

第七章 最佳測量靈敏度條件的探討

7.1 前言

光學的表面電漿共振(SPR)已經被廣泛的應用在生物科技和化學等的偵測上[1~8]，如生物體的蛋白質(protein)-蛋白質(protein)、抗原(antigen)-抗體(antibody)之特性探討或是化學中的物質特性、成份解析和反應進行程度等之偵測。在這些應用中大多以測量在表面電漿共振發生時，p-偏光反射率會因待測物些微折射率的變化而有所改變[9]。由於其測量均與光強度有關，因此容易受到光源的穩定度、環境散射光、接收器和放大器電路干擾的影響，使得靈敏度降低。另外，在表面電漿共振現象發生時，反射 p-偏光的相位也會有急劇的變化[10]，假若以外差干涉術來測其相位變化的話，則可以改善測量光強度的缺點，同時會有架構簡單、可即時量測等優點。



不管是使用測量強度的變化或相位的變化，其主要目的就是在於待測物質有微小的折射率變化時，必須要很靈敏且能準確性的測出。在常用的表面電漿共振裝置中，都是鍍上穩定性較佳的金薄膜，所以在這測量中，可變的參數有入射角、金薄膜厚度和待測量(待測量可能是光強度或是相位差)，這些測量的條件必須在最佳條件下，其靈敏度才會高，且才能得知待測物的變化情形；曾經有論文討論測量p-偏光的反射率在液體折射率變化為 0.004 時，最佳測量的條件在入射角大約為 83°附近且金薄膜厚度約在 50nm時會有最大的相對反射率差值，同時折射率變化靈敏度大於為 10^{-5} [11]。因此本章中，我們將明確地推導出偏振光經由表面電漿共振裝置反射後所產生的相位差之公式，同時藉由這些推導的公式去計算在待測物折射率作微小變化時，其偵測相位差的最佳條件，同時利用最佳的條件也計算出它們的折射率變化靈敏度。最後再將計算所得的結果和在測量p-偏光反

射率方法的結果作比較，進而探討出表面電漿共振裝置在測量待測物有微小折射率變化時的最佳靈敏度條件。

7.2 原理

(a) 在 Kretschmann 組態下所產生的反射光之相位差：

當一線性偏振光以 θ 入射至Kretschmann組態結構的裝置時[12]，其結構如Fig. 7.1 所示。此裝置的結構是由半球形稜鏡在底面上鍍上厚度為 d_2 的金屬膜，而第三層則是待測物，稜鏡、金屬膜和待測物的折射率分別表示為 n_1 、 $n_2=n+ik$ 和 n_3 。則經由裝置反射回來的光，p-偏光和s-偏光之間的相位差 ϕ 可以表示為[13]:

$$\phi = \phi_p - \phi_s, \quad (7.1)$$

其中的 ϕ_p 和 ϕ_s 是p-偏光和s-偏光所形成的相位。而 ϕ_p 和 ϕ_s 可以表示為:

$$\phi_i = \tan^{-1} \left[\frac{i_1 \cdot \sin \phi_{i1} \cdot (1 - i_2^2 \cdot e^{-4bd_2}) + i_2 \cdot e^{-2bd_2} \cdot \sin(\phi_{i2} + 2ad_2) \cdot (1 - i_1^2)}{i_1 \cdot \cos \phi_{i1} \cdot (1 + i_2^2 \cdot e^{-4bd_2}) + i_2 \cdot e^{-2bd_2} \cdot \cos(\phi_{i2} + 2ad_2) \cdot (1 + i_1^2)} \right], \quad i = p, s, \quad (7.2)$$

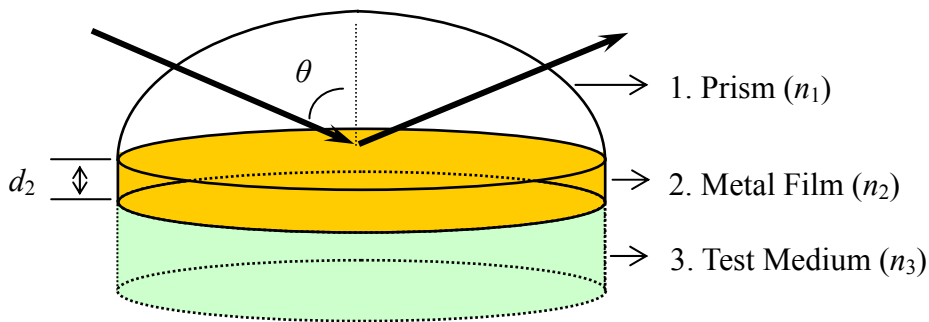


Fig. 7.1 Kretschmann 組態裝置。

式中

$$p_1 = \frac{\sqrt{[(n^2 + k^2)^2 A^2 - n_1^4 (a^2 + b^2)]^2 + 4n_1^4 A^2 C^2}}{[(n^2 - k^2)A + n_1^2 a]^2 + (2Ank + n_1^2 b)^2}, \quad (7.3a)$$

$$p_2 = \frac{\sqrt{[n_3^4 (a^2 + b^2) - (n^2 + k^2)^2 B^2]^2 + 4n_3^4 B^2 C^2}}{[(n^2 - k^2)B + n_3^2 a]^2 + (2Bnk + n_3^2 b)^2}, \quad (7.3b)$$

$$\phi_{p1} = \tan^{-1} \left[\frac{2n_1^2 AC}{(n^2 + k^2)^2 A^2 - n_1^4 (a^2 + b^2)} \right], \quad (7.3c)$$

$$\phi_{p2} = \tan^{-1} \left[\frac{-2n_3^2 BC}{n_3^4 (a^2 + b^2) - (n^2 + k^2)^2 B^2} \right], \quad (7.3d)$$

$$s_1 = \frac{\sqrt{(A^2 - a^2 - b^2)^2 + 4A^2 b^2}}{(A + a)^2 + b^2}, \quad (7.3e)$$

$$s_2 = \frac{\sqrt{(a^2 + b^2 - B^2)^2 + 4B^2 b^2}}{(B + a)^2 + b^2}, \quad (7.3f)$$

$$\phi_{s1} = \tan^{-1} \left[\frac{-2Ab}{A^2 - a^2 - b^2} \right], \quad (7.3g)$$

$$\phi_{s2} = \tan^{-1} \left[\frac{2Bb}{a^2 + b^2 - B^2} \right], \quad (7.3h)$$

$$A = k_0 (n_1^2 - n_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}, \quad (7.3i)$$

$$B = k_0(n_3^2 - n_1^2 \cdot \sin^2 \theta)^{1/2}, \quad (7.3j)$$

$$C = 2an k - b(n^2 - k^2), \quad (7.3k)$$

$$a = \text{Re}[k_0 n_2 \cdot \cos(\sin^{-1}(\frac{n_1}{n_2} \cdot \sin \theta))], \quad (7.3l)$$

和

$$b = \text{Im}[k_0 n_2 \cdot \cos(\sin^{-1}(\frac{n_1}{n_2} \cdot \sin \theta))], \quad (7.3m)$$

式中 k_0 為真空中的波向量。由(7.1)式~(7.3)式可看出，在金屬膜的折射率為已知的條件下，相位差為金屬膜厚度 d_2 、入射角 θ 及待測物折射率 n_3 的函數。



(b) 最佳條件探討：

當待測物之折射率有些微變化時，由(7.1)式得相位差變化 $\Delta\phi$ 可表示為：

$$\frac{\Delta\phi}{\Delta n_3} = \frac{\Delta\phi_p}{\Delta n_3} - \frac{\Delta\phi_s}{\Delta n_3}. \quad (7.4)$$

在實用上，要使測量的靈敏度愈大，在(7.4)式中即需要找出 $\frac{\Delta\phi}{\Delta n_3}$ 為最大值的條件，但由於 ϕ_p 及 ϕ_s 都相當的複雜，無法使用一般微分的方法來求；僅能以數值分析的方法來解，此亦即將已知待測物的折射率可能變化範圍，同時將 d_2 及 θ 值每隔一固定小間隔之值代入(7.1)~(7.4)式中，再利用Matlab數學運算軟體的計算，反複計算後便可以計算出相對相位差 $\Delta\phi$ 的最大值；在此最大的相對相位差 $\Delta\phi$ 值之

下，此時所對應的入射角 θ 和金薄膜厚度 d_2 之值，即為偵測相位差變化時的最佳條件。

此外，為了探討待測物的折射率變化靈敏度，其可將 Δn_{err} 表示為[14]:

$$|\Delta n_{err}| = \left| \frac{\Delta \phi_{err}}{\Delta \phi / \Delta n_3} \right|, \quad (7.5)$$

其中 $\Delta \phi_{err}$ 為相位計的誤差量。將最佳條件值代入(7.5)式中，即可以計算出待測物的最佳折射率變化靈敏度。

7.3 數值計算與結果



為了驗證本方法的有效性，我們以本實驗室的數據 $\lambda=632.8\text{nm}$ 、 $n_1=1.5151$ 、 $n_2=0.13+i3.16$ 及 $\Delta \phi_{err}=0.03^\circ$ [15]來推導二個已見於文獻[11,16]中的例子，第一例為測量液體折射率變化，範圍為1.330至1.334，第二例為測量生物體折射率變化，範圍為1.337至1.3385。計算的結果如Fig. 7.2和Fig. 7.3所示；Fig. 7.2和Fig. 7.3為三維的立體圖，其分別表示在測量液體折射率變化和生物體折射率變化下，相對相位差 $\Delta \phi$ 和金薄膜厚度 d_2 與入射角 θ 之關係；在此為了方便於解讀，我們將Fig. 7.2和Fig. 7.3的結果在最大峰值處附近放大並製作成二維的圖，其結果如Fig. 7.4和Fig. 7.5所示。由Fig. 7.4和7.5可以看出，當液體的折射率變化為1.330至1.334時，測量相位差的最佳條件在 $d_2=52\text{nm}$ 、 $\theta=74.5^\circ$ ，最大相對相位差 $\Delta \phi$ 值為 173.07° ；同時此折射率變化之最佳靈敏度為 6.93×10^{-7} 。而生物體的折射率變化為1.337至1.3385時，測量相位差的最佳條件在 $d_2=52\text{nm}$ 、 $\theta=75.7^\circ$ ，最大相對相位差 $\Delta \phi$ 值為 154.8° ；同時此折射率變化之最佳靈敏度為 2.91×10^{-7} 。

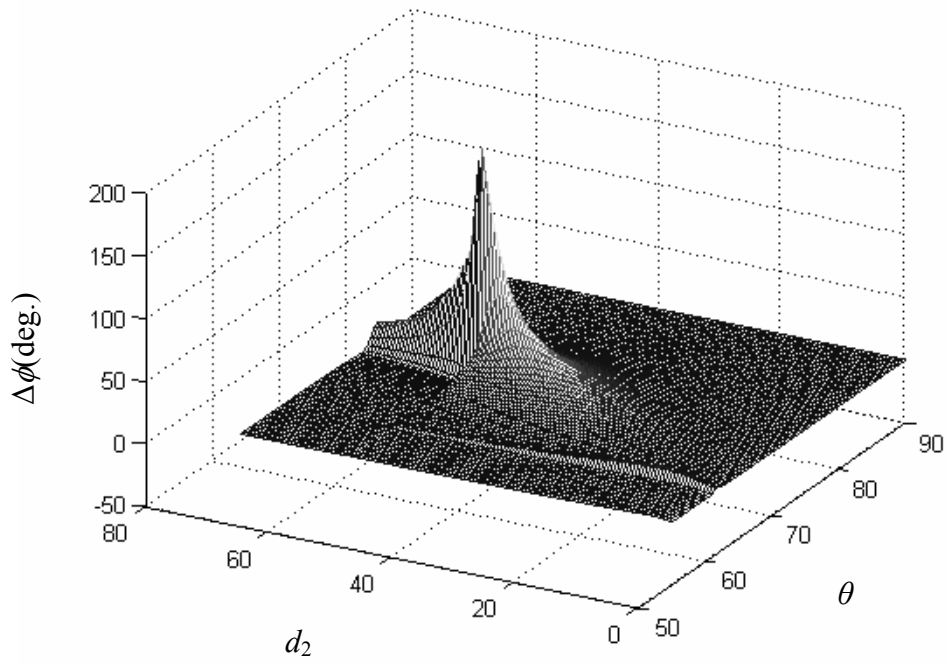


Fig. 7.2 液體折射率變化的相對相位差 $\Delta\phi$ 和金薄膜厚度 d_2 與入射角 θ 之關係圖。

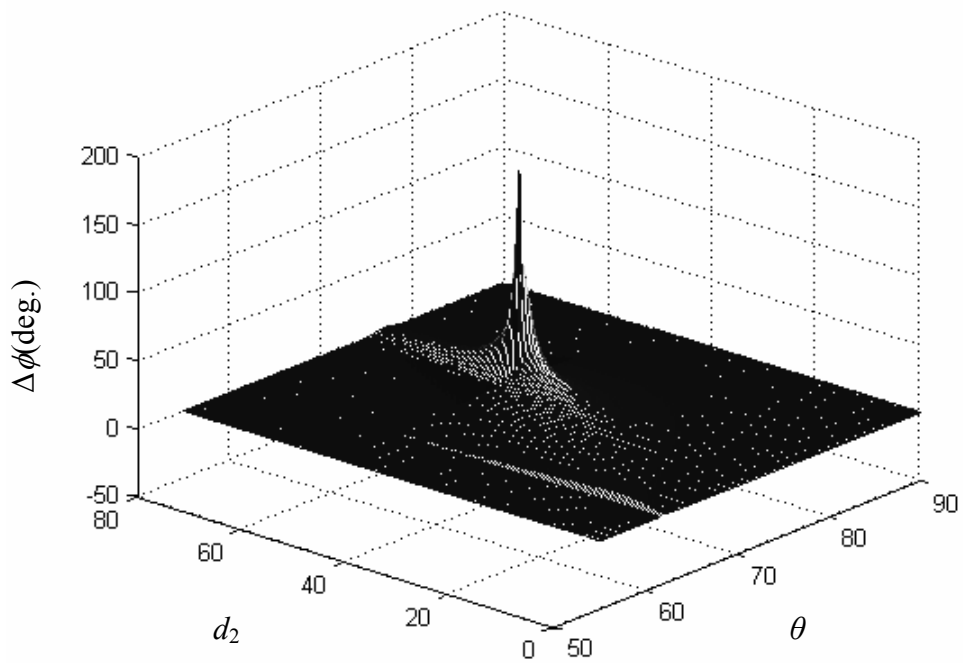


Fig. 7.3 生物體折射率變化的相對相位差 $\Delta\phi$ 和金薄膜厚度 d_2 與入射角 θ 之關係圖。

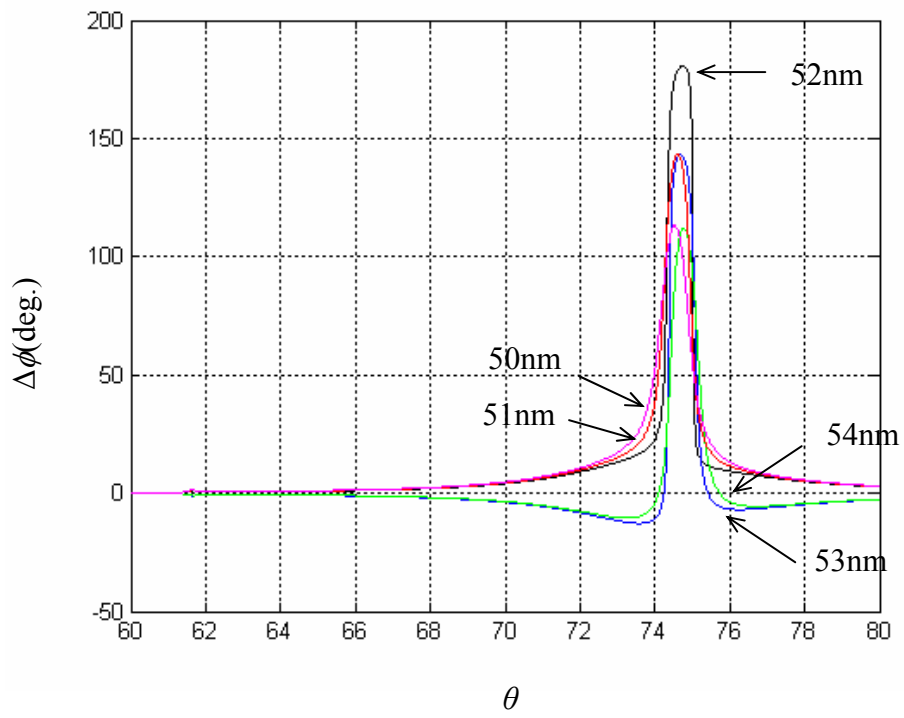


Fig. 7.4 液體折射率變化的二維關係圖。

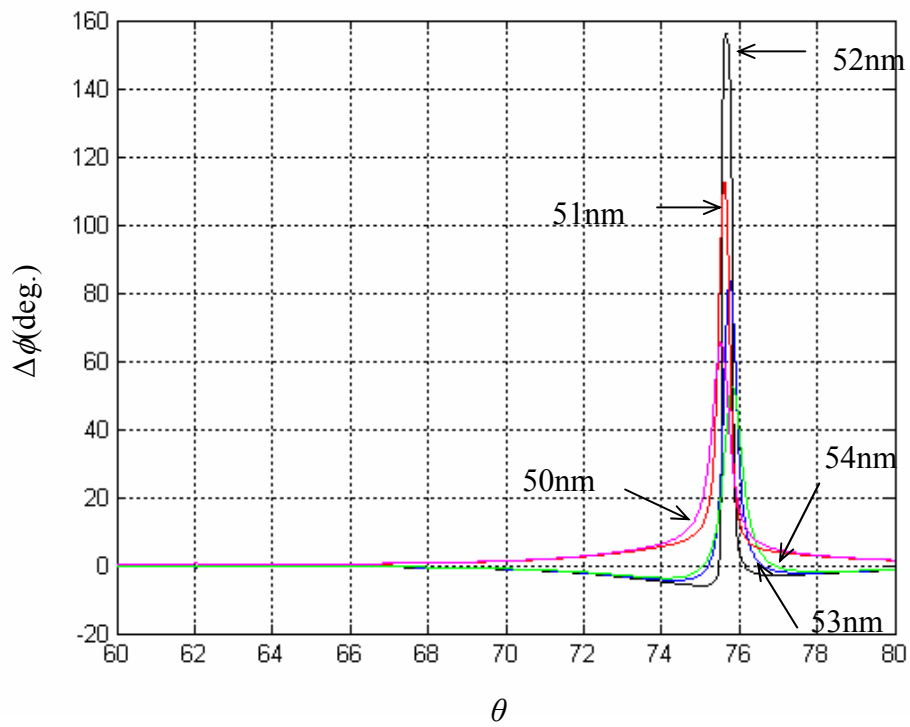


Fig. 7.5 生物體折射率變化的二維關係圖。

7.4 討論

在Fig. 7.2和Fig. 7.3上可以看到 θ 在 61° - 63° 附近有些微凸起的部分，這也就是在全反射角處所引起的相對相位差 $\Delta\phi$ 之變化。我們將Fig. 7.2和Fig. 7.3在 θ 為 61° - 63° 附近作局部的放大，結果如Fig. 7.6和Fig. 7.7所示。由Fig. 7.6和Fig. 7.7可以得到，在液體和生物體的折射率有變化時，其在全反射角下測量相位差變化的最佳條件分別為 $d_2=10\text{nm}$ 、 $\theta=61.7^\circ$ 和 $d_2=9\text{nm}$ 、 $\theta=62^\circ$ ，而相對相位差 $\Delta\phi$ 值為 14.17° 和 6.47° ；同時計算它們的折射率變化靈敏度為 8.46×10^{-6} 和 6.69×10^{-6} 。將在全反射角和表面電漿共振角下，計算所得的結果彙整成一張表，結果如Table 7.1所示，Table 7.1的最右欄為測量光強度的最佳條件結果[11]。由Table 7.1所列的結果可以看到，在測量相位差變化下，其在全反射角下的折射率變化靈敏度比在表面電漿共振角下來得差，但在測量光強度的變化下，卻是在全反射角下的折射率變化靈敏度比在表面電漿共振角下來得好。由於在表面電漿共振角測量相位差的折射率變化靈敏度比在測量光強度的全反射角下和表面電漿共振角下還要高出許多，因此選擇在表面電漿共振角下，測量相位差的變化，將可以提供一個非常高靈敏的測量裝置。

此外，由於鍍有較薄金屬膜的裝置在全反射角下的折射率變化靈敏度具有相當不錯的結果；因此，我們可以利用鍍有較薄金屬膜的稜鏡在多次的全反射之下，如Fig. 7.8所示，用以提高折射率變化的靈敏度，這樣裝置會有幾個優點，例如：干涉信號對比度不會太差、且折射率變化靈敏度將可以比擬表面電漿共振裝置在測量相位差時的結果，同時也可以避免因表面電漿共振裝置的共振角過大而使得光路較難校準。

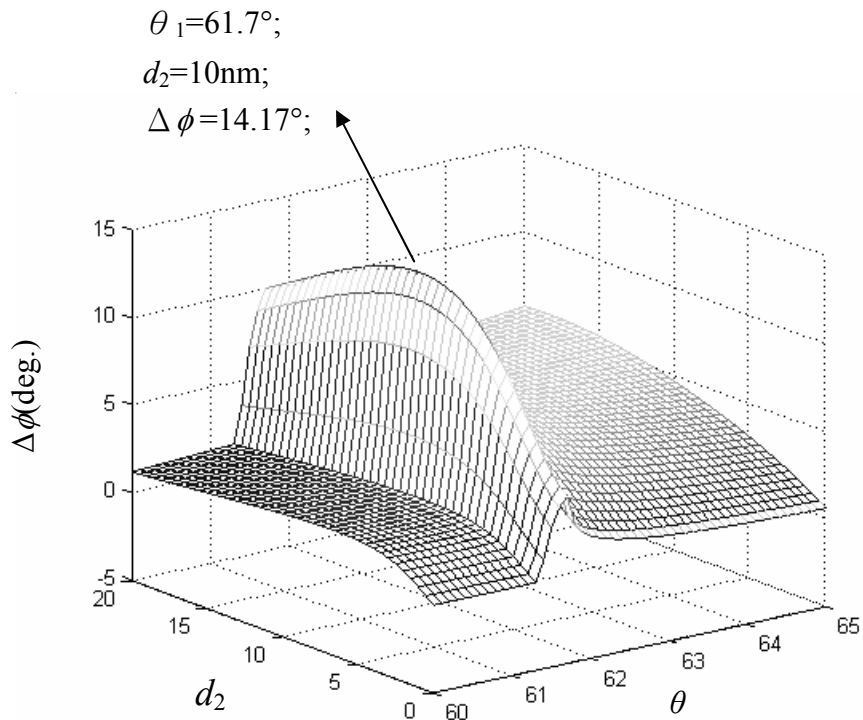


Fig. 7.6 液體折射率變化在全反射角附近之相對相位差 $\Delta\phi$ 和金薄膜厚度 d_2 與入射角 θ 之關係圖。

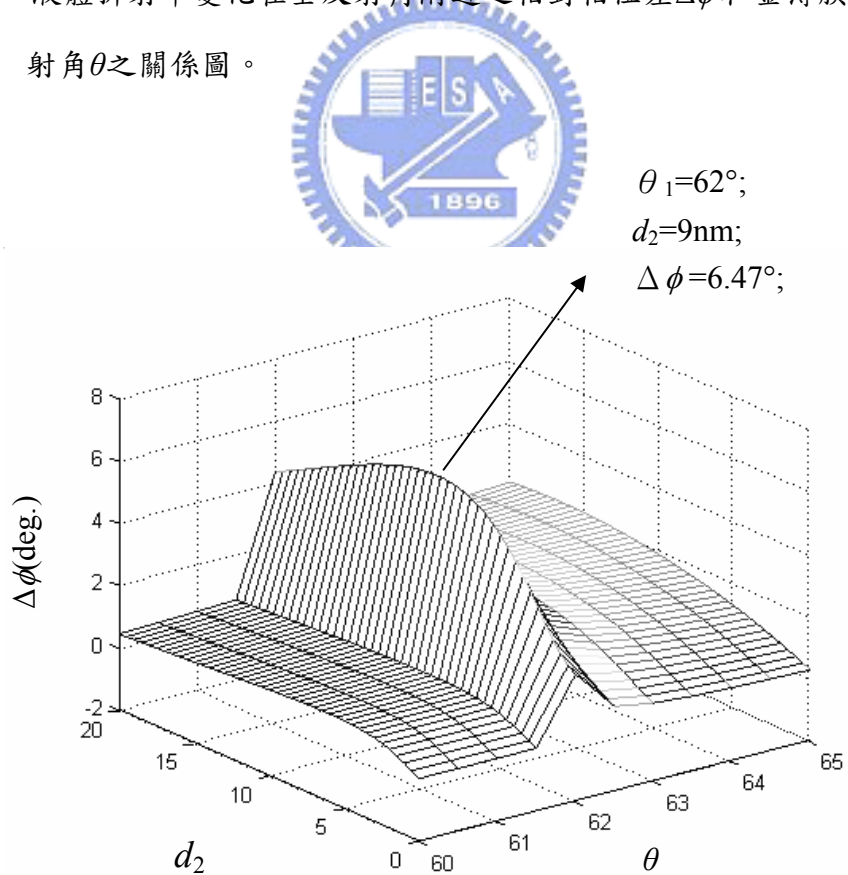


Fig. 7.7 生物體折射率變化在全反射角附近之相對相位差 $\Delta\phi$ 和金薄膜厚度 d_2 與入射角 θ 之關係圖。

Table 7.1 最佳條件之計算結果。

	液體折射率變化 ($n_3=1.330\sim1.334$)		生物體折射率變化 ($n_3=1.337\sim1.3385$)		液體折射率變化 ($n_3=1.330\sim1.334$)	
	測量相位差的 最佳條件		測量相位差的 最佳條件		測量光強度的 最佳條件	
	at SPR angle	at TIR angle	at SPR angle	at TIR angle	at SPR angle	at TIR angle
$\theta(^{\circ})$	74.5	61.7	75.7	62	~ 83	65.9
$d_2(\text{nm})$	52	10	52	9	50	10
$\Delta\phi(^{\circ})$	173.07	14.17	154.8	6.47	\times	\times
ΔR_{TM}	\times	\times	\times	\times	~ 0.35	~ 0.2
Δn_{crit}	6.93×10^{-7}	8.46×10^{-6}	2.91×10^{-7}	6.69×10^{-6}	$> 10^{-5}$	$\sim 10^{-5}$

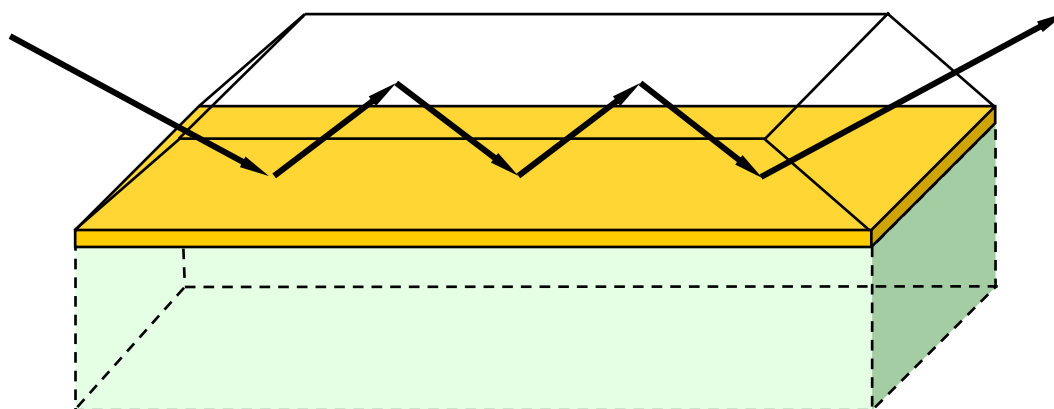


Fig. 7.8 多次全反射的 Kretschmann-Reather 組態裝置。

7.5 小結

本章導出了經 SPR 金屬膜反射光之 p-偏光與 s-偏光間相位差的方程式；而由此式子可以看出相位差為金屬膜厚度、入射角與待測物折射率的函數。因此利用此關係式推導出當待測物有微小折射率變化時，最大相對相位差發生的最佳條件，即為最適當的金屬膜厚度與最佳的入射角。在最後也舉出二個已知測量例子作為比較，證明本研究最佳條件的效果。



参考文献

1. K. Matsubara, S. Kawata, and S. Minami, "Optical chemical sensor based on surface plasmon measurement," *Appl. Opt.* **27**, 1160-1163 (1988).
2. A. A. Kruchinin, Y. G. Vlasov, "Surface plasmon resonance monitoring by means of polarization state measurement in reflected light as the basis of a DNA-probe biosensor," *Sensors and Actuators B* **30**, 77-80 (1996).
3. P. I. Nikitin, A. A. Beloglaziv, V. E. Kochergin, M. V. Valeiko, and T. I. Ksenevich, "Surface plasmon resonance interferometry for biological and chemical sensing," *Sensors and Actuators B* **54**, 43-50 (1999).
4. P. I. Nikitin, A. N. Grigorenko, A. A. Beloglaziv, M. V. Valeiko, A. I. Savchuk, O.A. Savchuk, G. Steiner, C. Kühn, A. Huebner, and R. Salzer, "Surface plasmon resonance interferometry for micro-array biosensing," *Sensors and Actuators B* **85**, 189-193 (1999).
5. N. A. Janunts, S. A. Markarian, and K. V. Nerkararyan, "A chemo-optical sensor based on coupling of surface plasmon modes," *Sensors and Actuators B* **89**, 206-209 (2001).
6. Y. Xinglong, W. Dingxin, and Y. Zibo, "Simulation and analysis of surface plasmon resonance biosensor based on phase detection," *Sensors and Actuators B* **91**, 285-290 (2003).
7. C. C. Jung, S. B. Saban, S. S. Yee, and R. B. Darling, "Chemical electrode surface plasmon resonance sensor," *Sensors and Actuators B* **32**, 143-147 (1996).
8. X. M. Zhu, P. H. Lin, and L. B. Sorensen, "Surface treatments for surface plasmon resonance biosensors," *Sensors and Actuators B* **84**, 106-112 (2002).

9. Y. C. Cheng, W. K. Su, and J. H. Liou, "Application of a liquid sensor based on surface plasma wave excitation to distinguish methyl alcohol from ethyl alcohol," *Opt. Eng.* **39**, 311-314 (2000).
10. J. Gau, Z. Zhu, and W. Deng, "Small-angle measurement based on surface plasmon resonance and the use of magneto-optical modulation," *Appl. Opt.* **38**, 6550-6555 (1999).
11. K. J. Kasunic, "Comparison of Kretschmann-Raether angular regimes for measuring changes in bulk refractive index," *Appl. Opt.* **39**, 61-64 (2000).
12. E. Kretschmann, "The determination of the optical constants of metals by excitation of surface plasmons," *Z. Phys.* **241**, 313-324 (1971).
13. K. H. Chen, C. C. Hsu, and D. C. Su, "Measurement of wavelength shift by using surface plasmon resonance heterodyne interferometry," *Opt. Commun.* **209**, 167-171 (2002).
14. S. Shen, T. Liu, and J. Guo, "Optical phase-shift detection of surface plasmon resonance," *Appl. Opt.* **37**, 1747-1751 (1998).
15. M. H. Chiu, J. Y. Lee, and D. C. Su, "Complex refractive-index measurement based on Fresnel's equation and the uses of heterodyne interferometry," *Appl. Opt.* **38**, 4047-4052 (1999).
16. J. L. Elkind, D. I. Stimpson, A. A. Strong, D. U. Bartholomew, and J. L. Melendez, "Integrated analytical sensors: the use of the TISPR-1 as a biosensor," *Sensors and Actuators B* **54**, 182-190 (1999).