

[研究新領域報導]

表面電漿子耦合共振能量轉移

中央研究院 原子與分子科學研究所 許良彥

一、前言

在物理、化學與奈米科技領域，表面電漿子 (surface plasmon) 一直是一個非常活躍的研究主題。當特定頻率的光源照在金、銀、鋁或其奈米粒子上，可以形成表面電漿子共振 (surface plasmon resonance) 或定域化表面電漿子 (localized surface plasmon)。對於不同大小和形狀的金屬奈米粒子，在過去二十年中，其表面電漿子性質已經被深入地討論與研究。近年來，由於能源科技的興起，金、銀、鋁等原子所構成的奈米級表面電漿子材料 (plasmonic materials)，在光子選擇性激發下所產生的電場，與化學分子之間的能量轉換機制與應用 (包含光收集與聚集、光催化以及太陽能電池) 引起了廣泛的興趣。在這些機制與應用之中，都脫離不了一個基本科學問題：表面電漿子是如何與化學分子交互作用？為了解答這個問題，許多能量轉換機制紛紛被提出，包含金屬表面激發電子的轉移、電漿子耦合共振能量轉移 (plasmon-coupled resonance energy transfer) 以及激發電子與電洞所形成的激子 (exciton)。在本文中，我們將會介紹兩個化學分子之間的電漿子耦合共振能量轉移的機制，希望能幫助讀者了解這個領域最新的進展。

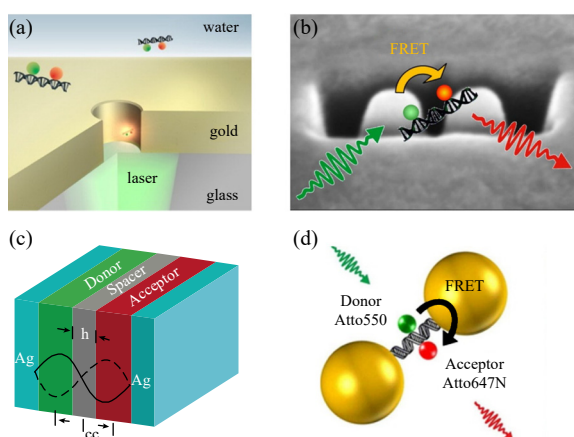
二、傳統的共振能量轉移理論

共振能量轉移被視為光物理與光化學最重要的基礎過程之一，而且在有機太陽能電池[1]、生物體系的光合作用[2]以及奈米尺度的成像技術[3]中扮演關鍵的角色。傳統的共振能量轉移理論主要是描述兩個發光體之間的能量轉移過程以及其轉移速率：在近距離的情況下 (兩個發光體之間的距離小於十奈米)，能量轉移由非輻射過程所主導，其速率可由佛斯特 (Förster) 理論敘述，此機制又稱為佛斯特共振能量轉移 (Förster

resonance energy transfer, FRET)；在遠距離的情況下，能量轉移由輻射過程所主導，其過程可由古典電動力學的電偶極輻射理論敘述。FRET 理論提供了兩個重要訊息：首先，共振能量轉移速率與譜重疊 (spectral overlap) 有關；譜重疊是受體 (acceptor) 吸收係數與供體 (donor) 放射光譜的重疊，兩者重疊越多，共振能量轉移速率越大。其次，能量轉移速率與供體和受體的距離負六次方成正比；也就是說，從能量轉移的速率可以得知兩個分子之間的距離，所以 FRET 可作為高效能的光譜/分子標尺，用來定量描述蛋白質或去氧核糖核酸之間的分子動力學 (molecular dynamics)。

雖然佛斯特理論在化學與生物領域被廣泛使用，但佛斯特理論有幾個重大限制：第一，佛斯特理論基於點偶極近似 (point-dipole approximation) 且不包含交換機制 (exchange mechanism) 的假設，也就是說，佛斯特理論只能成立在供體與受體的尺寸遠小於彼此之間距離的情形，而且不能用於供體與受體非常接近的時候 (< 1 nm)。第二，佛斯特理論基於費米黃金規則 (Fermi's golden rule)，只能敘述非相干性 (incoherent) 能量轉移，無法敘述光合作用之中的量子動力學的過程。第三，佛斯特理論基於靜電近似假設 (electrostatic approximation)，不包含推遲效應 (retardation effect) 或所謂的電動力學效應，只能適用於近距離 (1-10 nm) 的能量轉移過程。第四，在佛斯特理論中，介質的折射率是正實數常數。也就是說，介質的介電函數只能是實數常數，而且不隨空間與頻率而改變。這意味佛斯特理論只能處理化學分子在均勻相、非色散非吸收介質中的共振能量轉移。

在過去數十年中，理論學家在前三個限制條件已有相當的突破。舉例來說，利用第一原理方法計算電子躍遷密度 (transition density)，可以將



圖一 分子共振能量轉移在不同的奈米表面電漿子系統。Adapted with permission from (a) Nano Lett., 14, 4707 (2014) Copyright 2014 American Chemical Society. (b) Nano Lett., 15, 6193 (2015) Copyright 2015 American Chemical Society. (c) ACS Photonics, 3, 895 (2016) Copyright 2016 American Chemical Society. (d) Angew. Chem. Int. Ed. 56, 9034 (2017) Copyright 2017 Wiley.

分子的形狀與幾何考慮在內，而不受限於點偶極近似。而費米黃金規則的近似則可利用開放量子系統的理論克服。至於靜電近似的限制，已經有科學家利用傳統的量子電動力學，將 FRET 與輻射過程統一成一個單一理論[4]。

三、電漿子耦合共振能量轉移

由於奈米科技的進步，共振能量轉移已經可以在不同複雜介質系統中被實現，例如奈米金粒子、金奈米孔徑、銀空腔、鋁奈米間隙天線和單晶銀奈米線。圖一為分子共振能量轉移在不同系統的示意圖。化學分子在奈米級表面電漿子材料的共振能量轉移[5]、自發輻射的競爭效應[6]以及表面電漿增強的長距離共振能量轉移[7]已經在實驗上陸續地被觀察到。利用各式各樣奈米或電漿子材料結構調控光與物質交互作用的實驗研究指日可待。然而，現有的共振能量轉移理論無法應用在複雜的介質系統。如果要建立化學分子在複雜介質系統內的共振能量轉移的理論，必須要解決佛斯特理論的兩個限制條件：第一是包含推遲效應(電動力學)效應，第二是介質的介電

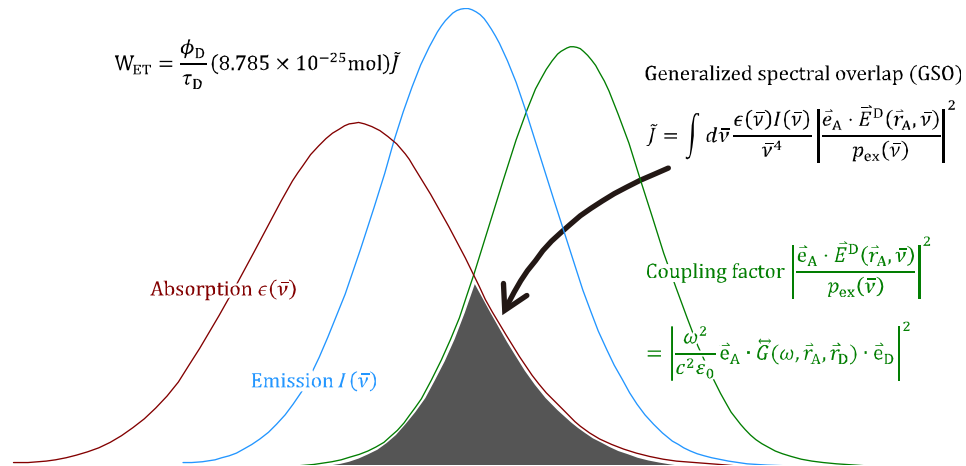
函數必須是空間與頻率的複變函數。為了解決這兩個限制條件，本文作者與美國西北大學的 George Schatz 教授利用宏觀量子電動力學[8] (macroscopic quantum electrodynamics) 一起建立了佛斯特形式(Förster-type)的一般性共振能量轉移理論[9]。

宏觀量子電動力學可視作一種有效場論或粗粒化模型(coarse-grained model)，將介質的性質以宏觀介電函數的方式引入馬克士威方程式(介質內部的電子結構簡化成介電函數)，進而利用正則量子化的方法得到有效光子，而正則量子化的有效光子可視作為電磁極化子(polariton)，由表面電漿子與光子耦合而成。宏觀介電函數已經成功被用來解釋許多奈米結構的光電性質，具有相當的可靠程度。在宏觀量子電動力學的架構下，利用庫倫規範(Coulomb gauge)、最小耦合(minimal coupling)、電偶極近似、費米黃金規則以及康登近似(Condon approximation)，共振能量轉移速率 W_{ET} 可表示如下：

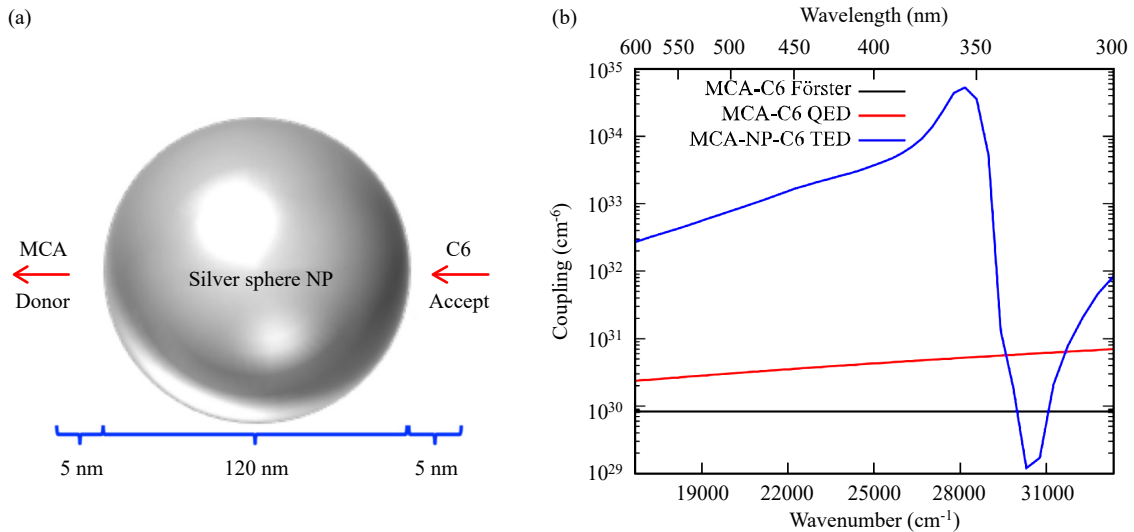
$$W_{ET} = \frac{\phi_D}{\tau_D} \frac{9000 \ln 10}{128 \pi^5 N_A} \tilde{f} = \frac{\phi_D}{\tau_D} (8.785 \times 10^{-25} \text{ mol}) \tilde{f} \quad (1)$$

$$\tilde{f} = \int d\bar{\nu} \frac{\epsilon(\bar{\nu}) I(\bar{\nu})}{\bar{\nu}^4} \left| \frac{\mathbf{e}_A \cdot \mathbf{E}^D(\mathbf{r}_A, \bar{\nu})}{p(\bar{\nu})} \right|^2 \quad (2)$$

式(1)說明共振能量轉移的速率可表示成一般性譜重疊(generalized spectral overlap) \tilde{f} ，式(2)說明 \tilde{f} 包含了受體的吸收係數 $\epsilon(\bar{\nu})$ 、供體的歸一化放射光譜 $I(\bar{\nu})$ 以及電磁耦合因子 (electromagnetic coupling factor) $\left| \frac{\mathbf{e}_A \cdot \mathbf{E}^D(\mathbf{r}_A, \bar{\nu})}{p(\bar{\nu})} \right|^2$ ，三者的重疊決定共振能量轉移的程度(請見圖二)，三者重疊越大者，能量轉移速率越快。電磁耦合因子的物理意義可理解成：供體分子受光源激發之後，產生躍遷偶極矩(transition dipole moment)為 $p(\bar{\nu})$ 以及放出波數(wavenumber)為 $\bar{\nu}$ 的光子或虛光子；光子或虛光子在受體位置 \mathbf{r}_A 產生了電場 $\mathbf{E}^D(\mathbf{r}_A, \bar{\nu})$ ，然後電場方向與受體躍遷偶極矩的方向 \mathbf{e}_A 決定了能量轉移的程度。當電場方向與受體躍遷偶極矩的方向平行時，能量轉移的程度最大。另外，電磁耦合因子與光子或虛光子的波數(能量)有關，這表示我們可以經由改變奈米材料或表面電漿子材料的結構來調整特定頻率的共振能量轉移。



圖二 一般性譜重疊(generalized)包含受體吸收係數 $\epsilon(\bar{\nu})$ 、供體歸一化放射光譜 $I(\bar{\nu})$ 以及電磁耦合因子。



圖三 (a)供體 MCA 與受體 C6 置於直徑為 120 nm 奈米銀粒子附近的共振能量轉移。(b)共振能量轉移的電磁耦合因子。Adapted with permission from J. Phys. Chem. Lett., 8, 2357 (2017) Copyright 2017 American Chemical Society.

在使用式(1)的時候，有兩件事必須注意：第一是 ϕ_D 與 τ_D 是在一般溶劑下量測的量子產率與螢光半生期，並非在表面電漿子系統中所量到的量子產率與螢光半生期，第二是 $\epsilon(\bar{\nu})$ 和 $I(\bar{\nu})$ 必須從同一溶劑所取得。如果我們考慮介電函數為實數常數 ϵ_r 以及近場近似(near-field approximation)，電磁耦合因子可以得到解析解 $|\frac{e_A \cdot E^D(r_A, \bar{\nu})}{p(\bar{\nu})}|^2 = \frac{\kappa^2}{\epsilon_r^2 R^6}$ ，在這裡 κ 是方位因素，與供體與受體的躍遷偶極矩的方向有關， R 是供體與受體之間的距離。將電磁耦合因子的解析式代入式(1)，便可以得到經典的佛斯特理論。也就是說，佛斯特理論可視作

為式(1)的特例或是式(1)可視作為佛斯特理論的推廣形式[9]。

為了讓讀者更能理解一般性的共振能量轉移理論的用途，這裡舉供體與受體在直徑為 120 nm 奈米銀粒子附近的共振能量轉移為例。圖三(a)表示供體與受體的躍遷偶極矩都在 x 方向，稱為 System X。圖三(b)為 System X 共振能量轉移的電磁耦合因子。藍線表示有奈米銀粒子下的電磁耦合因子，由一般性共振能量轉移理論得到；黑線跟紅線是供體與受體在真空下(沒有奈米銀粒子)的電磁耦合因子，黑線跟紅線的差別在於：

黑線是佛斯特理論的結果，不包含推遲效應，所以電磁耦合因子不隨波數或頻率而改變；而紅線是真空中量子電動力學的結果，包含推遲效應。圖三清楚地顯示，奈米銀粒子的存在，造成電磁耦合因子會隨著光子或虛光子的波數或頻率不同而劇烈變化。在波數小於的區域 28000 cm^{-1} 的區域，光子可以與表面電漿子耦合形成電磁極化子，供體的能量可經由銀粒子表面傳遞到受體； 28000 cm^{-1} 左右的峰對應到奈米銀粒子中定域化表面電漿子的四極激發(非偶極激發)；在 30000 cm^{-1} 左右的驟降起源於奈米銀粒子介電函數實部約為零，表面電漿子共振無法形成，抑制了共振能量轉移。根據不同波數或頻率，奈米銀粒子可以增強或抑制共振能量轉移，表示我們可以利用奈米或表面電漿子的結構設計，調控分子之間的能量傳遞。奈米銀粒子的大小也會對共振能量轉移有所影響，有關奈米銀粒子大小與電磁耦合因子的進一步討論，可參考文獻[10]。

四、結論與未來展望

利用宏觀量子電動力學建立的一般性共振能量轉移理論具有下列優點：第一、式(1)具有清晰的物理意義，而一般性譜重疊跟電磁耦合因子的概念，可用於理解複雜系統下共振能量轉移機制。第二、宏觀量子電動力學包含光子的推遲效應，所以我們的理論可同時處理近距離與遠距離的共振能量轉移。第三、我們的理論除了可以應用在表面電漿子耦合系統，也可以用在任意的非均勻相、色散與吸收介質的系統。第四、電磁耦合因子可從時域電動力學或格林張量函數(dyadic Green's function)的計算得到，具有理論計算的便利性[11]。

表面電漿子在化學分子上的能源轉換仍然是一個非常新興的領域，許多物理與化學機制仍然尚未清楚。在本文中，我們僅僅討論在表面電漿子材料中兩個化學分子之間的共振能量轉移，至於其他基本的物理化學過程，包含多重分子之間的能量轉移、電子轉移[12][13]、激子與表面電漿子耦合[14]、熱電子效應[15]、電漿子增強化學反應[16]等，尚有許多探索的空間。我們希望經

由本文，能讓不同領域的科學家對這個新興領域有所認識，未來一起開拓新形態化學能源材料的可能性。

致謝

感謝科技部補助專題研究計畫 MOST 106-2113-M-001-036-MY3。也感謝中研院原分所邱政超博士協助製作示意圖跟黃千睿博士校對文字。

參考文獻

- [1] B. E. Hardin et al., *Nat. Photonics*, 3, 406 (2009).
- [2] T. Mirkovic et al., *Chem. Rev.*, 117, 249 (2017).
- [3] L. Yuan, W. Lin, K. Zheng and S. Zhu, *Acc. Chem. Res.*, 46, 1462 (2013).
- [4] D. L. Andrews, *Chem. Phys.*, 135, 195 (1989).
- [5] P. Ghenuche et al., *Nano Lett.*, 15, 6193 (2015).
- [6] S. Bidault et al., *ACS Photonics*, 3, 895 (2016).
- [7] D. Bouchet, D. Cao, R. Carminati, Y. De Wilde and V. Krachmalnicoff, *Phys. Rev. Lett.*, 116, 037401 (2016).
- [8] H. T. Dung, L. Knöll, L. and D.-G. Welsch, *Phys. Rev. A*, 57, 3931 (1998).
- [9] L.-Y. Hsu, W. Ding and G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. Lett.*, 8, 2357 (2017).
- [10] W. Ding, L.-Y. Hsu, C. W. Heaps and G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. C*, 122, 22650 (2018).
- [11] W. Ding, L.-Y. Hsu and G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.*, 146, 064109 (2017).
- [12] A. Emily et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 139, 1512 (2017).
- [13] B. Fu, M.A. Mosquera, G. C. Schatz, M.A. Ratner and L.-Y. Hsu, *Nano Lett.*, 18, 5015 (2018).
- [14] R. Chikkaraddy et al., *Nature*, 535, 127 (2016).
- [15] G. V. Hartland, L. V. Besteiro, P. Johns and A. O. Govorov, *ACS Energy Lett.*, 2, 1641 (2017).
- [16] X. Shi, K. Ueno, T. Oshikiri, Q. Sun, K. Sasaki and H. Misawa, *Nat. Nanotech.*, 13, 953 (2018).