] VERCRUYSSSE D, ZHENG X, SONNEFRAUD Y, et al. Directional fluorescence emission by individual V-antennas explained by mode expansion [J]. ACS Nano, 2014, 8 (8): 8232–8241.
- [13] KOSAKO T, KADOYA Y, HOFMANN H F. Directional control of light by a nano-optical Yagi – Uda antenna [J]. Nature Photonics, 2010, 4 (5): 312–315.
- [14] PENG B, LI Z, MUTLUGUN E, et al. Quantum dots on vertically aligned gold nanorod monolayer: plasmon enhanced fluorescence [J]. Nanoscale, 2014, 6 (11): 5592–5598.
- [15] DEVILEZ A, STOUT B, BONOD N. Compact metallo-dielectric optical antenna for ultra directional and enhanced radiative emission [J]. ACS Nano, 2010, 4 (6): 3390–3396.
- [16] YAN Y, ZENG Y, WU Y, et al. Ten-fold enhancement of ZnO thin film ultraviolet-luminescence by dielectric microsphere arrays [J]. Opt., Express, 2014, 22 (19): 23552–23564.
- [17] REGMI R, BERTHELOT J, WINKLER P M, et al. All-Dielectric Silicon Nanogap Antennas To Enhance the Fluorescence of Single Molecules [J]. Nano Lett. 2016, 16 (8): 5143–5151.
- [18] GÉRARD D, DEVILEZ A, AOUANI H, et al. Efficient excitation and collection of single-molecule fluorescence close to a dielectric microsphere [J]. JOSA B, 2009, 26 (7): 1473–1478.
- [19] SCHWARTZ J J, STAVRAKIS S, QUAKE S R. Colloidal lenses allow high-temperature single-molecule imaging and improve fluorophore photostability [J]. Nat Nanotechnol, 2010, 5 (2): 127–132.
- [20] MOROZOV S, GAI O M, MAIER S A, et al. Metal-Dielectric Parabolic Antenna for Directing Single Photons [J]. Nano Lett. 2018, 18 (5): 3060–3065.
- [21] PAPASIMAKIS N, FEDOTOV V A, SAVINOV V, et al. Electromagnetic toroidal excitations in matter and free space [J]. Nat Mater, 2016, 15 (3): 263–271.
- [22] LUK'YANCHUK B S, PANIAGUA-DOMÍNGUEZ R, MININ I, et al. Refractive index less than two: photonic nanojets yesterday, today and tomorrow [J]. Optical Materials Express, 2017, 7 (6): 1820–1847.
- [23] 蔡小舒, 苏明旭, 沈建琪. 颗粒粒度测量技术及运用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010 (8): 33–39.

2020 年征订启事

光通信技术 月刊

邮发代号: 48-126

定 价: 16 元/册; 192 元/年

订 阅: 全国各地邮局