



■ 張家瑜、賴英煌

# 表面電漿現象 及其應用

當金塊縮小成奈米大小時，它的顏色由黃色變為酒紅色甚至黑色，這現象歸因於奈米化後產生的表面電漿共振效應。  
金屬材料奈米化所產生的表面電漿共振效應有哪些應用呢？

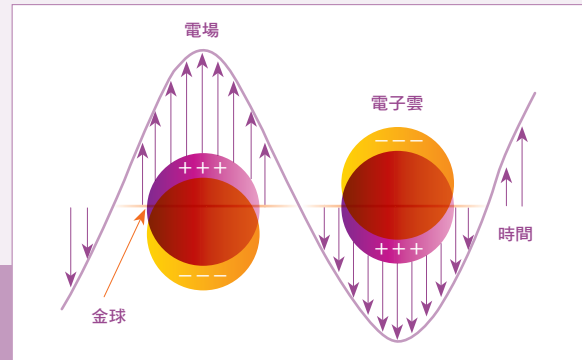
1965年諾貝爾物理獎得主理查·費曼在1959年美國物理年會中提出各種小尺度材料新性質的運用，掀開近年來奈米科學蓬勃發展的序幕。奈米粒子是大小介於1~100奈米的粒子，組成的原子數目約 $10^2 \sim 10^6$ 個。由於少量原子聚集，奈米粒子的外觀呈現原子堆疊的細微結構，暴露在表面的原子個數比率增高而有大的比表面積，加上粒子電子能階不連續等特性，衍生出有別於傳統材料所顯現的物理、化學性質而備受重視。

常見的性質差異如熔點、電性、磁性、光學性質、化學反應性、催化能力等。例如，金之所以稱作「黃金」的原因，是由於光照射至一塊金時會反射出具有光澤的黃色，也因它的光澤度及稀有性，成為高貴奢華的象徵，因此常用作飾品、電子產品外殼等。當金塊縮小成奈米顆粒大小時，它的顏色則由黃色變為酒紅色甚至黑色，這現象歸因於奈米化後產生的表面電漿共振效應。本文介紹金屬材料奈米化所產生的表面電漿共振效應及它的部分應用。

## 表面電漿共振效應

金屬原子間非定域性的價電子可均勻分布在整個金屬奈米粒子上，因此金屬原子可視為由正離子排列而成的陣列，浸於非定域價電子的奈米級電子海中。當金屬粒子內非定域電子受到光的電磁場擾動引發瞬間極化，使得電子分布不均，而有密度高低的差異。

低電子密度區域意謂著正電荷較電子多，會因庫倫引力吸引電子，當這個區域聚集過多的電子時，則會因庫倫斥力導致電子相互排斥，使得電子再度遠離，造成



金奈米粒子上非定域電子受電磁場作用產生瞬間極化的示意圖

密度降低。高密度區域則是電子較正電荷多，電子因庫倫斥力排斥而遠離，這時正電荷變多，使得電子受庫倫引力再度被吸引至這區域，造成密度增加。這樣所產生的局部電子密度變化會形成整體的縱向集體振盪。

當金屬吸收特定波長及特定入射角的激發光時，這些非定域電子以特定頻率在表面振盪，因波的建設性疊加，在奈米金屬粒子表面產生同調性振盪，這種行為稱作「表面電漿共振」。不同種類、形狀、大小等的奈米金屬，因本身性質及尺度的差異，會有不同的吸收頻率與散射，進而改變共振頻率而產生不同的顏色。如奈米金粒子因吸收可見光波段520 nm左右而呈現寶紅色，奈米銀粒子則是吸收400 nm左右而呈現黃色。

## 表面電漿共振效應的應用

在中世紀時建造的歐洲大教堂的彩色玻璃，可發現奈米金屬分散在玻璃藝術品中。金屬粒子吸收特定波長而產生表面電漿共振造成散射，使玻璃呈現絢麗的色彩。



現今資訊發達的世代，智慧型手機不只是傳遞語言的媒介，在未來將造成健康醫療的大躍進。（圖片來源：種子發）

目前，金屬奈米粒子表面電漿共振特性可應用於生物醫學、奈米檢測、光電材料開發等諸多領域。

**生物醫學上的應用** 在生物醫學上，常見的例子是驗孕棒上的應用。透過奈米金因聚集或分散而有不同吸收光的現象，作為檢測的依據。

由於驗孕試劑含有奈米金，奈米金與蛋白質的異電性會因靜電引力而結合，例如抗體、酵素或細胞激素等。透過抗原與抗體的結合，使奈米金聚集沉積形成色帶。懷孕的女性會分泌人類絨毛膜性腺激素，如果把她的尿液滴在含有奈米金試劑的

驗孕棒上，尿液中的人類絨毛膜性腺激素便會先與試劑中含奈米金的抗體結合，再與固定在測試區上的抗體結合，使奈米金聚集呈現紅色，就可得知受試者是否懷孕。此外，奈米金的表面電漿共振特性也可用於偵測葡萄糖。

醫療科技的進步一日千里，對於許多疾病的治癒率逐漸提升，例如癌症不再是早期所謂的絕症。「癌症」是一種聞之色變的疾病，也是現代文明病，不當的生活飲食習慣與作息使得罹患率愈來愈高。人體內的細胞增生與死亡會達到一個動態平衡，若正常的細胞發生突變且異常增生，

金屬奈米粒子表面電漿共振特性可應用於生物醫學、奈米檢測、光電材料開發等諸多領域。

則形成惡性腫瘤並破壞周圍組織。目前較普及的治療方式是手術摘除、放射性治療及藥物治療，但後兩種方式通常沒有選擇性，使人體在治療過程中產生很多副作用，對病患造成很大的不適。

然而，科學家修飾奈米金粒子表面，接上癌細胞抗體，使其具有專一性，對癌細胞有辨識機制，因此能接近及附著在癌細胞表面上。這時透過調控奈米金粒子的形狀及大小，改變光對人體的穿透度及奈米金粒子的光吸收波段，使奈米金粒子吸收近紅外波段的光，產生表面電漿共振所造成的熱效應。當目標蛋白質與 DNA 因受到局部加熱而變性時，就能破壞患部組織細胞達到治療的效果，這方法稱作「電漿光熱治療」。這方式不僅降低手術的高風險，更能減少周圍正常運作細胞的受損。

**奈米檢測** 隨著工業化的發展，環境汙染已成為媒體鎂光燈下的重點議題，例如工廠排放的廢水、重金屬等汙染，都會造成環境及生態的危害。近年來，環保意識抬頭，人們日益重視綠色環境，也開始有了低碳的觀念，舉凡對環境、生態或人類有害的物質，都必須屏除或受到規範。為了監控有害物質，國際間開始著手研發檢測器，奈米檢測也是檢測任務的重要發展目標。

在奈米檢測方面，如表面增顯拉曼光譜的應用是大量運用的一項技術。它常用於檢測水中化學物質的含量，如水汙染監控、殘留毒化物檢測、農作物農藥檢測等。

拉曼光譜是一種可以用來定性的工具，它可藉由化學分子中化學鍵特殊的振動頻率光譜鑑別分子結構的特徵，進一步提供辨別未知物的訊息。但由於一般拉曼散射是

一種很微弱的效應，需透過一粗糙奈米金屬表面放大以增強訊號，這就是「表面增顯拉曼散射」。

增顯散射訊號的機制主要可分為兩種。一是無選擇性的電磁場增顯機制：當特定波長的激發光照射奈米金屬表面時產生表面電漿共振，因電磁場有建設性疊加效果，造成金屬表面形成極大局部電場，而當吸附分子感受到這電場，將使拉曼散射得以增強。另一種則是有條件限制的化學增顯機制：當分子與金屬表面形成鍵結，分子與金屬間會發生電荷轉移，分子原有的電子分布因而調整，進而使極化率改變，其激發能階將更接近共振條件，使拉曼共振訊號較符合共振條件而導致訊號增強。

這個增強原理好比是聲音的共振，以吉他作為例子，當只彈一條弦時，聲音是很微弱的，但如果加了一個音箱，弦振動時音箱跟著被迫振動。當音箱的振動頻率與弦相同時，則會產生共振，增加與空氣分子的碰撞機會，使得聲音音量變大。

除了上述兩項增顯機制外，也可經由奈米粒子陣列創造熱點。這種熱點空間因電磁場在多粒子間而進一步放大，具有達到單分子偵測的潛力。

除了環境的監控外，拉曼光譜也可應用於偵查一些對人體有害或致成癮性藥品的濫用，如毒品等。為了強化緝毒能力，政府於 2017 年底購入「拉曼光譜毒品檢測儀」加強取締犯罪，提供警方鑑別毒品的正確性及即時性。

現今是資訊相當發達的世代，智慧型手機已經成為必備的一項生活工具，它帶來的便利超乎想像，不再只是傳遞話語的媒介，更多的是生活上所需，甚至在未來



醫療科技的進步一日千里，對於許多疾病的治癒率逐漸提升。(圖片來源：種子發)

將造成健康醫療的大躍進。近來，德國薩諾瓦大學以表面電漿共振技術開發了一種光纖感測器，結合智慧型手機硬體及軟體設備檢測人體基本的健康狀況，如血糖檢測等，並藉由智慧型手機應用程式提供使用者即時性的資訊。

**光電材料開發** 另外在材料開發領域也有許多運用表面電漿共振效應的例子，例如量子點材料的開發。

金屬奈米粒子因表面電漿共振效應而增強的電磁場，可運用於增強粒子附近分子或半導體量子點的螢光。因為金屬奈米粒子附近的電磁場增強時，促使附近量子點大量的電子電洞對分離，而電子電洞複合時就產生較強的螢光。調整螢光分子與金屬奈米粒子間的距離，能形成不同的耦合間隙。當距離遠時，螢光增強幅度低，

耦合間隙與粒子大小接近時，量子點螢光訊號就會顯著增強。但當耦合間隙太近時，量子點附近的電子或電洞易進入到金奈米粒子中，使電子電洞複合機率降低，而有抑制螢光的反效果。

適當運用太陽能這種源源不絕的綠色能源，可解決不少生態、環境、能源及經濟問題，因此近年光觸媒材料的開發頗受重視。而具備表面電漿共振效應的金屬奈米粒子可吸收部分波長的電磁輻射，若能加以運用，可進一步提升原有光觸媒材料的能源轉換效率。

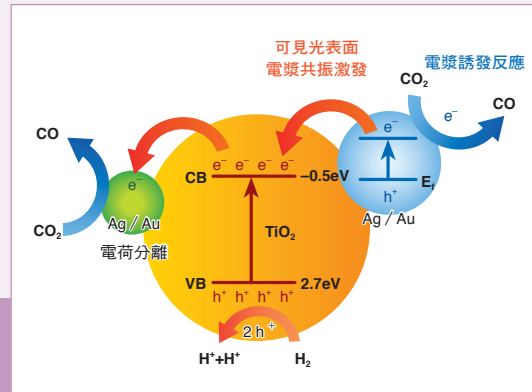
以光催化水分解產氫及產氧為例。半導體型光觸媒如二氧化鈦受光照射時，部分能量可激發內部的電子，留下帶正電荷且具有很強氧化能力的電洞，而這電子與電洞稱為「電子—電洞對」。當光足以激發二氧化鈦

具備表面電漿共振效應的金屬奈米粒子可吸收部分波長的電磁輻射，若能加以運用，可進一步提升原有光觸媒材料的能源轉換效率。

的電子躍遷產生電子—電洞對，並利用電子的還原力及電洞的氧化力，促使質子還原產生氫氣，水分子氧化產生氧氣，即所謂的光催化水分解。

由於氫氣並非目前的主流燃料，因此另有科學家藉由相同原理還原二氧化碳，並轉換為一氧化碳，或轉換為有機化合物，如甲醇、甲酸、乙醇等，以降低溫室氣體含量，形成完整的人工碳循環。但二氧化鈦光觸媒受到激發光源有效波長的限制，且它的轉化效率並不高，因此開發新型表面電漿子光觸媒的複合材料，可望進一步提升可用的光源波長範圍，以及能源轉換效率。

綜合以上介紹，表面電漿共振效應具有相當高及廣泛的應用價值。除了以上所舉，仍有許多以這個效應作為應用的領域範疇，從學術研究乃至工業應用，如光電元件、太陽能電池、掃描式近場光學顯微器、超高密度光學儲存或超常材料等，待有興趣的專家、學者及讀者進一步鑽研探討。



在可見光照射下，光觸媒催化氫還原二氧化碳成一氧化碳的示意圖。

張家瑜、賴英煌  
東海大學化學系

