

SPR 技术用于吸收介质的折射率虚部检测

张颖颖

(南京晓庄学院物理与电子工程学院, 江苏 南京 211171)

摘要 该文数值模拟了表面等离子体共振(SPR)技术在吸收介质折射率虚部变化检测方面的应用。以菲涅耳多层膜反射理论为基础研究了强度调制、相位调制和角度调制三种检测方法。研究表明,角度调制方式拥有较高的检测分辨率(1×10^{-6} RIU, RIU 为折射率单位)和较宽的线性测量范围(大于 0.01 RIU),是一种较好的检测折射率虚部变化的方法。

关键词 传感器;表面等离子体共振;吸收介质;折射率虚部

中图分类号 O436 文献标识码 A doi: 10.3788/LOP50.102802

SPR Technology in Detecting the Imaginary Part of Refractive Index of Absorptive Medium

Zhang Yingying

(School of Physics and Electronic Engineering, Nanjing Xiaozhuang University, Nanjing, Jiangsu 211171, China)

Abstract In this paper, the surface plasmon resonance (SPR) technology for measuring the absorptive sample's imaginary part of the refractive index is studied via numerical simulations. By using the Fresnel equation, intensity, phase, and angle modulations are analyzed. The results show that, the angle interrogation has the highest resolution (1×10^{-6} RIU) and the widest linear measurement range. So the angular modulation is a good choice for measuring the absorptive sample's imaginary part of the refractive index.

Key words sensors; surface plasmon resonance; absorptive sample; imaginary part of the refractive index

OCIS codes 280.4788; 240.6680; 260.5740

1 引言

表面等离子体共振(SPR)技术可以测量与金属接触介质的微小折射率变化,它有很多独特的优点如:高灵敏度、无须纯化、免标记、实时和无损伤探测等^[1-2],基于 SPR 技术的 SPR 传感器在医疗诊断、生化和环境检测领域应用非常广泛^[3-10]。现有的 SPR 传感器常由 Kretschmann 结构激发 SPW,结合角度调制、强度调制和相位调制等方式进行检测。一般情况下,有关 SPR 传感器的分析都是针对被测样品是透明物质进行的,即样品没有吸收,且忽略样品折射率在可见光波段的色散,认为是一个常数^[11]。但是,样品总是有或多或少的吸收,而且吸收较大时样品有不可忽略的反常色散。因此,针对透明样品 SPR 传感分析的结果不能适用于吸收介质,需要做特殊分析。

对于吸收介质,其折射率为复数,既有实部,也有虚部。当 SPR 技术用于吸收介质传感时,SPR 对折射率虚部和实部变化的检测都应该被研究。在吸收介质折射率实部检测方面,作者之前曾进行了详细论述^[12]。在折射率虚部检测方面,也有多位科研工作者开展一系列相关工作,如 Iwata 等^[13]直接对折射率虚部的变化检测进行了分析,提出了基于椭圆偏振原理的检测方法,其检测方法可以归类为相位调制方法。Fujii 等^[14]基于吸收粒子浓度与样品折射率虚部成正比的关系,研究了离子和生化酶等吸收粒子浓度变化的强度调制方式检测,及 Na 离子浓度变化的角度调制方式和强度调制方式检测^[15]。

综上所述,相位、角度和强度三种调制方式都可以用于吸收介质折射率虚部变化检测。但是这三种检测

收稿日期: 2013-04-15; 收到修改稿日期: 2013-06-02; 网络出版日期: 2013-08-07

基金项目: 国家自然科学基金(11204139)

作者简介: 张颖颖(1980—),女,博士,讲师,主要从事表面等离子体共振技术方面的研究。E-mail: zzy_nj@163.com

方法在检测范围及检测分辨率上孰优孰劣,需要对这几种检测方法进行对比,找出最好的检测方式。本文就三种检测方式的原理、线性测量范围及检测分辨率等几方面系统地研究 SPR 技术在折射率虚部检测方面的应用。

2 数值计算模型

数值分析以 Kretschmann 结构为基础,如图 1 所示,由棱镜、金膜和样品三层构成。菲涅耳多层膜反射理论可以用来计算 p 光的反射率 R_p 及 p 光和 s 光的相位差 δ

$$\left\{ \begin{array}{l} r_j(\theta_0) = \frac{r_{j(0,1)} + r_{j(1,2)} \exp(i2\varphi)}{1 + r_{j(0,1)} r_{j(1,2)} \exp(i2\varphi)} \quad j = p, s \\ r_{p(k,k+1)} = \frac{n_{k+1} \cos \theta_k - n_k \cos \theta_{k+1}}{n_{k+1} \cos \theta_k + n_k \cos \theta_{k+1}} \quad (k = 0, 1) \\ r_{s(k,k+1)} = \frac{n_k \cos \theta_k - n_{k+1} \cos \theta_{k+1}}{n_k \cos \theta_k + n_{k+1} \cos \theta_{k+1}} \quad (k = 0, 1) \\ R_p = |r_p|^2 \\ \delta = \arg(r_p/r_s) \end{array} \right. \quad (1)$$

式中 $\theta_1 = \arcsin(n_0 \sin \theta_0 / n_1)$, $\theta_2 = \arcsin(n_0 \sin \theta_0 / n_2)$,

$\varphi = 2\pi d n_1 \cos \theta_1 / \lambda$, λ 为入射光波长(单位: nm), θ_0 为棱镜 / 金膜界面上的入射角, d 金膜厚度, $d = 50$ nm,

n_0 , n_1 和 n_2 分别为棱镜、金膜和样品的折射率, $n_0 = 1.5141$, n_1 数值由下式计算得到

$$n_1 = \sqrt{(30.116475 - 0.064537\lambda - 4.855654 \times 10^{-6}\lambda^2) + i(16.1994265 - 0.04248\lambda + 2.88509 \times 10^{-5}\lambda^2)}. \quad (2)$$

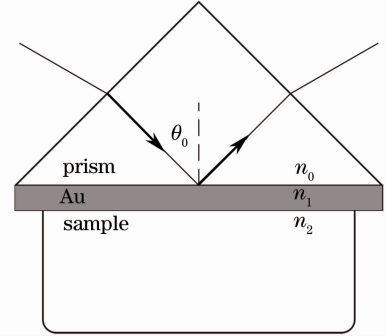


图 1 Kretschmann 结构示意图

Fig. 1 Schematic of the Kretschmann configuration

假设样品吸收是由于含有吸收离子,其介电常数 ϵ_s 满足 Lorentz 模型^[16],可以表示为

$$\epsilon_s(\omega) = \epsilon_s^\infty + \frac{A}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Delta\omega}, \quad (3)$$

式中 ϵ_s^∞ 为样品内非吸收粒子介质的介电常数(也可称为背景介电常数)、 ω_0 为吸收最大处角频率、 $\Delta\omega$ 为吸收峰半高全宽, A 为与样品内吸收体浓度成正比的参数。则吸收样品折射率

$$n_2 = n(\omega) + ik(\omega) = \sqrt{\epsilon_s(\omega)}. \quad (4)$$

当样品吸收较弱时, $n(\omega)$ 和 $k(\omega)$ 可以分别表示为

$$\left\{ \begin{array}{l} n(\omega) = \sqrt{\epsilon_s^\infty} + \frac{A(\omega_0^2 - \omega^2)}{2\sqrt{\epsilon_s^\infty}[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega\Delta\omega)^2]} \\ k(\omega) = \frac{A\omega\Delta\omega}{2\sqrt{\epsilon_s^\infty}[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega\Delta\omega)^2]} \end{array} \right. \quad (5)$$

对于参数 $A = 3.8373 \times 10^{28}$ rad²/s², $\omega_0 = 2.8999 \times 10^{15}$ rad/s ($\lambda_0 = 650$ nm)、 $\Delta\omega = 4.9009 \times 10^{14}$ rad/s (对应吸收峰半高全宽约 110 nm) 和 $\epsilon_s^\infty = 1.8225$ 时的 $n(\omega)$ 和 $k(\omega)$ 如图 2 所示。在吸收峰中心位置, 折射率虚部取最大值 k_{\max} , 在吸收峰半高处, 折射率实部分别出现最大值和最小值。该图和文献[17]中测得的几种标色 DNA 样品折射率曲线形状相似, 说明该模型是可靠的。由(5)式还可以得到:

1) 当 $\omega = \omega_0$ 时, $n(\omega_0) = \sqrt{\epsilon_s^\infty}$, 只和 ϵ_s^∞ 有关, 不随 A 大小改变。也就是说在吸收峰中心频率处, 无论吸收系数增大或减少, 折射率实部均不变。

2) 若 $\Delta\omega \ll \omega_0$, 参数 A 变化(由样品内吸收粒子浓度变化引起)使得 $k(\omega)$ 变化, 同时使得 $n(\omega)$ 变化(除

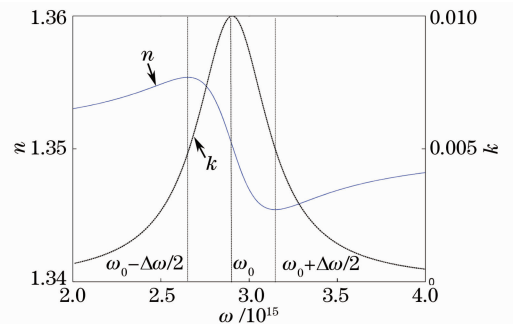


图 2 吸收介质折射率实部和虚部

Fig. 2 Real and imaginary parts of the absorptive sample's refractive index

$\omega = \omega_0$ 外),且在 $\omega = \omega_0 \pm \Delta\omega/2$ 处(吸收峰半高宽处),有

$$n_{\mp} = \sqrt{\epsilon_s^{\infty} \mp k} = \sqrt{\epsilon_s^{\infty} \mp k_{\max}/2}, \quad (6)$$

$$\Delta n = \Delta k = \Delta k_{\max}/2. \quad (7)$$

即在吸收峰半高对应频率处,折射率实部变化与虚部变化相同。

综上所述,在吸收介质折射率虚部变化时,有这样三个代表性的位置——吸收峰中心频率处($\omega = \omega_0$, 此处折射率实部不随虚部的改变而改变)和两个吸收峰半高对应频率处($\omega = \omega_0 \pm \Delta\omega/2$, 此处折射率实部随虚部的改变而改变,且两者改变量绝对值相同)。

3 模拟结果与讨论

图 3 和图 4 为三个代表性频率(波长)处不同折射率虚部介质样品的 SPR 反射率曲线和相位差曲线。在 $\omega = \omega_0$ ($\lambda = 650$ nm) 处,计算所取的样品折射率实部 n 为 1.33,虚部 k_{\max} 分别为 0、0.001、0.005 和 0.010;在 $\omega = \omega_0 + \Delta\omega/2$ ($\lambda = 600$ nm) 处,由于折射率实部随虚部 k_{\max} 增大而减小,计算所取的样品折射率分别为 $n_2 = 1.33$ 、 $n_2 = 1.33 - 0.001/2 + i0.001/2$ 、 $n_2 = 1.33 - 0.005/2 + i0.005/2$ 、 $n_2 = 1.33 - 0.010/2 + i0.010/2$;在 $\omega = \omega_0 - \Delta\omega/2$ ($\lambda = 710$ nm) 处,由于折射率实部随虚部 k_{\max} 增大而增大,计算所取的样品折射率分别为 $n_2 = 1.33$ 、 $n_2 = 1.33 + 0.001/2 + i0.001/2$ 、 $n_2 = 1.33 + 0.005/2 + i0.005/2$ 、 $n_2 = 1.33 + 0.010/2 + i0.010/2$ 。由图可见,在 $\omega = \omega_0$ ($\lambda = 650$ nm) 处,由于折射率实部不随虚部大小改变,共振位置也基本不变,但随着折射率虚部增大,反射率最小值增大,且相位差曲线在共振角附近跃变减小;在 $\omega = \omega_0 + \Delta\omega/2$ ($\lambda = 600$ nm) 处,随着折射率虚部增大,折射率实部减小,对应共振角左移;在 $\omega = \omega_0 - \Delta\omega/2$ ($\lambda = 710$ nm) 处,随着折射率虚部增大,折射率实部增大,对应共振角右移。基于上述规律,可以通过检测 $\omega = \omega_0$ 时共振角处反射率或某入射角处相位差变化检测折射率虚部变化,即强度调制或相位调制检测方式;或者通过检测 $\omega = \omega_0 \pm \Delta\omega/2$ 时共振角的变化检测折射率虚部变化,即角度调制检测方式,以下对三种检测方式作详细分析。

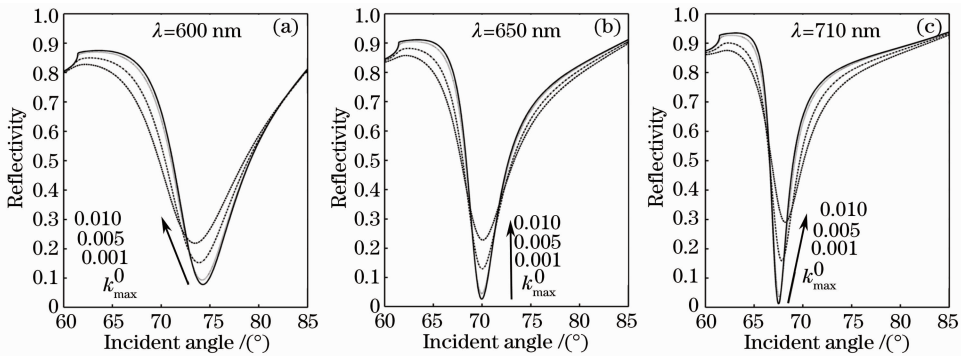


图 3 不同折射率虚部样品 SPR 反射率曲线

Fig. 3 SPR reflectivity curves of the samples with different imaginary parts of the refractive index

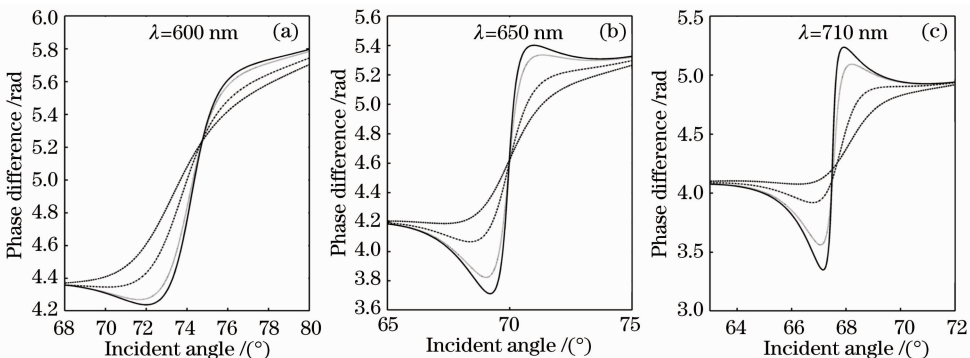


图 4 不同折射率虚部样品 SPR 相位差曲线

Fig. 4 SPR phase difference curves of the samples with different imaginary parts of the refractive index

3.1 强度调制方式检测样品折射率虚部变化

利用波长为 $2\pi c/\omega_0$ 的光源,将入射角固定在折射率实部所对应的共振角位置,检测反射率,当折射率虚部改变时,反射率也将改变,其对应关系如图 5 所示。由图可见,随着样品折射率虚部增大,反射率也线性增大,灵敏度 S 为 2034.7%/RIU(折射率单位),线性检测范围大于 0.010 RIU。

3.2 相位调制方式检测样品折射率虚部变化

仍采用波长为 $2\pi c/\omega_0$ 的光源,将入射角固定(一般在折射率实部所对应的共振角位置左侧,以获得较高灵敏度),检测相位差,当折射率虚部改变时,相位差也将改变,其对应关系如图 6 所示。由图可见,随着样品折射率虚部增大,相位差增大,但对应斜率随着折射率虚部增大而减小,在某一小段内可视为线性的。图 6 所示三段对应的灵敏度分别为 87.2、60.0 和 37.1 rad/RIU,线性检测范围约为 0.003 RIU。

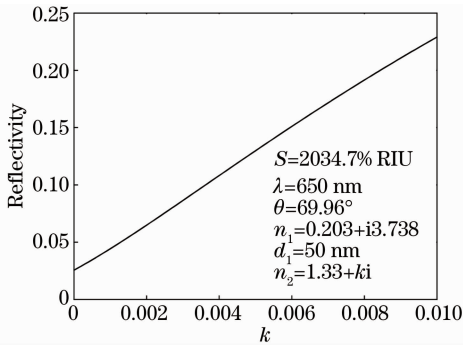


图 5 SPR 反射率随样品折射率虚部的变化曲线图
Fig. 5 Dependence of reflectivity on the imaginary part of the refractive index

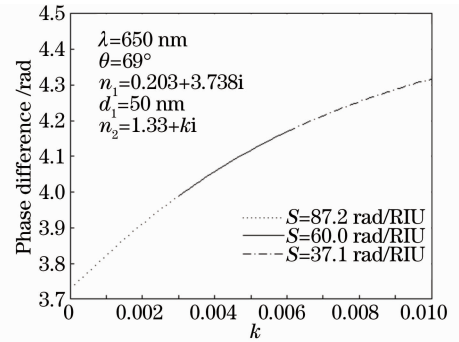


图 6 SPR 相位差随样品折射率虚部的变化曲线图
Fig. 6 dependence of phase difference on the imaginary part of the refractive index

3.3 角度调制方式检测样品折射率虚部变化

在 $\omega = \omega_0 \pm \Delta\omega/2$ 处,折射率虚部的变化引起折射率实部相同量的变化,由此当折射率虚部改变时,共振角也将改变,对应关系如图 7 所示。由于该位置折射率虚部的变化量为 $\omega = \omega_0$ 处的一半,为了与上述两种方式在相同条件下比较,取 $\omega = \omega_0$ 处的折射率虚部值(即 k_{\max}) 为横坐标。在 $\omega = \omega_0 + \Delta\omega/2$ ($\lambda = 600$ nm) 处,随着折射率虚部增大,共振角呈线性减小,灵敏度为 $-80.6^\circ/\text{RIU}$; 在 $\omega = \omega_0 - \Delta\omega/2$ ($\lambda = 710$ nm) 处,随着折射率虚部增大,共振角呈线性增大趋势,灵敏度为 $61.6^\circ/\text{RIU}$,两处的线性检测范围均大于 0.010 RIU。可见,对比 $\omega = \omega_0 + \Delta\omega/2$ 和 $\omega = \omega_0 - \Delta\omega/2$ 两检测频率,前者的灵敏度更高,但是前者对应的 SPR 吸收峰较后者宽(图 3),抗噪声能力劣于后者。

3.4 几种调制方式比较

表 1 几种调制方式检测分辨率比较

Table 1 Comparison of resolution for different modulations

Modulation	σ_i	S_i	σ_k	Linear measurement range
Intensity	0.1%	2034.7% /RIU	5×10^{-5} RIU	>0.01 RIU
Phase	2×10^{-4} rad	60.0 rad/RIU	3×10^{-6} RIU	0.003 RIU
Angular	$1 \times 10^{-4}^\circ$	$-80.6^\circ/\text{RIU}$	1×10^{-6} RIU	>0.01 RIU

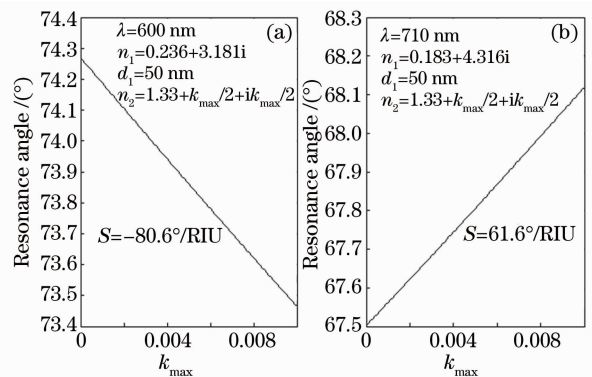


图 7 SPR 共振角随样品折射率虚部的变化曲线图
Fig. 7 dependence of resonance angle on the real part of the refractive index

为了对比三种调制方式的优劣,需要以统一的标准——检测分辨率来衡量。检测分辨率可定义为

$$\sigma_k = \sigma_i / |S_i| \quad (i = 1, 2, 3), \quad (8)$$

式中 σ_i 表示各调制方式输出量(即共振角度、反射率和相位差)的测量分辨率, $|S_i|$ 为各调制方式测量灵敏

度的绝对值。根据查阅文献[1,13]掌握的各输出量的测量分辨率及模拟得到的灵敏度计算了折射率虚部变化的检测分辨率,结果如表1所列。由计算结果可以看出,角度调制方式检测分辨率最高,可达 1×10^{-6} RIU,相位调制方式次之,强度调制方式最差。

4 结 论

本文数值模拟了 SPR 技术在吸收介质折射率虚部变化检测方面的应用,以 Lorentz 模型为基础讨论了吸收介质样品折射率虚部变化的规律,并分别模拟了三种检测方法强度调制、相位调制和角度调制的灵敏度、线性测量范围和检测分辨率,发现角度调制方法不仅有较高的检测分辨率还有较宽的线性测量范围,是一种较好的检测方式。该研究结果对于 SPR 技术在吸收介质检测方面的应用有重要的指导作用。

参 考 文 献

- 1 J Homola, S Yee, G Gauglitz. Surface plasmon resonance sensors; review[J]. Sens Actuators B, 1999, 54(1): 3-15.
- 2 Liu Guohua, Chang Lu, Zhang Wei, *et al.*. Research and application of SPR sensor technique[J]. Instrument Technique and Sensor, 2005, 35(11): 1-5.
刘国华,常露,张维,等. SPR 传感技术的发展与应用[J]. 仪表技术与传感器, 2005, 35(11): 1-5.
- 3 Yu Xinglong, Liu Junfeng, Ding Xiang. Data analysis of surface plasmon resonance biosensor based on phase detection[J]. Life Science Instruments, 2005, 3(3): 20-24.
余兴龙,刘俊峰,定翔. 基于 SPR 相位检测的蛋白质芯片信号获取与处理研究[J]. 生命科学仪器, 2005, 3(3): 20-24.
- 4 Zhao Jie, Wang Jingtian, Han Jinghong. An SPR-based determination system for biochemical quantities[J]. Instrument Technique and Sensor, 1996, 26(3): 36-39.
赵杰,王景田,韩泾鸿. SPR 生物化学量检测系统[J]. 仪表技术与传感器, 1996, 26(3): 36-39.
- 5 Wu Pinghui, Gu Juguan, Liu Bin, *et al.*. Experimental research on wavelength modulation surface plasmon resonance sensor[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2012, 49(2): 022501.
吴平辉,顾菊观,刘彬,等. 波长检测型表面等离子体共振传感器的实验研究[J]. 激光与光电子学进展, 2012, 49(2): 022501.
- 6 Zhang Mei, Dai Jixiang, Yang Minghong, *et al.*. Fiber-optic surface plasmon resonance hydrogen sensor based on palladium coating[J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(12): 1205005.
张美,代吉祥,杨明红,等. 基于表面等离子体共振的钯膜氢气传感器[J]. 中国激光, 2011, 38(12): 1205005.
- 7 Shuai Binbin, Xia Li, Zhang Yating, *et al.*. Principle and study progress of surface plasmon resonance sensors based on gratings[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2011, 48(10): 100502.
帅彬彬,夏历,张雅婷,等. 基于光栅的表面等离子体共振传感器的原理及进展[J]. 激光与光电子学进展, 2011, 48(10): 100502.
- 8 Chen Qianghua, Luo Huifu, Wang Sumei, *et al.*. Measurement of air refractive index based on surface plasmon resonance and phase detection by dual-frequency laser interferometry[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(1): 0108001.
陈强华,罗会甫,王素梅,等. 基于表面等离子体共振和双频激光干涉相位测量的空气折射率测量[J]. 中国激光, 2013, 40(1): 0108001.
- 9 Sun Boshu, Huang Zihao, Wang Xiaoping, *et al.*. Intensity-modulated surface plasmon resonance array sensor based on polarization control [J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(3): 0312003.
孙博书,黄子昊,王晓萍,等. 偏振控制光强调制型点阵 SPR 传感器研究[J]. 光学学报, 2011, 31(3): 0312003.
- 10 Chen Qianghua, Luo Huifu, Wang Sumei, *et al.*. Gas refractive index measurement system based on a surface plasmon resonance sensor with self-adaptive structure for angle shift and phase detection[J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(12): 1212003.
陈强华,罗会甫,王素梅,等. 基于相位测量的角漂移自适应结构表面等离子体共振气体折射率测量系统[J]. 光学学报, 2012, 32(12): 1212003.
- 11 J Homola, S Yee. Surface plasmon resonance sensor based on diffraction gratings and prism couplers; sensitivity comparison[J]. Sens. Actuators B, 1999, 54(1): 16-24.
- 12 Y Zhang. Study of an absorption-based surface plasmon resonance sensor in detecting the real part of refractive index[J]. Opt Engineering, 2013, 52(1): 014405.
- 13 T Iwata, S Maeda. Simulation of an absorption-based surface-plasmon resonance sensor by means of ellipsometry[J]. Appl Opt, 2007, 46(9): 1575-1582.
- 14 E Fujii, T Koike, K Nakamura, *et al.*. Application of an absorptive-based surface plasmon resonance principle to the development of SPR ammonium ion and enzyme sensors[J]. Anal Chem, 2002, 74(23): 6106-6110.
- 15 K Kurihara, K Nakamura, E Hirayama, *et al.*. An absorption-based surface plasmon resonance sensor applied to sodium

- ion sensing based on an ion-selective optode membrane[J]. *Anal Chem*, 2002, 74(24): 6323–6333.
- 16 K Kurihara, K Suzuki. Theoretical understanding of an absorption-based surface plasmon resonance sensor based on kretschmann's theory[J]. *Anal Chem*, 2002, 74(3): 696–701.
- 17 M Nakkach, P Lecaruyer, F Bardin, *et al.*. Absorption and related optical dispersion effects on the spectral response of a surface plasmon resonance sensor[J]. *Appl Opt*, 2008, 47(33): 6177–6182.