

基于表面等离子激元共振 (SPR) 测量液体折射率

表面等离子激元(surface plasmon polaritons, SPPs)是存在于金属与电介质界面的一种局域电磁波模式,自 1998 年 Ebbesen 等人发现金属纳米孔阵列的透射增强效应后,对 SPPs 的基础和应用研究,特别是在纳米光学领域的研究再次成为研究热点,并逐渐形成一门学科——Plasmonics。由于表面等离子激元共振(surface plasmon resonance, SPR)的激发条件对金属表面电介质折射率的变化非常敏感,因此 SPR 已成为一种高精度测量气体、液体折射率的方法。本实验基于光强型 SPR 原理测量液体折射率。

【实验目的】

1. 了解 SPPs 和 SPR 的原理;
2. 了解全反射时的倏逝波概念;
3. 掌握 SPPs 的光学激发方法,和 SPR 共振的宏观表现;
4. 掌握光强型 SPR 测量液体折射率的方法;
5. 进一步熟悉和了解分光计的调节和使用。

【实验原理】

SPPs 是在两种介电常数符号相反的介质(如光波段的金属与电介质,其介电常数分别小于和大于零)分界面上的电荷密度波动而产生沿界面传播的一种横磁波(Transverse Magnetic mode, TM 模式,如图 1 所示, SPPs 沿 z 方向传播,其磁场分量 H 平行于 y 轴)。SPPs 局限于界面,在界面法向上振幅呈指数衰减,有突破光传播衍射极限的能力,被誉为最有希望的纳米集成光波导的信息载体。有些文献中也把它称为表面等离子体子(Surface Plasmon, SP)或表面等离子体波(Surface Plasmon Wave, SPW)。

在半无限空间结构模型中, SPPs 的色散方程为:

$$k_{spp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}} = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}} > k_0 \sqrt{\epsilon_d} \quad (1)$$

式中 k_{spp} 是 SPPs 的传播波矢, c 为真空中光速, ω 和 k_0 分别为入射光的圆频率和在真空中传播的波矢, ϵ_m 和 ϵ_d 分别为金属和电介质的介电常数。金属的介电常数为复数,且在光波段有 $\text{Re}(\epsilon_m) < 0$, 当金属介电常数用 Drude 模型 $\epsilon_m = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$ (该式忽略了损耗, 其中 ω_p 是金属的体等离子共振圆频率)表达时,可得如图 2 所示 SPPs 色散曲线(图中 k_p 为 ω_p 的

相应真空中波矢)。从图 2 中可知, 同一频率的 SPPs 的波矢大于其在介质和真空中的传播波矢, 因此一般情况下利用光波(电磁波)不能直接激发无限大光滑金属表面上的 SPPs。目前要激发 SPPs, 可采用棱镜耦合、光栅耦合或近场激发等方法。

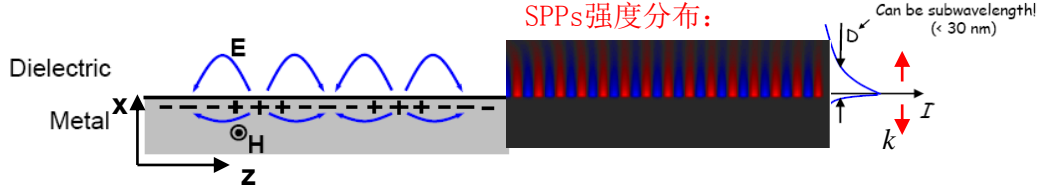


图 1 SPPs 振荡和传播示意图

当入射光波(电磁波)与 SPPs 之间满足能量与动量匹配条件(即两者的频率和波矢均相等), 入射光波的能量将会大量的耦合到 SPPs, 并激发表面电子的集体振荡, 该现象称为 SPR。由于 SPR 激发条件对金属表面电介质折射率的变化非常敏感, 因此 SPR 已成为一种高精度测量气体、液体折射率的方法。目前, 基于光强探测型的 SPR 技术已经广泛应用于化学和生物方面的测量, 测量折射率基本原理如下:

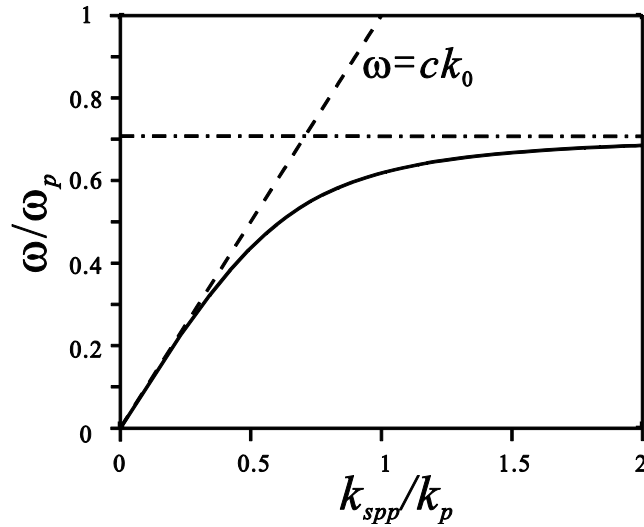


图 2 表面等离子激元色散曲线(虚线为真空中的光波色散曲线)

如图 3 所示, 一束 p 偏振光(磁场 H 垂直于入射面 xz 平面)通过棱镜入射到 50nm 厚的银薄膜表面, 当入射角

$$\theta = \sin^{-1} \left(\frac{\sqrt{\frac{\text{Re}(\epsilon_m) n_d^2}{\text{Re}(\epsilon_m) + n_d^2}}}{n_g} \right) \quad (2)$$

(式中: n_g 棱镜的折射率, $\text{Re}(\epsilon_m)$ 是银膜介电常数实部, n_d 是介质 1 的折射率)时, 满足 SPR 共振条件, 入射光将激发并有大量能量转移给金属与介质 1(无限厚)界面的 SPPs, 反射

光强急剧下降，反射光强随入射角变化的曲线如图 3 中插图所示，可见当光波以共振角入射时反射光强达极小值。实验中通过测量反射光强随入射角变化的曲线，可在共振角附近获得一个反射谷，由此可确定 SPR 共振角。同时由理论计算可知，共振角随介质 1 的折射率在一定范围内呈线性变化(如图 4 所示)，因此，通过测量 SPR 的反射率曲线确定共振角，便可求出介质 1 的折射率变化，利用该方法测量折射率的精度可达 10^{-7} RIU(refractive index unit)量级。

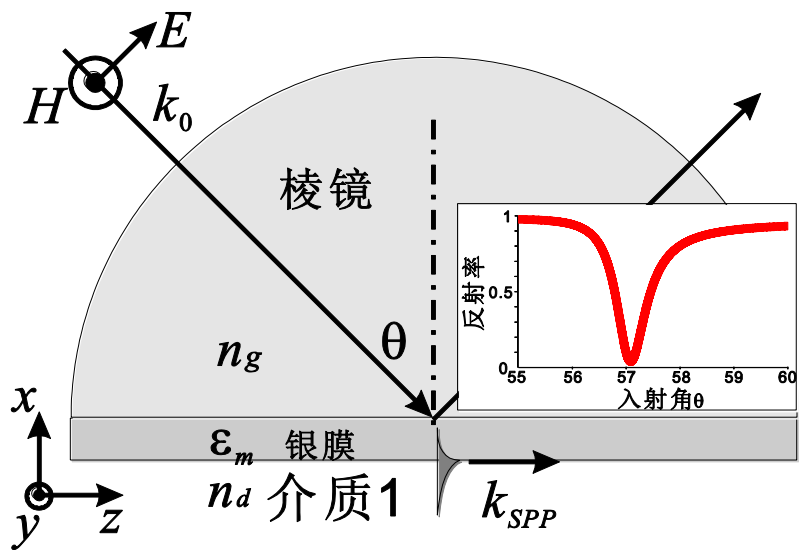


图 3 Kretschmann 法棱镜激发 SPPs 示意图。插图为反射光强随入射角变化的曲线。

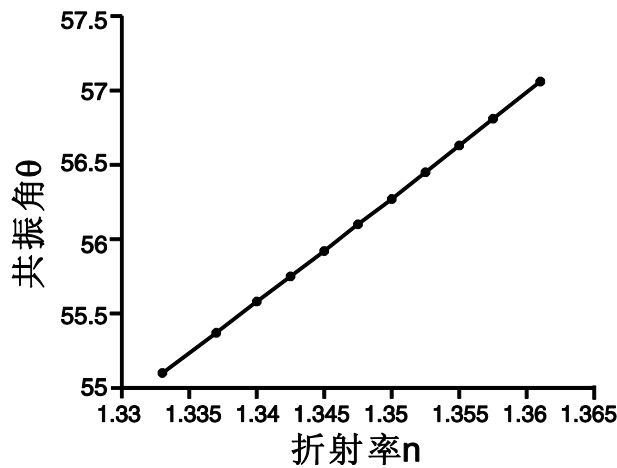


图 4 共振角随介质 1 折射率变化曲线(本曲线以不同浓度的水和酒精混合液的折射率为例)

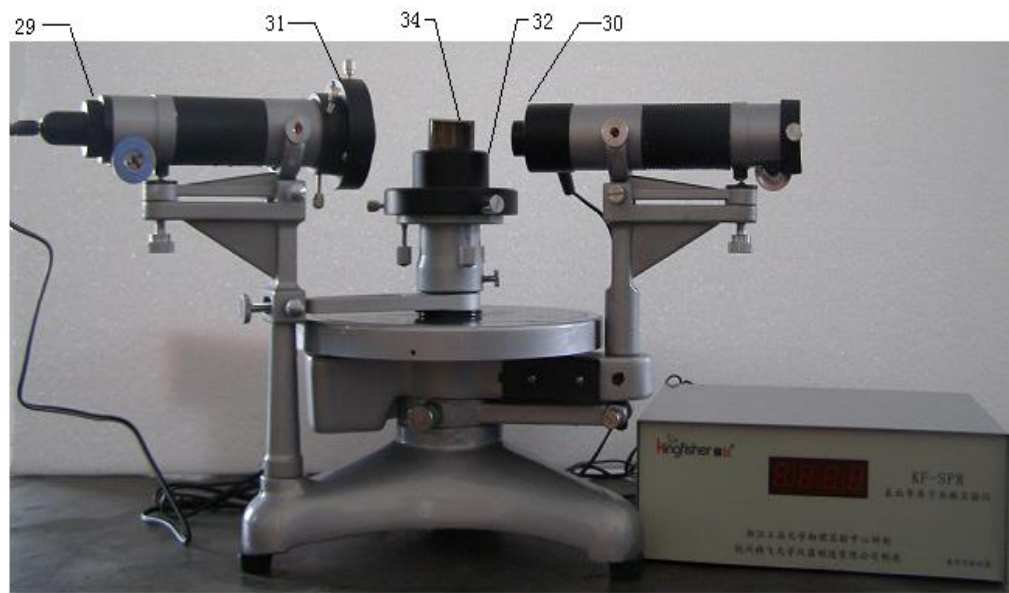
实验方法一 基于分光计手动测量共振角

【仪器用具】

分光计、半导体激光器 ($\lambda = 635\text{nm}$)、敏感部件 (半圆柱棱镜折射率 $n_g = 1.5$ ，镀金属膜，

槽深 4mm，直径 $D=30\text{mm}$ ）、偏振器、微调座（直径 $D=87\text{mm}$ ）、顶尖中心（偏差：0.02）、数字式功率计（光功率测量范围 $0\sim 1000\text{mW}$ ，最小读数 1mW ）、待测液体

【仪器介绍】



29 激光器，30 光电探头，31 偏振器，32 微调座，33 准星（图中未标出），34 敏感部件

图 5 基于分光计的实验装置图

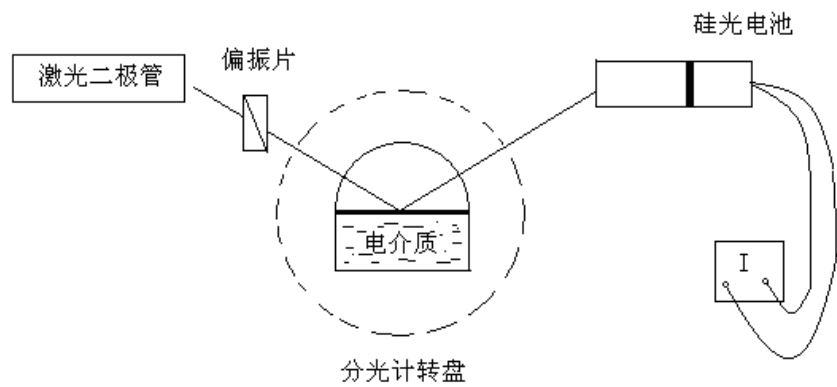


图 6 基于分光计的 SPR 传感器原理图

【实验内容与步骤】

1. 调整分光计

调整分光计的平行光管部件、望远镜部件分别与载物台中心轴垂直。

2. 实验部件安装和线路连接

1) 调整完毕分光计后, 连接线路, 激光光源 (29) 接光输出, 光电探头 (30) 接光输入, 插上电源线。

2) 撤下平行光管的狭缝装置, 将激光光源装入到平行光管内, 拧紧固定螺丝; 同时拧去分光计的两个物镜, 将光电探头装入分光计的望远镜套筒之内 (如图 5 所示), 并将偏振器 (31) 装入平行光管内, 把偏振器指针转到 90° , 打开电源开关, 观察功率计读数调整激光光源, 当数值处于 900 附近时固定光源。

3. 传感器中心调整

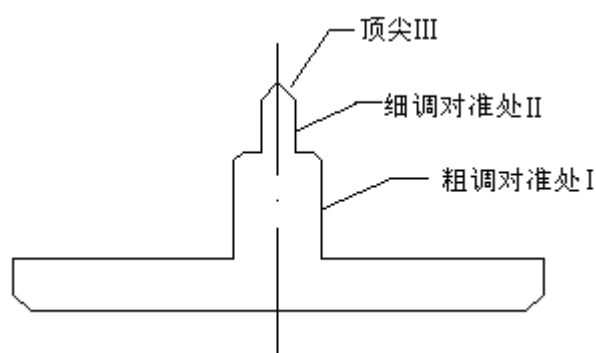


图 7 准星示意图

将微调座 (32) 放到载物台上, 固定好调节架后, 在调节架中心放上准星 (33) (见图 7 准星示意图), 首先开始粗调, 调节载物台锁紧螺钉使激光光斑至图 7 所示 I 处, 转动游标盘一圈, 观察激光光斑是否一直射在 I 上, 如果不是, 则说明激光光线和准星不在一个平面上, 分以下两种情况调节:

1) 当转动游标盘一圈, 激光光斑始终处于准星某一侧, 则说明激光光线有偏移, 微调平行光管光轴水平调节螺钉, 使激光光斑射在 I 上。

2) 当转动游标盘一圈, 激光光斑处于准星不同侧, 则说明准星不处于分光计中心位置, 采用渐近法 (与调节分光计中十字光斑方法相同), 调节微调座的两颗微调螺钉, 使激光光斑射在 I 上。

粗调完毕, 开始细调, 调节平行光管光轴高低调节螺钉, 使激光光斑射在 II 上, 再转动游标盘一圈, 观察激光光斑是否一直射在 II 上, 如果不是, 则说明激光光线和准星仍不在一个平面上, 调节方法与粗调一致。调节完毕, 继续调节平行光管光轴高低调节螺钉, 使激光光斑射在 III 上, 转动游标盘一圈, 观察顶尖 III 处光斑是否一直处于最亮状态, 如果不是, 继续调节, 调节方法同粗调、细调。

3) 当激光光斑一直过准星时, 中心调节完毕。移去准星, 放入敏感部件, 为接下来读

数方便，将游标盘与刻度盘调整至图 8 所示位置，调整敏感部件使光 0° 入射，拧紧游标盘止动螺钉，转动刻度盘使刻度盘 0° 对准游标盘 0° 。拧紧转座与刻度盘止动螺钉，松开游标盘止动螺钉，从此刻开始刻度盘始终保持不动。转动游标盘 90° 观察光是否 90° 入射敏感部件，继续转动游标盘 180° 观察光是否仍 90° 入射敏感部件，如果是，此时则说明敏感部件已调整完毕。

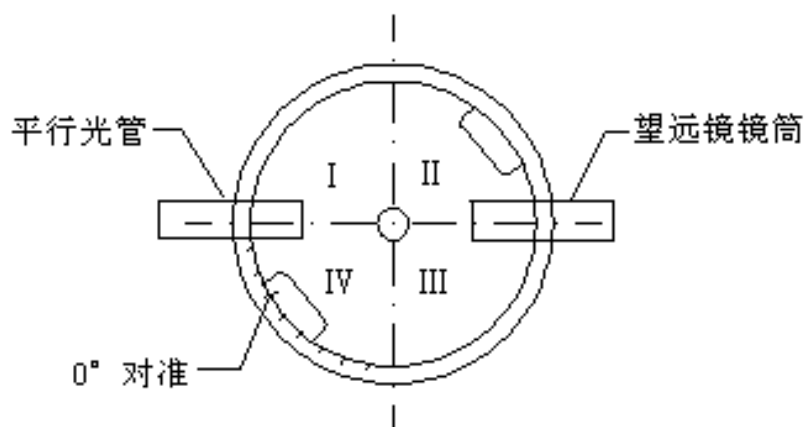


图 8 0° 对准处示意图

4、测量读数

1) 测量电介质为空气时的共振角

将入射角调制大于半圆柱棱镜的全反射角，再开始测量。保持刻度盘和游标盘不动，转动支臂，观察功率计读数，记录其中的最大读数，保持刻度盘不动，转动游标盘 1° 并固定，再转动支臂记录最大读数。以此类推，以每 1° 来增加入射角，记录功率计最大读数。以及类推，获得反射光强与入射角变化的数据，并绘制拟合曲线，获得共振角（大于全反射角，小于 50° ）；

2) 测量电介质为待测液体时的共振角（ $65^\circ \sim 80^\circ$ 之间）

5、数据处理

根据空气的共振角，利用公式（2）计算金属介电常数实部（小于 0），并利用待测液体共振角，计算待测液体折射率。

实验方法二 基于计算机采集自动测量法

【仪器用具】

激光器、偏振片、直角三棱镜(重火石玻璃 632.8nm 折射率约为 1.712)两个、凸透镜、银膜或金膜(膜厚 50nm)、光电探测器、电动旋转台、数据采集卡、计算机、仪器控制及数据采集软件

【仪器介绍】

1. 实验光路(图 9)

本实验利用计算机控制电动旋转台的运动，并自动采集光电探测器的电压变化。设备的控制软件利用 LabView 编写，如图 10 所示

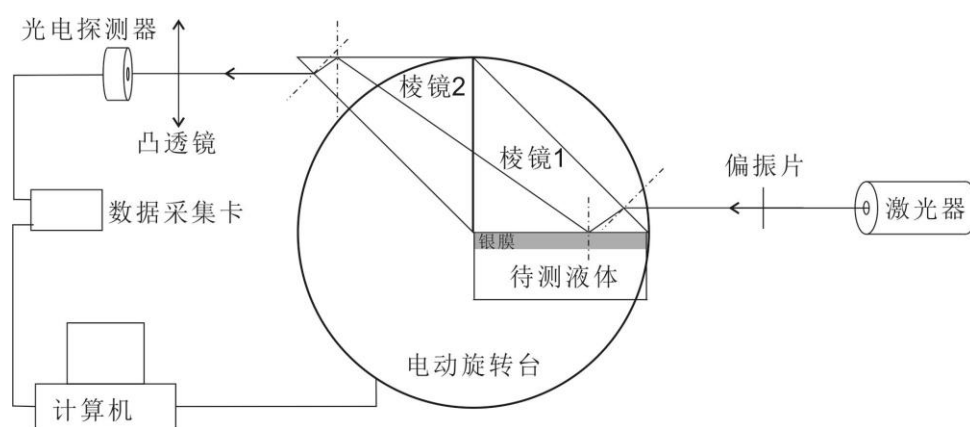


图 9 实验光路示意图

2. 仪器控制及数据采集软件

利用 Labview 自行编写的控制软件系统界面如图 10 所示，实现数据采集与电动旋转台旋转的同步控制，旋转台旋转和复位的精确控制，采集数据的实时显示，以及数据的存储。整个程序的控制界面，可分为 5 个部分。

①采集设备控制：按要求打开硬件设备的串口和通讯口等

②转角指示：实时显示当前电动旋转台的转角 ϕ ，规定：入射光垂直于三棱镜的非直角边时转角为 0；逆时针旋转时转角为正，顺时针旋转为负。单击“位置置零”按钮将当前电动旋转台位置设为 0° 。

③参数设定：设定电动旋转台转动精度 λ 、转向、转角 ϕ 等参数。

④测量控制

同步测量：按该键，旋转台按设定参数开始转动，同时测量数据

转角归零：根据当前转角指示的角度，计算机自动计算出一个转动的角度为 360 减当前转角指示数，并按同一方向转动该所计算的数值，到达归零的要求。

角度调节：根据设定的转角值，只控制旋转台转动，而不采集数据。

暂停执行：测量过程中随时可暂停。

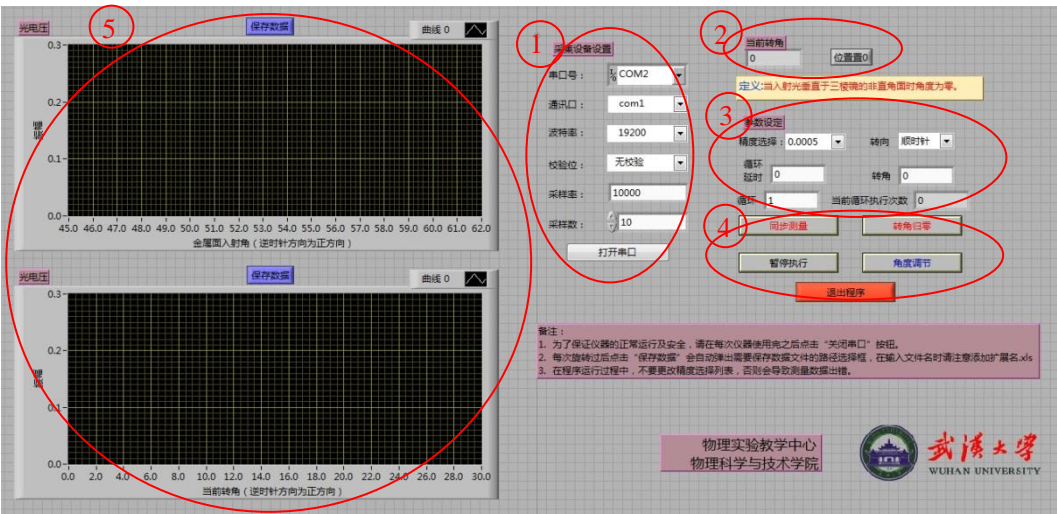


图 10 控制程序界面

⑤图像显示

在两个直角坐标系中分别实时显现光电信号随当前转角 ϕ (下图)和银膜表面入射角 θ (上图)改变的曲线。由于镀银载玻片安装在三棱镜的直角边上，故而银膜表面入射角 θ 与当前转角 ϕ 的关系为 $\theta = 45^\circ + \arcsin(\frac{\sin \phi}{1.712})$ 。测得的电压-角度数据可用“保存数据”按钮保存为 Excel 文档，用于后期数据处理。

【实验内容与步骤】

由 He-Ne 激光器、偏振片、等腰直角三棱镜(重火石玻璃 632.8nm 折射率为 1.712)、凸透镜、银膜(50nm 厚)、电动旋转台以及光电探头等搭建的实际光路示意图如图 9 所示，其中棱镜 1 的顶角必须固定在电动转台的圆心处，光电探头置于凸透镜焦平面，激光的入射方向和出射方向平行，通过控制电动台的旋转改变入射角度。实验步骤和内容如下：

1. 准备银膜：根据小塑料盒的大小将银膜的边缘刮干净，利用中性玻璃胶将小塑料盒与银膜粘在一起，放置 8 小时以上，使两者牢固地粘在一起，并试一试是否漏水。
2. 按照图 9 放置各元件，并调节光路，使出射激光束与台面平行，并使棱镜 1 的非直角面与入射激光垂直，即使 $\theta_1 = 0$ ；
3. 配置不同浓度的酒精(或其他有机溶剂)和水的混合液，倒入小塑料盒(容器)内，设定转角，测量反射率随入射角变化的曲线；
4. 保存数据和图片，重复步骤 3；
5. 数据处理，计算各种浓度配置混合液的折射率。

【思考题】

1. 为什么光直接照在光滑的金属表面不能激发表面等离子激元共振,而需要用棱镜耦合、光栅耦合或近场激发等方式激发表面等离子激元?
2. 棱镜耦合方式激发表面等离子激元的金属(银)膜的厚度为多大时耦合效率较高?