

基于分光计的 SPR

SPR Based on Spectrometer

胡恺元 曾祥东

复旦大学物理系

2016 年 4 月 18 日



开始的话

- 本实验利用分光计研究了等离子表面共振 (SPR) 现象
 - Part1: 借助分光计, 利用最小偏向角法测量三棱镜的折射率
 - Part2: 研究 SPR, 测量不同介质的共振角, 寻找它与介质折射率的关系



开始的话

- 本实验利用分光计研究了等离子表面共振 (SPR) 现象
 - Part1: 借助分光计, 利用最小偏向角法测量三棱镜的折射率
 - Part2: 研究 SPR, 测量不同介质的共振角, 寻找它与介质折射率的关系
- 我们的任务
 - 曾祥东同学将介绍分光计的原理和 SPR 的实验分析
 - 胡恺元同学将介绍 SPR 的原理和分光计的实验分析



三棱镜

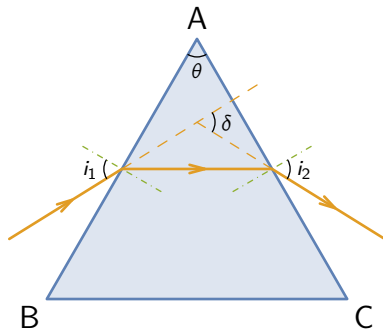


图 1 光线在三棱镜中的折射



三棱镜

- **偏向角** 出射、入射光线的夹角 δ



三棱镜

- **偏向角** 出射、入射光线的夹角 δ
- **最小偏向角** 当 $i_1 = i_2$ 时, 偏向角取最小值 δ_D ; 它与棱镜的顶角 θ 和折射率 n 关系如下:

$$n = \sin \frac{\theta + \delta_D}{2} / \sin \frac{\theta}{2}$$



分光计

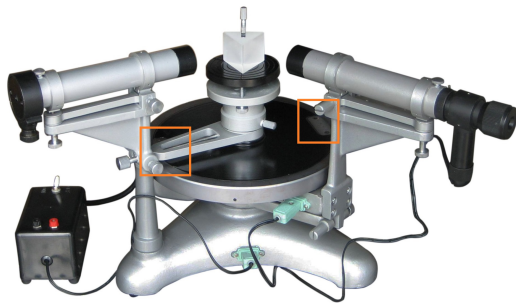


图 2 我们用的分光计¹

¹图片来源: <http://lambdasys.com/uploads/20151231-141308430608.jpg>

分光计

- 高精度仪器——分度值为 $1'$



分光计

- 高精度仪器——分度值为 $1'$
- 调节要求略高
 - 望远镜调焦至 ∞
 - 望远镜光轴与仪器转轴垂直——“ $1/2$ 调节法”
 - 平行光管发出平行光；与转轴垂直
 - 三棱镜表面与望远镜光轴垂直——反射法



分光计

- 高精度仪器——分度值为 $1'$
- 调节要求略高
 - 望远镜调焦至 ∞
 - 望远镜光轴与仪器转轴垂直——“ $1/2$ 调节法”
 - 平行光管发出平行光；与转轴垂直
 - 三棱镜表面与望远镜光轴垂直——反射法
- 两个读数取平均值



实验装置

- 分光计
- 重火石玻璃 ZF1 三棱镜
- 汞灯
- 半反镜
- 毛玻璃





棱镜折射率的测量

实验数据

最小偏向角

I	θ_{01}	θ_{02}	$\theta_{\min 1}$	$\theta_{\min 2}$	δ
1	229°11'	49°07'	178°09'	358°04'	51°2'30"
2	228°28'	48°24'	177°29'	357°25'	50°59'0"
3	227°30'	47°26'	176°31'	356°27'	50°59'0"

其中 θ_0 、 θ_{\min} 分别为激光原角度和偏转后的角度

$$\bar{\delta} = \frac{\theta_{01} + \theta_{02} - \theta_{\min 1} - \theta_{\min 2}}{2}$$

$$\bar{\delta} = 51^{\circ}0'10''$$

$$\sigma_{\delta} = \sqrt{\frac{\sum(\bar{\delta} - \delta)^2}{3 \times 2}} = 35''$$

顶角

I	θ_{11}	θ_{12}	θ_{21}	θ_{22}	A
1	232°28'	52°25'	352°26'	172°24'	51°2'30"
2	232°28'	52°25'	352°26'	172°24'	50°59'0"
3	232°29'	52°26'	352°26'	172°24'	50°59'0"

其中 θ_1 、 θ_2 分别为两个反射方向的角度

$$A = \pi + \frac{\theta_{11} + \theta_{12} - \theta_{21} - \theta_{22}}{2}$$

$$\bar{A} = 60^\circ 1' 50''$$

$$\sigma_A = \sqrt{\frac{\sum(\bar{A} - A)^2}{3 \times 2}} = 12''$$

折射率及折射率不确定度

由折射率公式：

$$n = \frac{\sin \frac{\delta + A}{2}}{\sin \frac{A}{2}}$$

代入数据得 $n = 1.6478$;

不确定度：

$$\sigma_n^2 = \left(\frac{\partial n}{\partial A} \right)^2 + \left(\frac{\partial n}{\partial \delta} \right)^2 = \left(\frac{\cos \frac{\delta + A}{2}}{2 \sin \frac{A}{2}} \sigma_\delta \right)^2 + \left(\frac{\sin \delta}{\sin \frac{A}{2}} \sigma_A \right)^2$$

得 $\delta_n = 0.0001$

于是 $n = 1.6478 \pm 0.0001$



基于分光计的spr

实验原理

Spr实验原理

Spr是表面等离子体共振的简称

表面等离子体？

表面等离子体共振可以看作光的折反射在出射介质为金属薄膜时的情况。

Spr实验原理

由电动力学理论可以推出菲尼尔公式：

$$r = \frac{\tilde{n}_k \cos \theta_i - \tilde{n}_i \cos \theta_k}{\tilde{n}_k \cos \theta_i + \tilde{n}_i \cos \theta_k}$$

当介质为绝缘介质时， \tilde{n}_k 、 \tilde{n}_i 均为实数；

当介质为金属时， \tilde{n}_k 、 \tilde{n}_i 变为复数：

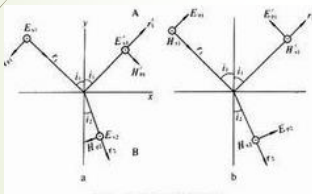
记为 $\tilde{n} = n + ik$ ，其中 n 、 k 均为实数，一般地，在静场情况下金属退场为0，故介电常数为无穷大，但在振动解中，由于电荷对外场的变化需要一定的弛豫时间进行响应，其变为一与频率有关的有限值；虚部 k 则对应电阻的存在，折射率满足：

$$\tilde{n}^2 = \frac{k^2 c^2}{\omega^2} = \mu \varepsilon + i \frac{\sigma \mu}{\varepsilon_0 \omega}$$

其中 μ 、 σ 、 ε 分别为磁导率、电导率和介电常数

Spr实验原理

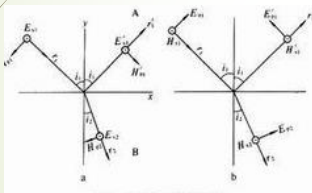
折射率的虚部将在介质表面折反射过程中产生波矢的虚部，波矢的虚部表现为一个迅速衰减的波（在这里的衰减波虽然形式上类似于全反射的隐失波，但依然有所不同），当金属厚度很小时就会产生可观测到的现象。



Spr实验原理

若考虑一仅有虚部的波矢，通过电磁场的边界条件可以算出射入金属的波矢（仅剩p波）：

$$k_x^{pr} = \sqrt{\frac{\tilde{\epsilon}_1 \tilde{\epsilon}_2}{\tilde{\epsilon}_1 + \tilde{\epsilon}_2}} \frac{\omega}{c}$$



令其与入射波的波矢相等，即得表面等离子共振条件：

$$k_x^{pr} = k_x^{sp} = \sqrt{\epsilon_{pr}} \frac{\omega}{c} \sin \theta_{pr} = \sqrt{\frac{\tilde{\epsilon}_1 \tilde{\epsilon}_2}{\tilde{\epsilon}_1 + \tilde{\epsilon}_2}} \frac{\omega}{c}$$

Spr实验原理

同样，求出波矢后，可以由菲涅尔公式推得各界面的反射及透射率；
对多次反射求和，则总体反射率为：

$$r_{pr12}^p = r_{pr1}^p + t_{pr1}^p t_{1pr}^p \sum (r_{1pr}^p r_{12}^p)^n$$

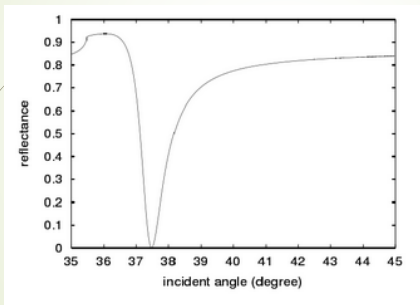
考虑到：

$$\begin{aligned} r_{1pr}^p &= -r_{pr1}^p \\ t_{pr1}^p t_{1pr}^p &= 1 - r_{pr1}^{p^2} \end{aligned}$$

于是：

$$\begin{aligned} r_{pr12}^p &= \frac{r_{pr1}^p + r_{12}^p e^{2ik_{z1}d_1}}{1 + r_{pr1}^p r_{12}^p e^{2ik_{z1}d_1}} \\ R &= |r_{pr12}^p|^2 \end{aligned}$$

Spr实验原理

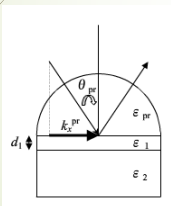


一种玻璃-金-空气在氦氖激光下的计算结果

实验装置

分光计、激光器、偏振片、样品（柱形棱镜、金箔、液体槽）、氯化钠、照度计（光电探头、功率计）、准心

样品如图所示



实验步骤

调节共轴：

- 1、将准心置于调节架上，粗调准心位置，使其基本在激光入射路径周围
- 2、转动游标盘进行观察，若相对于粗调准心，光线的位置左右不对称，则说明激光器有偏移，进行调整；若激光光斑在转动中位置有偏移，则采用1/2调节法调节微调座的两个螺钉，使光斑射在准心上
- 3、对准细调准心，重复上述步骤

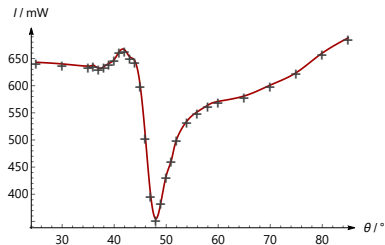
*实际实验中发现准心所调节得到的轴与样品的轴不符，具体表现为样品的光点在入射角较大时会出现明显的位移，偏离中心，而在很大的入射角（ 85° 以上）时，会出现无法正常入射的情况

实验步骤

测量：

- 1、将样品置于载物台上，调节激光器的起偏器使其位于水平方向
- 2、进行粗测，大致观察吸收峰的位置
- 3、细测，调节游标盘方向，使反射光斑与入射光斑重合，将此时的角度调节为 0° ，以方便测量
- 4、固定主尺转动游标盘，测量其不同方向的反射光强度

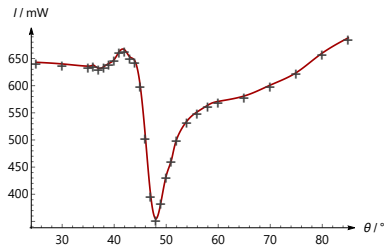
SPR 实验数据 (I)



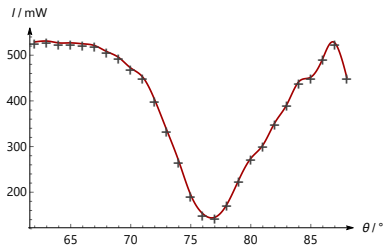
(a) 空气, $\theta = 48^\circ$



SPR 实验数据 (I)



(a) 空气, $\theta = 48^\circ$



(b) 水, $\theta = 77^\circ$

图 3 不同物质的 SPR 吸收谱



计算棱镜折射率

- 激光波长² $\lambda = 632.8 \text{ nm}$
- Au 的 $\text{Re}(\epsilon)$ 为 -10.562
- 空气与水的折射率分别为 1.000 28 和 1.333

²这里取一般 He-Ne 激光器的波长.



计算棱镜折射率

- 激光波长² $\lambda = 632.8 \text{ nm}$
- Au 的 $\text{Re}(\epsilon)$ 为 -10.562
- 空气与水的折射率分别为 $1.000\ 28$ 和 1.333
- 计算可得棱镜的折射率（参考值： $1.516\ 37$ ）
 - 空气作为介质： $n_0 = 1.41$
 - 水作为介质： $n_0 = 1.50$

²这里取一般 He-Ne 激光器的波长.



计算棱镜折射率

- 激光波长² $\lambda = 632.8 \text{ nm}$
- Au 的 $\text{Re}(\epsilon)$ 为 -10.562
- 空气与水的折射率分别为 $1.000\ 28$ 和 1.333
- 计算可得棱镜的折射率（参考值： $1.516\ 37$ ）
 - 空气作为介质： $n_0 = 1.41$
 - 水作为介质： $n_0 = 1.50$
- 不确定度？

²这里取一般 He-Ne 激光器的波长.



SPR 实验数据 (II)

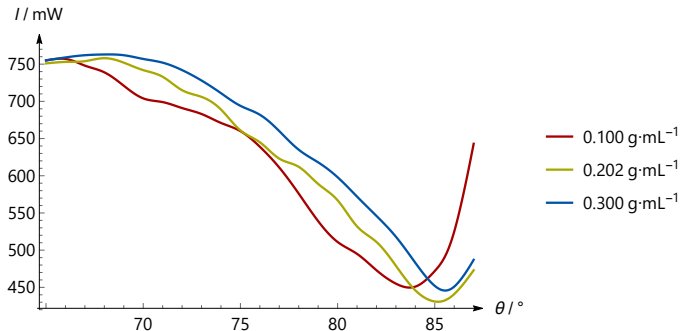


图 4 不同浓度 NaCl 溶液的 SPR 吸收谱 (吸收峰依次为 84°、85° 和 86°)



再算一遍棱镜折射率

- 为何不探究折射率与溶液浓度的关系？



再算一遍棱镜折射率

- 为何不探究折射率与溶液浓度的关系？
- “闪耀”的金膜与 502 胶



再算一遍棱镜折射率

- 为何不探究折射率与溶液浓度的关系？
- “闪耀”的金膜与 502 胶
- 计算结果（参考值：1.516 37）
 - $\approx 0.1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$: $n_0 = 1.49$
 - $\approx 0.2 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$: $n_0 = 1.51$
 - $\approx 0.3 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$: $n_0 = 1.52$



折射率与浓度³

- 浓度、质量分数 or 摩尔浓度？
- 量筒 or 容量瓶？

³这并非本次实验得到的结果。



折射率与浓度³

- 浓度、质量分数 or 摩尔浓度？
- 量筒 or 容量瓶？
- 光场频率为一常数时，溶液的浓度与它的折射率近似成线性关系，即

$$c = \alpha n + \beta$$

其中 α 和 β 是常数.

³这并非本次实验得到的结果.



折射率与浓度³

- 浓度、质量分数 or 摩尔浓度？
- 量筒 or 容量瓶？
- 光场频率为一常数时，溶液的浓度与它的折射率近似成线性关系，即

$$c = \alpha n + \beta$$

其中 α 和 β 是常数。

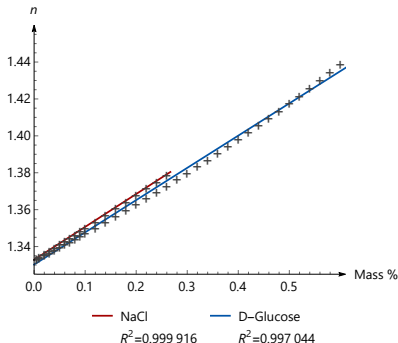


图 5 折射率-质量分数曲线

³这并非本次实验得到的结果。



SPR 实验数据 (III)—Some new things

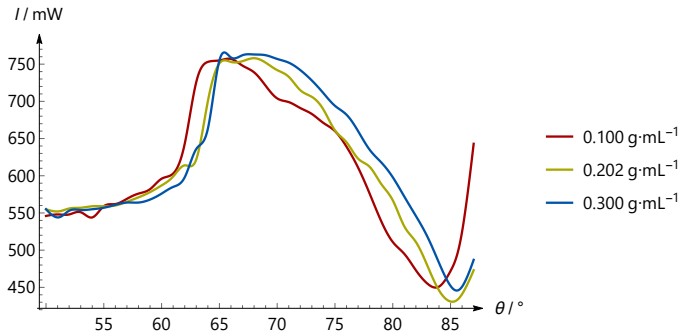


图 6 NaCl 溶液的 SPR 吸收谱 (扩大了测量范围)



68° 附近的极大值

- 根据电磁理论，可以计算出吸收曲线：

$$R = |\tilde{r}_{pr12}|^2 = \left| \frac{\tilde{r}_{pr1} + \tilde{r}_{12}e^{2ik_{z1}d_1}}{1 + \tilde{r}_{pr1}\tilde{r}_{12}e^{2ik_{z1}d_1}} \right|^2$$



68° 附近的极大值

- 根据电磁理论，可以计算出吸收曲线：

$$R = |\tilde{r}_{pr12}|^2 = \left| \frac{\tilde{r}_{pr1} + \tilde{r}_{12} e^{2ik_{z1}d_1}}{1 + \tilde{r}_{pr1}\tilde{r}_{12} e^{2ik_{z1}d_1}} \right|^2$$

- 稍作“简化”：

$$\begin{aligned}\tilde{r}_{pr1} &= \frac{\cos \theta / n_{pr} - \sqrt{\tilde{\epsilon}_1 - n_{pr}^2 \sin^2 \theta} / \tilde{\epsilon}_1}{\cos \theta / n_{pr} + \sqrt{\tilde{\epsilon}_1 - n_{pr}^2 \sin^2 \theta} / \tilde{\epsilon}_1} \\ \tilde{r}_{12} &= \frac{\sqrt{\tilde{\epsilon}_1 - n_{pr}^2 \sin^2 \theta} / \tilde{\epsilon}_1 - \sqrt{\tilde{\epsilon}_1 - n_{pr}^2 \sin^2 \theta} / \tilde{\epsilon}_1}{\sqrt{\tilde{\epsilon}_2 - n_{pr}^2 \sin^2 \theta} / \tilde{\epsilon}_2 + \sqrt{\tilde{\epsilon}_2 - n_{pr}^2 \sin^2 \theta} / \tilde{\epsilon}_2} \\ k_{z1}d_1 &= \frac{2\pi}{\lambda} d_1 \sqrt{\tilde{\epsilon}_1 - n_{pr}^2 \sin^2 \theta}\end{aligned}$$



68° 附近的极大值

- 根据电磁理论，可以计算出吸收曲线：

$$R = |\tilde{r}_{pr12}|^2 = \left| \frac{\tilde{r}_{pr1} + \tilde{r}_{12} e^{2ik_{z1}d_1}}{1 + \tilde{r}_{pr1}\tilde{r}_{12} e^{2ik_{z1}d_1}} \right|^2$$

- 稍作“简化”：

$$\begin{aligned}\tilde{r}_{pr1} &= \frac{\cos \theta / n_{pr} - \sqrt{\tilde{\epsilon}_1 - n_{pr}^2 \sin^2 \theta} / \tilde{\epsilon}_1}{\cos \theta / n_{pr} + \sqrt{\tilde{\epsilon}_1 - n_{pr}^2 \sin^2 \theta} / \tilde{\epsilon}_1} \\ \tilde{r}_{12} &= \frac{\sqrt{\tilde{\epsilon}_1 - n_{pr}^2 \sin^2 \theta} / \tilde{\epsilon}_1 - \sqrt{\tilde{\epsilon}_1 - n_{pr}^2 \sin^2 \theta} / \tilde{\epsilon}_1}{\sqrt{\tilde{\epsilon}_2 - n_{pr}^2 \sin^2 \theta} / \tilde{\epsilon}_2 + \sqrt{\tilde{\epsilon}_2 - n_{pr}^2 \sin^2 \theta} / \tilde{\epsilon}_2} \\ k_{z1}d_1 &= \frac{2\pi}{\lambda} d_1 \sqrt{\tilde{\epsilon}_1 - n_{pr}^2 \sin^2 \theta}\end{aligned}$$

- 各符号含义如下：

- R ：强度反射率； \tilde{r} ：振幅反射率
- \tilde{r}_{pr12} ：棱镜，介质 1（金属），介质 2（液体或空气）；其他以此类推
- $\tilde{\epsilon}$ ：介电常数； n ：折射率； $\epsilon = n^2$
- k_{z1} ：波矢； d_1 ：金属膜厚度； θ ：入射角



理论 vs 实验

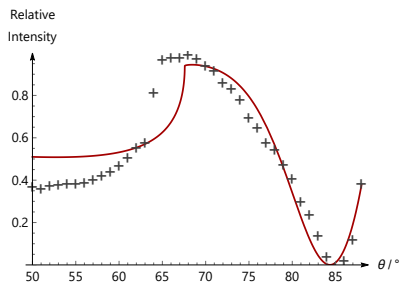


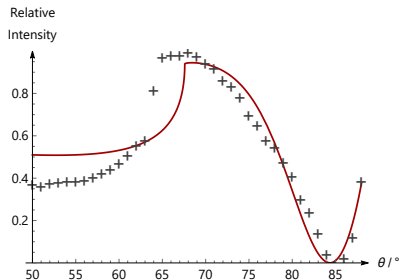
图 7 $\approx 0.2 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ NaCl 溶液的拟合结果

原始值: $n_1 = 0.196\,09 + 3.2558i$, $\lambda = 632.8 \text{ nm}$,
 $d_1 = 30 \text{ nm}$;

拟合数据: $n_2 = 1.425$, $n_{\text{pr}} = 1.541$, $R^2 = 0.962\,638$



理论 vs 实验



- 小于一定角度的下降是**必然**结果

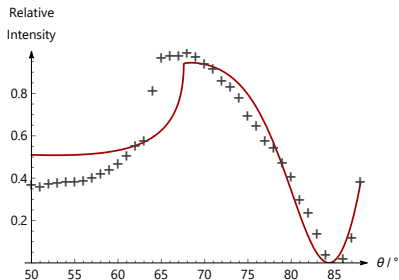
图 7 $\approx 0.2 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ NaCl 溶液的拟合结果

原始值: $n_1 = 0.196\,09 + 3.2558i$, $\lambda = 632.8 \text{ nm}$,
 $d_1 = 30 \text{ nm}$;

拟合数据: $n_2 = 1.425$, $n_{\text{pr}} = 1.541$, $R^2 = 0.962\,638$



理论 vs 实验



- 小于一定角度的下降是**必然**结果
- 随介质和棱镜折射率的增大，吸收峰（最低处）右移
- 波长和金属膜厚度对吸收峰的强度有神奇的影响
- 吸收峰的形状与上述因素均有关

图 7 $\approx 0.2 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ NaCl 溶液的拟合结果

原始值: $n_1 = 0.196\,09 + 3.2558i$, $\lambda = 632.8 \text{ nm}$,
 $d_1 = 30 \text{ nm}$;

拟合数据: $n_2 = 1.425$, $n_{\text{pr}} = 1.541$, $R^2 = 0.962\,638$



理论 vs 实验

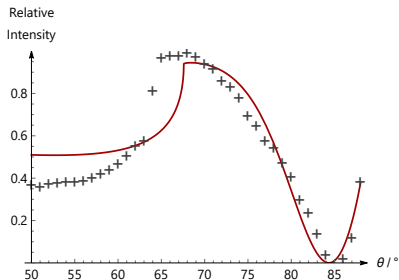


图 7 $\approx 0.2 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ NaCl 溶液的拟合结果

原始值: $n_1 = 0.196\,09 + 3.2558i$, $\lambda = 632.8 \text{ nm}$,
 $d_1 = 30 \text{ nm}$;

拟合数据: $n_2 = 1.425$, $n_{\text{pr}} = 1.541$, $R^2 = 0.962\,638$

- 小于一定角度的下降是**必然**结果
- 随介质和棱镜折射率的增大，吸收峰（最低处）右移
- 波长和金属膜厚度对吸收峰的强度有神奇的影响
- 吸收峰的形状与上述因素均有关
- 注：左图仅供参考！



数据的再处理？

- 浪费了分光计的精度



数据的再处理？

- 浪费了分光计的精度
- Gauss 函数拟合：

$$y = Ae^{-k(x-B)^2} + C$$



数据的再处理?

- 浪费了分光计的精度
- Gauss 函数拟合:

$$y = Ae^{-k(x-B)^2} + C$$

- 有必要吗?



数据的再处理？

- 浪费了分光计的精度
- Gauss 函数拟合：

$$y = Ae^{-k(x-B)^2} + C$$

- 有必要吗？
 - 分光计的表盘无法固定，引起巨大误差
 - 载物台与转轴是否垂直？（准星 vs 样品）
 - 溶液的配制
 - 润洗是否充分？
 - 金膜易氧化、受损



实验结论

- Part1——三棱镜
 - 实验所用三棱镜的折射率为 $1.647\ 8 \pm 0.000\ 1$



实验结论

- Part1——三棱镜
 - 实验所用三棱镜的折射率为 $1.647\ 8 \pm 0.000\ 1$
- Part2——SPR
 - 空气和水的吸收峰分别为 48° 和 77°
 - 随介质折射率的增大，共振角也随之增大
 - 测得半圆柱棱镜的折射率约 1.5



参考文献

- [1] David R L.
CRC Handbook of Chemistry and Physics,
Internet Version 2005[M].
CRC Press, Boca Raton, FL, 2005
- [2] Polyanskiy M N.
Refractive index database, 2016.
<http://refractiveindex.info>
- [3] Wikipedia.
Refractive index — Wikipedia, The Free
Encyclopedia, 2016.
https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Refractive_index&oldid=713215927
- [4] Yamamoto M.
Surface Plasmon Resonance (SPR) Theory:
Tutorial[J].
Encyclopedic Reference of Immunotoxicology,
2001, 14(4):388–398
- [5] 百度文库.
无色玻璃折射率表.
<http://wenku.baidu.com/>
- [6] 复旦大学物理教学实验中心.
基于分光计的 SPR.
<http://phylab.fudan.edu.cn/doku.php?id=exp:common:fgj2>
- [7] 杭州精飞光学仪器制造有限公司.
KF-SPR 表面等离子共振实验仪使用说明书
- [8] 殷澄.
表面等离子体共振理论与实验研究 [D].
南京理工大学, 2007
- [9] 张志伟, 尹卫峰, 温廷敦, et al.
溶液浓度与其折射率关系的理论和实验研究
[J].
中北大学学报: 自然科学版, 2009,
30(3):281–285
- [10] 赵凯华.
新概念物理教程—光学 [M].
高等教育出版社, 2004



Any questions?



谢谢大家！

