

表面電漿子理論與模擬

文/吳民耀、劉威志

摘要

表面電漿子的研究已有百年歷史，近來由於表面電漿子的特性可利用成為進入奈米光學領域的重要途徑，而受到研究人員矚目。本文介紹表面電漿子的基本原理及模擬計算的成果，詳述金屬面及金屬奈米粒子的表面電漿子模式，以及表面電漿子在奈米光學的應用。

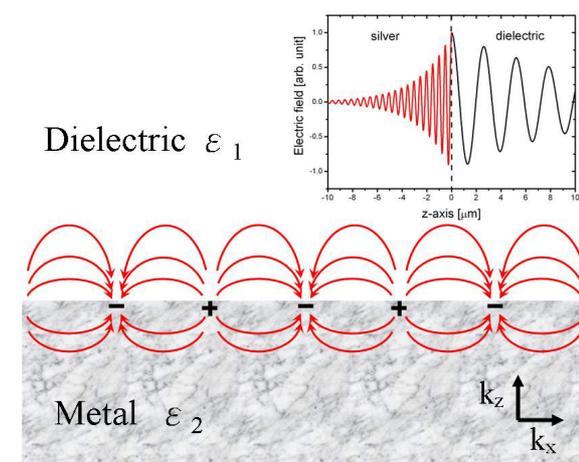
一、表面電漿子

表面電漿子 (surface plasmon) 是存於金屬與介電質介面上的表面電磁波[1,2]。在二十世紀初，就已經在金屬光柵的反射光譜中觀察到表面電漿子相關的光學現象。表面電漿子共振的高靈敏度，也被廣泛利用於化學、生物感測上[3]。表面電漿子模式會侷限在金屬表面附近，形成高度增強的近場 (highly enhanced near-field)。這表面增強的特性已經被利用於各類表面光譜的測量上，例如表面增強拉曼光譜學 (Surface-enhanced spectroscopy, SERS) [4]。長久以來，光學元件受限於光的繞射極限 (optical diffraction limit)，在光學元件的製成上一直未能達到極小、極高密度、極高效率的目的。最近，人們對奈米尺度下的光學現象產生了極大的興趣，引發了對奈米光學 (nano-optics) 與奈米光子學 (nanophotonics) 的熱烈研究[5,6,7]。表面電漿子模式的局域特性正好可以利用來突破光的繞射極限，希望能藉此發展出各式各樣奈米尺度的光學裝置，各類研究於今方興未艾[2,8,9,10]。本文介紹表面電漿子的基本原理，推導表面電漿子的共振條件及闡述電腦模擬計算的成果，特別著重在金屬面及金屬奈米粒子的表面電漿子模式的特性，以及表面電漿子在奈米光學의各種應用。

二、金屬平面上的表面電漿子模式

在金屬與介電物質 (或是真空) 之間形成的介面附近，金屬的電荷密度發生集體式電偶極振盪的現象 (如圖一所示)，我們稱為表面電漿振盪 (surface

plasma oscillation)，若將此振盪行為量子化，我們稱



圖一：電荷密度在金屬表面上發生集體式電偶極振盪電場分量的示意圖。 $z < 0$ 是金屬的部分， $z > 0$ 是介電材料或是真空的部分。 ϵ_1 ， ϵ_2 分別代表介電物質和金屬的介電係數。電場離開介面會呈指數函數衰減的情況。電場在金屬內部衰減率要比在介電物質來得大。

為表面電漿量子波 (surface plasmon polariton)。金屬平面上的表面電漿子以表面波 (surface wave) 的形式在金屬與介電物質形成的介面上傳播。我們在此詳細推導金屬與介電物質平坦介面上的表面電漿子的模式。先考慮一表面波分別以 TM 和 TE 兩種不同的偏振方式在介面上傳播。TE 偏振是指電場方向垂直於圖一的 xz 平面，而 TM 偏振是指磁場方向垂直於圖一的 xz 平面。介面的位置是在 $z = 0$ 時，則 TM 和 TE 這兩種表面波的電場和磁場的波函數分別可以表示如下：

TE mode

$z > 0$

$$\mathbf{H}_1 = (H_{x1}, 0, H_{z1})e^{i(k_{x1}x+k_{z1}z-\omega t)}$$

$$\mathbf{E}_1 = (0, E_{y1}, 0)e^{i(k_{x1}x+k_{z1}z-\omega t)}$$

$z < 0$

$$\mathbf{H}_2 = (H_{x2}, 0, H_{z2})e^{i(k_{x2}x-k_{z2}z-\omega t)}$$

$$\mathbf{E}_2 = (0, E_{y2}, 0)e^{i(k_{x2}x-k_{z2}z-\omega t)}$$

TM mode

$z > 0$

$$\mathbf{H}_1 = (0, H_{y1}, 0)e^{i(k_{x1}x+k_{z1}z-\omega t)}$$

$$\mathbf{E}_1 = (E_{x1}, 0, E_{z1})e^{i(k_{x1}x+k_{z1}z-\omega t)}$$

$z < 0$

$$\mathbf{H}_2 = (0, H_{y2}, 0)e^{i(k_{x2}x-k_{z2}z-\omega t)}$$

$$\mathbf{E}_2 = (E_{x2}, 0, E_{z2})e^{i(k_{x2}x-k_{z2}z-\omega t)} \quad (1)$$

首先，我們先討論 TE mode 的表面波的性質。爲了滿足邊界條件 (boundary condition)，電場與磁場在介面上必須滿足

$$\begin{aligned} E_{y1} &= E_{y2} \\ \mu_1 H_{z1} &= \mu_2 H_{z2} \\ H_{x1} &= H_{x2} \\ k_{x1} &= k_{x2} \end{aligned} \quad (2)$$

μ_1 和 μ_2 分別對應於介電物質和金屬的磁導率 (permeability)。

利用 Maxwell 方程式中的

$$\nabla \times \mathbf{E}_i = -\mu_i \frac{\partial \mathbf{H}_i}{\partial t}, \quad i = 1, 2, \text{ 我們可以得到}$$

$$\begin{aligned} k_{z1} E_{y1} &= -\mu_1 \omega H_{x1} \\ -k_{z2} E_{y2} &= -\mu_2 \omega H_{x2} \\ k_{x1} E_{y1} &= -\mu_1 \omega H_{z1} \\ k_{x2} E_{y2} &= -\mu_2 \omega H_{z2} \end{aligned}$$

對於非磁性材料，我們知道 $\mu_1 \approx \mu_2$ 。利用 (2) 的結果，我們得到的結果爲

$$k_{z1} = -k_{z2} \quad (3)$$

但是根據色散關係 (dispersion relation)，

$$\begin{aligned} k_{x1}^2 + k_{z1}^2 &= \varepsilon_1 \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \\ k_{x2}^2 + k_{z2}^2 &= \varepsilon_2 \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \end{aligned} \quad (4)$$

從 (4) 可以看出，當 $\varepsilon_1 \neq \varepsilon_2$ 的時候，結果 (3) 是矛盾的。

由此在數學上我們可以證明金屬性表面電漿量子波不以 TE mode 的偏振方式存在。從另一方面來看，我們可以從邊界條件來瞭解爲何不存在 TE mode 的表面電漿子振動模式。根據邊界條件，TE mode 的電場在介面上必須保持連續，換言之 TE mode 振動方式在介面上是不會產生感應電荷，缺少了感應電荷也就不可能激發表面電漿子效應。然而，以上這些討論，在人造的負折射物質出現後，就不再成立了 [11,12]。負折射物質可以有負的磁導率，可以容許 TE mode 的表面電漿子振動模式存在。

接下來，我們要討論 TM mode 表面波的性質。爲了要求滿足邊界條件，電場與磁場在介面上必須滿足

$$\begin{aligned} H_{y1} &= H_{y2} \\ E_{x1} &= E_{x2} \\ \varepsilon_1 E_{z1} &= \varepsilon_2 E_{z2} \\ k_{x1} &= k_{x2} \end{aligned} \quad (5)$$

ε_1 和 ε_2 分別對應於介電物質和金屬的介電係數 (relative permittivity or dielectric constant) 考慮表面波對稱的因素，所以要求 $E_{z1} = -E_{z2}$ ，因此我們得到介電物質和金屬的介電係數之間的關係須爲

$$\varepsilon_2 = -\varepsilon_1 \quad (6)$$

(6) 也解釋了爲什麼我們需要利用金屬 (金屬具有負的介電係數) 來激發表面電漿量子波。我們可以利用 (6) 的結果來得到平板表面電漿子頻率 ω_{sp} (surface

plasmon frequency)。利用 Drude's model 可以得到金屬在高頻極限下的介電係數為：

$$\varepsilon_2(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (7)$$

ω_p 是塊材電漿共振頻率 (bulk plasma frequency)。將結果 (7) 代入 (6) 中，我們可以得到，

$$\varepsilon_1 + 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega_{sp}^2} = 0 \quad (8)$$

$$\omega_{sp} = \omega_p \sqrt{\frac{1}{\varepsilon_1 + 1}}$$

若 $\varepsilon_1 = 1$ (在真空的背景)， $\omega_{sp} = \omega_p / \sqrt{2}$ 。表面電漿子共振頻率是塊材電漿共振頻率的 $1/\sqrt{2}$ 倍。利用

Maxwell 方程式中的 $\nabla \times \mathbf{H}_i = \varepsilon_i \frac{\partial \mathbf{E}_i}{\partial t}$, $i = 1, 2$ ，我們可以

以得到

$$\begin{aligned} k_{z1} H_{y1} &= \varepsilon_1 \omega E_{x1} \\ k_{x1} H_{y1} &= -\varepsilon_1 \omega E_{z1} \\ k_{z2} H_{y2} &= -\varepsilon_2 \omega E_{x2} \\ k_{x2} H_{y2} &= -\varepsilon_2 \omega E_{z2} \\ \frac{k_{z1}}{\varepsilon_1} + \frac{k_{z2}}{\varepsilon_2} &= 0 \end{aligned} \quad (9)$$

將 (9) 的結果代入邊界條件 (5) 中，我們可以得到金屬平面的表面電漿子的色散關係：

$$k_{sp} = k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}} \quad (10)$$

結果 (10) 說明了表面電漿子波是以 TM mode 偏振的表面波。

現在我們更詳細地討論金屬平面的表面電漿子的色散關係。因為金屬的介電係數可以複數的形式

$\varepsilon_2 = \varepsilon_2' + i\varepsilon_2''$ 來表示，所以 k_{sp} 也可以表示為

$k_{sp} = k_{sp}' + ik_{sp}''$ 的複數形式。

將 $\varepsilon_2 = \varepsilon_2' + i\varepsilon_2''$ 代入 (10) 中，得到

$$\begin{aligned} k_{sp} &= k_{sp}' + ik_{sp}'' = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_1(\varepsilon_2' + i\varepsilon_2'')}{\varepsilon_1 + (\varepsilon_2' + i\varepsilon_2'')}} \\ &= \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_1(\varepsilon_2'^2 + \varepsilon_2''\varepsilon_1 + \varepsilon_2''^2) + i\varepsilon_2''\varepsilon_1^2}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2')^2 + \varepsilon_2''^2}} \\ &= \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_1(\varepsilon_2'^2 + \varepsilon_2''\varepsilon_1 + \varepsilon_2''^2)}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2')^2 + \varepsilon_2''^2}} \left[1 + \frac{i\varepsilon_2''\varepsilon_1^2}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2')^2 + \varepsilon_2''^2} \right]^{\frac{1}{2}} \\ &= k_{sp}' \left[1 + \frac{\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \frac{i\varepsilon_2''\varepsilon_1^2}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2')^2 + \varepsilon_2''^2}}{k_{sp}'^2} \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (11a)$$

$$\text{where } k_{sp}' = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_1(\varepsilon_2'^2 + \varepsilon_2''\varepsilon_1 + \varepsilon_2''^2)}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2')^2 + \varepsilon_2''^2}}$$

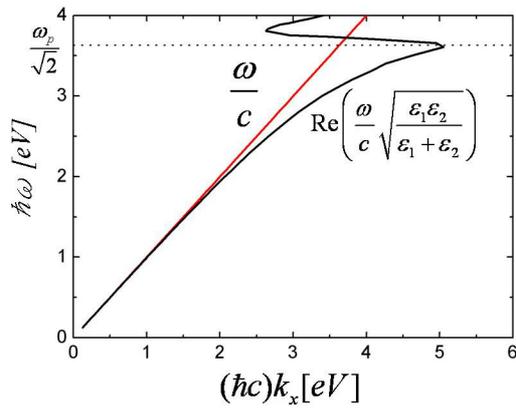
因為 $k_{sp}' \gg k_{sp}''$ 則我們可以

$$k_{sp} = k_{sp}' + ik_{sp}'' \approx k_{sp}' \left[1 + \frac{1}{2} \frac{\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \frac{i\varepsilon_2''\varepsilon_1^2}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2')^2 + \varepsilon_2''^2}}{k_{sp}'^2} \right] \quad (11b)$$

$$k_{sp}' = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_1(\varepsilon_2'^2 + \varepsilon_2''\varepsilon_1 + \varepsilon_2''^2)}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2')^2 + \varepsilon_2''^2}}$$

$$k_{sp}'' = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \frac{1}{2k_{sp}'} \frac{\varepsilon_2''\varepsilon_1^2}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2')^2 + \varepsilon_2''^2}$$

圖二是發生在空氣-銀表面上的電漿子的色散關係圖。當電漿子的頻率接近共振頻率 ω_{sp} 的時候表面波的 k_x 會達到極大值。紅色線代表平面波的色散關係。我們可以發現，在同一頻率下，表面電漿子的 k_x 要平面波來得大，所以以一般的平面波入射到金屬表面上是無法激發表面電漿子效應。若要激發金屬平面上的表面電漿子，實驗上是利用全反射產生消散波 (evanescent wave)，而消散波具有較大的 k_x 可以激發表面電漿子。另外也可以在金屬表面製成光柵來產生額外的 k_x 分量來達到激發表面電漿子的目的。



圖二：黑色曲線代表發生在空氣-銀(silver)表面上的電漿子的色散關係(dispersion relation)示意圖，紅色線代表平面波在真空環境傳播的色散關係。虛線是代表表面電漿子的振動頻率 ω_{sp} 。表面電漿子態是處在虛線以下低能量的區域。在同一頻率下，表面電漿子的 k_x 要平面波來得大，所以以一般的平面波入射無法激發表面電漿子效應。

因為表面電漿子是以表面波的形式存在，所以電場的強度都是集中在由金屬和介電物質形成的介面上。結果(6)中波向量 k_{z1} 和 k_{z2} 會因為 $k_{sp}' > \omega/c$ 和 $\epsilon_2' < 0$ 而為虛數。若是遠離金屬表面，場的強度會以指數函數衰減(參考嵌入圖一的小圖)。我們可以得到當電場的振幅衰減到 $1/e$ 的時候，深入金屬和介電物質的深度 D_i 為

$$D_i = \frac{1}{|k_{zi}|}, \quad k_{zi} = \left[\epsilon_i \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 - k_{sp}^2 \right]^{1/2}, \quad i=1,2 \quad (12)$$

此外，因為 k_{sp} 存在虛數的部分，這表示表面電漿子在介面傳播的時候亦會出現強度呈指數函數衰減的現象。我們可以計算當表面波的強度衰減到 $1/e$ 的時候，表面波的傳播距離為

$$L_i = \frac{1}{2k_{sp}''}, \quad i=1,2 \quad (13)$$

在達到表面電漿子共振條件時， D_i 與 L_i 都會達到最小值，此時表面電漿子模式同時在平行介面與垂直介面方向上達到高度侷限，可以聚集在遠小於光的繞射極限容許的範圍內。這展示了表面電漿子模式的高度局域的特性。

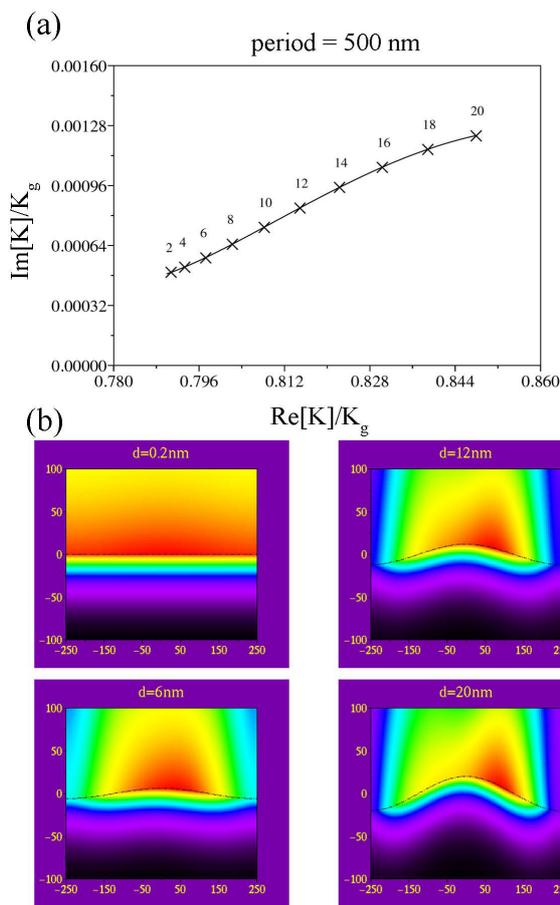
三、金屬面上的表面電漿子模式

如果金屬與介電質(或真空)的介面不是完全平坦的，而是有些起伏。則其表面電漿子模式會隨著起伏的大小、週期、及形式而有所改變。如前段所述，由於表面電漿子的 k_x 要入射平面波來得大，所以只是以光照射在金屬介面上無法激發表面電漿子。要激發金屬介面上的表面電漿子，常見的方法是利用全反射時所產生的消散波，或是在金屬介面上製作週期性起伏結構，也就是光柵，來激發表面電漿子。這樣的週期性起伏結構會如何改變表面電漿子模式呢？

舉最單純的例子而言，如果銀與空氣的介面不是平坦的，而是隨

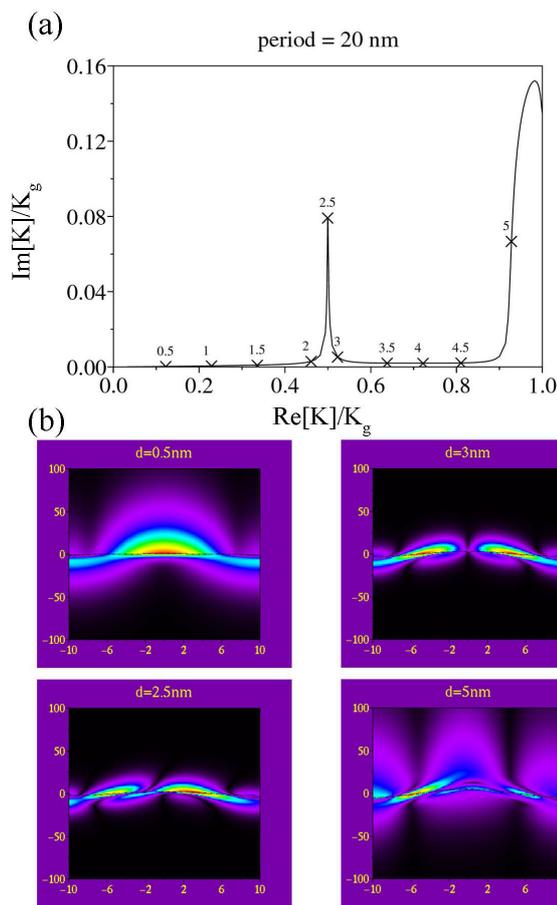
$$f(x) = d \cos(k_g x) \quad (14)$$

而起伏。其中 d 是起伏的高度， L 是週期性起伏的週期， $k_g = 2\pi/L$ 。對這樣的問題，無法如第二節中依邊界條件得到解析解，而必須依賴電腦模擬求得數值解。在此我們利用座標轉換微分法(coordinate-transformation differential method)，採用(14)式的曲線座標，得到比較複雜的 Maxwell 方程式，再依曲線的邊界條件求得表面電漿子模式及其傳播常數 k_{sp} [13]。



圖三：(a)在依餘弦函數起伏的銀-空氣介面的表面電漿子傳播常數隨起伏高度 d 變化的情形。曲線上的數目為起伏高度 d (單位為奈米)。(b)在不同起伏高度的表面電漿子模式的近場(磁場)分布。依餘弦函數起伏的週期為 500 nm，接近光波波長 650 nm。

若設頻率為 4.615×10^{14} Hz (相當於光波波長 650 nm)。在 $L=500$ nm，與光波波長 650 nm 接近時，自圖三(a)中可見其表面電漿子模式的傳播常數 K 會起伏的高度而改變，但與平坦金屬平面的傳播常數差異不大。圖三(b)中顯示在各起伏高度 d 的表面電漿子模式的近場(磁場)分布。在起伏高度很小時 ($d=0.2$ nm)，表面電漿子模式和平面的模式非常接近。但當起伏高度逐漸增加時，表面電漿子模式開始局域化，先是集中在起伏的尖端，再移動到起伏的另一側。

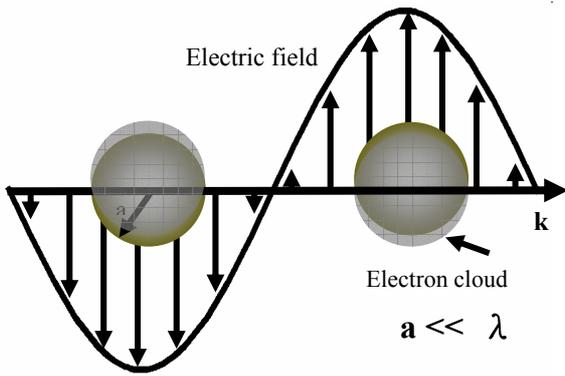


圖四：(a)在依餘弦函數起伏的銀-空氣介面的表面電漿子傳播常數隨起伏高度變化的情形。曲線上的數目為起伏高度 d (單位為奈米)。(b)在不同起伏高度的表面電漿子模式的近場(磁場)分布。依餘弦函數起伏的週期為 20 nm，遠小於光波波長 650 nm。

在 $L=20$ nm，遠小於光波波長時，自圖四(a)中可見其表面電漿子模式的傳播常數 K 會起伏的高度而作劇烈改變。只要幾個奈米的起伏高度，表面電漿子模式的傳播常數 K 就會迅速增加，特別在兩處傳播常數帶有很大的虛數部分，表示表面電漿子模式在延介面方向衰減極快。圖四(b)中，表面電漿子模式的近場(磁場)分布也呈現高度局域性，僅在金屬表面數奈米範圍內。這說明了在遠小於光波波長時，表面電漿子模式對金屬表面的起伏格外敏感，高度局域的特性也更加顯著。

四、金屬粒子的表面電漿子模式

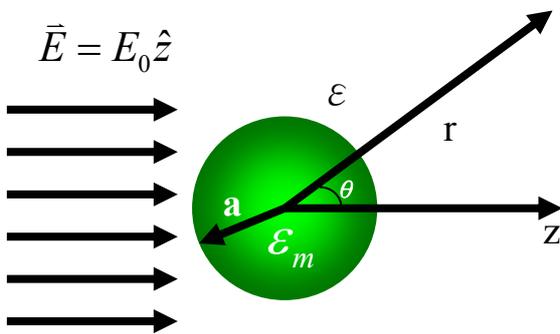
除了在金屬平面上會產生表面電漿子，另外，在



圖五：金屬奈米球受到外加電磁場作用下激發電漿子振盪示意圖。金屬球上導電電子團受到電場作用後，以球體為中心發生電偶極振盪現象。實際情況金屬球半徑 a 要比入射波波長 λ 要小許多。

金屬奈米粒子表面也會產生所謂的局域化表面電漿子 (Localized surface plasmon) (如圖五所示) [14]。考慮一遠比入射光波長 λ 要小的圓球形金屬奈米粒子，因為奈米粒子非常小，金屬粒子的集膚效應 (Skin depth effect) 可以忽略。當它受到入射光的照射後，奈米粒子上的導電電子團會受到入射電場的影響發生集體振盪的現象，我們稱之為奈米粒子的電漿子現象 (Particle plasmon)。由於這樣的振盪行為發生在非常小的奈米粒子上，我們也稱之為局域化表面電漿子。

當球形金屬奈米粒子大小遠小於入射光的波長，奈米粒子可以被視為處在一個電場恆定的環境，所以可以利用準靜電理論 (Quasi-static approximation) 來描述它的振盪行為。



圖六：金屬球半徑為 a 介電係數為 ϵ_m 處在一個介電係數 ϵ 的環境且存在一均勻的電場 $\vec{E} = E_0\hat{z}$ 。

考慮一非常小的金屬球半徑為 a 介電係數為 ϵ_m 處在一個介電係數 ϵ 的環境且存在一均勻的電場 $\vec{E} = E_0\hat{z}$ (如圖六所示)。當我們考慮一階近似下的結果，我們得到金屬球內外的電位函數 Φ_{in} ， Φ_{out} 可表示如下：

$$\begin{aligned}\Phi_{in}(r, \theta) &= Ar \cos \theta & (r < a) \\ \Phi_{out}(r, \theta) &= -E_0 r \cos \theta + \frac{B}{r^2} \cos \theta & (r > a)\end{aligned}\quad (15)$$

其中 $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ ， A 和 B 是函數係數。

為了能夠解 Laplace's equation $\nabla^2 \Phi = 0$ ，電位函數需要滿足邊界條件 (boundary condition) 即：

$$\begin{aligned}\Phi_{out}(a, \theta) &= \Phi_{in}(a, \theta) \\ \epsilon E_{out} \hat{n} &= \epsilon_m E_{in} \hat{n}\end{aligned}\quad (16)$$

由邊界條件我們可以得到 A 和 B 係數的分別為：

$$\begin{aligned}A &= -\left(\frac{3\epsilon}{\epsilon_m + 2\epsilon}\right) E_0 \\ B &= a^3 \left(\frac{\epsilon_m - \epsilon}{\epsilon_m + 2\epsilon}\right) E_0\end{aligned}\quad (17)$$

將結果 (3) 代回結果 (1) 我們可以得到球內外的電位函數，

$$\begin{aligned}\Phi_{in}(r, \theta) &= -\left(\frac{3\epsilon}{\epsilon_m + 2\epsilon}\right) E_0 r \cos \theta & (r < a) \\ \Phi_{out}(r, \theta) &= -E_0 r \cos \theta \\ &\quad + \left(\frac{\epsilon_m - \epsilon}{\epsilon_m + 2\epsilon}\right) \frac{E_0 a^3}{r^2} \cos \theta & (r > a)\end{aligned}\quad (18)$$

我們要分析的是金屬球外的電位函數 Φ_{out} 。可以將 Φ_{out} 改寫成如下：

$$\begin{aligned}\Phi_{out}(r, \theta) &= \underbrace{-E_0 r \cos \theta}_{\text{incident field}} + \underbrace{\frac{p}{4\pi\epsilon r^2} \cos \theta}_{\text{ideal dipole field}} \\ p &= \epsilon\alpha E_0 \\ \alpha &= 4\pi a^3 \left(\frac{\epsilon_m - \epsilon}{\epsilon_m + 2\epsilon}\right)\end{aligned}\quad (19)$$

其中 p 是電偶極 (dipole moment)， α 是極化強度

(polarizability)。

由結果 (19) 可以把金屬球外的電場當作是外加場和一個位於原點的理想電偶以電偶極 p 產生的電場的線性疊加。結果 (19) 說明了，當我們要討論一個很小的金屬球的散射問題時，可以將金屬球由一個理想電偶來代替，將問題簡化為一個理想電偶在平面波波長為 λ 的照射下的散射問題。與靜電場不同的是，金屬球處在電磁場時，它的介電係數 ϵ_m 是一個與入射光頻率 ω 相關的物理量。

我們可以寫下一個理想電偶其電偶極為 $\bar{p} = \epsilon\alpha E_0 e^{-i\omega t} \hat{z}$ 位於 $z=0$ 的位置，受到一平面波其電場為 $\bar{E}_{inc} = E_0 e^{i(kx - \omega t)} \hat{z}$ 的照射下所產生的輻射電場 \bar{E}_s ：

$$\begin{aligned}\bar{E}_s &= \frac{e^{ikr}}{-ikr} \frac{ik^3}{4\pi\epsilon} \hat{r} \times \hat{r} \times \bar{p} \quad (kr \gg 1) \\ &= \frac{e^{ik(r-z)}}{-ikr} \frac{ik^3}{4\pi} \alpha E_0 e^{-i\omega t} e^{ikz} \hat{r} \times \hat{r} \times \hat{z} \\ &= \frac{e^{ik(r-z)}}{-ikr} \frac{ik^3}{4\pi} \alpha (\hat{r} \times \hat{r} \times \hat{z}) E_{inc}, \quad E_{inc} = E_0 e^{i(kz - \omega t)} \\ &= \frac{e^{ik(r-z)}}{-ikr} \bar{X} E_{inc}, \quad \bar{X} = \frac{ik^3}{4\pi} \alpha (\hat{r} \times \hat{r} \times \hat{z})\end{aligned}$$

我們可以利用上述的結果來計算消光截面積 C_{ext} (extinction cross section) 和散射截面積 C_{sca} (scattering cross section)。

$$\begin{aligned}C_{ext} &= \frac{4\pi}{k^2} \text{Re} \left\{ \bar{X} \cdot \hat{z} \right\}_{\theta=0} \\ &= \frac{4\pi}{k^2} \text{Im} \left\{ \frac{k^3}{4\pi} \alpha (\hat{r} \times \hat{r} \times \hat{z}) \cdot \hat{z} \right\}_{\theta=0} \\ &= k \text{Im} \{ \alpha \} \\ &= \pi a^2 4x \text{Im} \left\{ \frac{\epsilon_m - \epsilon}{\epsilon_m + 2\epsilon} \right\}, \quad x = \frac{2\pi a}{\lambda} \sqrt{\epsilon}\end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned}C_{sca} &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{|\bar{X}|}{k^2} \sin\theta d\theta d\phi \\ &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{k^4}{16\pi^2} |\alpha|^2 |\hat{r} \times \hat{r} \times \hat{z}|^2 \sin\theta d\theta d\phi \\ &= \frac{k^4}{16\pi^2} |\alpha|^2 \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |\hat{r} \times \hat{r} \times \hat{z}|^2 \sin\theta d\theta d\phi \\ &= \frac{k^4}{16\pi^2} |\alpha|^2 \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin^3\theta d\theta d\phi \\ &= \frac{k^4}{16\pi^2} |\alpha|^2 \frac{4}{3} 2\pi \\ &= \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 \\ &= \pi a^2 \frac{8}{3} x^4 \left| \frac{\epsilon_m - \epsilon}{\epsilon_m + 2\epsilon} \right|^2\end{aligned} \quad (21)$$

由 C_{ext} 我們可以看到當 $\epsilon_m + 2\epsilon = 0$ 的時候會達到共振的情況。利用 Drude's model 可以計算遠小於入射光波長的金屬球的共振頻率 ω_{LSP} 為

$$\omega_{LSP} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon + 2}} \quad (22)$$

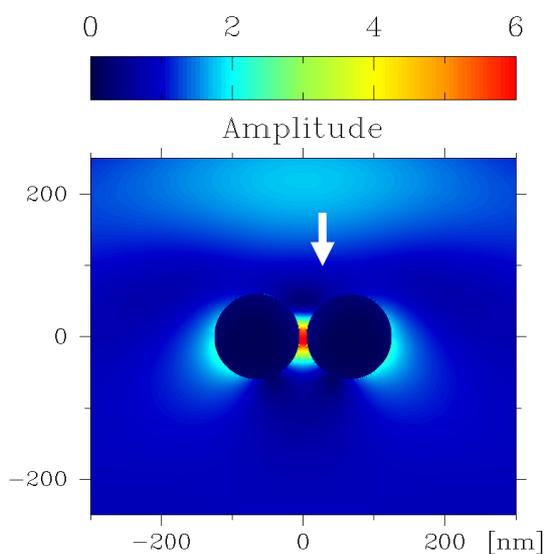
當背景介質是真空的時候，介電係數 $\epsilon = 1$ ，則 $\omega_{LSP} = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}}$ 。金屬奈米球的表面電漿子共振頻率要比金屬平面上的表面電漿子共振頻率要小。如果金屬奈米粒子的幾何形狀不是球形，則其表面電漿子共振頻率會隨金屬奈米粒子的幾何形狀及大小而有所改變 [14,15]。

五、金屬奈米粒子的組合

近來奈米科技進步日新月異，製作及操縱金屬奈米粒子有快速進展，研究人員可以將多顆金屬奈米粒子排列組合，塑造新穎獨特的光學性質。各種金屬奈米粒子組合的表面電漿子成為相當重要的研究對象。在此我們利用有限差分時域法 (finite-difference time-domain method) [16] 來模擬金屬奈米粒子組合的表面電漿子共振。有限差分時域法是將 Maxwell 方程式的時間與空間離散化，將偏微分方程式轉換為差分方程式，來模擬電磁波在時空中傳播的行為。這是相

當符合物理直觀的模擬，適合於研究複雜的系統的光學反應及隨時間變化的電磁波現象。

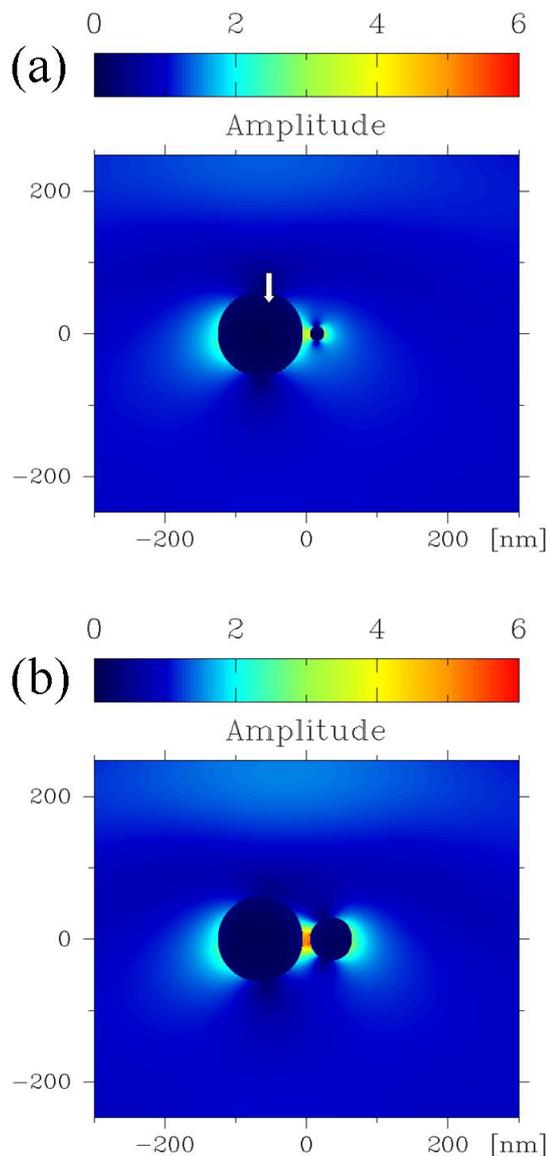
其中最簡單的組合是兩顆相同大小的金屬奈米粒子相互接近的情形[17,18]。圖七顯示兩個 60 nm 的金屬奈米柱（金屬奈米粒子的二維簡化情形）相距 10 nm 的近場（電場）分布。波長 650 nm 的 TM 模式平面波由圖的上方向下照射這對金屬奈米柱。入射光的電場極化方向是平行於圖面。此時在兩金屬奈米柱之間形成很強的局域電場，其強度為入射光強度的好幾十倍。如果兩奈米柱的間距縮短到 1~2 nm，金屬奈米柱間的局域電場更可以達到入射光強度的百倍以上。如果是以 TE 模式平面波照射，入射光的電場極化方向垂直於圖面，則兩金屬奈米柱之間的電場反而會趨近於零。這極化相關的現象可以用金屬奈米粒子的電偶極模型來解釋。在 TM 模式平面波照射時，兩金屬奈米粒子所引致的電偶極在兩粒子間隔附近方向相反，互相增強，產生強局域電場。在 TE 模式平面波照射時，則會互相抵消。



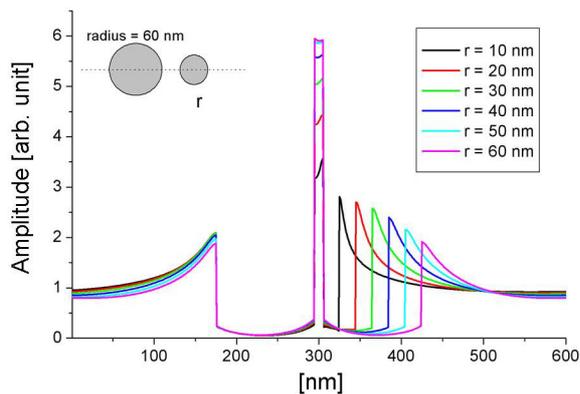
圖七：相同大小的銀奈米柱在 650 nm 平行光照射下的近場（電場）分布圖。奈米柱的半徑為 60 nm，奈米柱間的間距為 10 nm。TM 模式的入射光由圖的上方照射，奈米柱間形成很強的局域電場。

如果奈米柱對的大小不同，在 TM 模式平面波照射下，依然會在兩金屬奈米柱之間形成很強的局域電場，但其強度比相同大小的奈米柱對稍弱（參見圖

八、圖九）[19]。但是局域電場的範圍可以更小。局域電場不但在奈米柱間形成，也在小奈米柱的外側出現，如圖八(a)所示。此時小奈米柱的行為類似於奈米尺度的偶極天線，可以收集聚焦入射光，將能量匯聚於遠小於光波波長的奈米尺度範圍內。

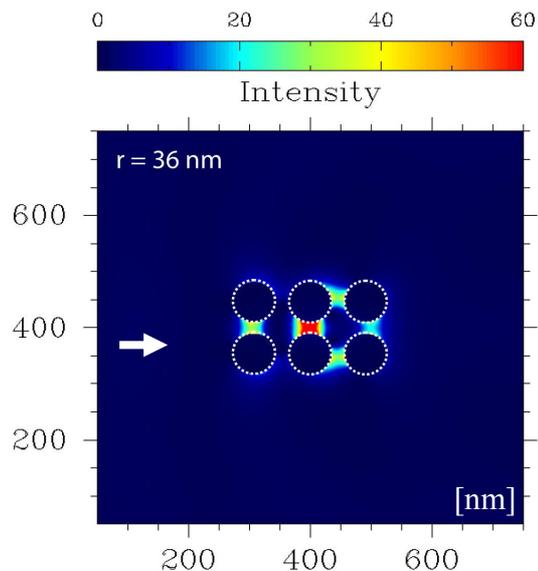


圖八：不同大小的銀奈米柱在 650 nm 平行光照射下的近場（電場）分布圖。大奈米柱的半徑為 60 nm，小奈米柱的半徑為(a) 10 nm 及(b) 30 nm。奈米柱之間的間距為 10 nm。TM 模式的入射光由圖的上方照射，每對奈米柱間形成很強的局域電場。



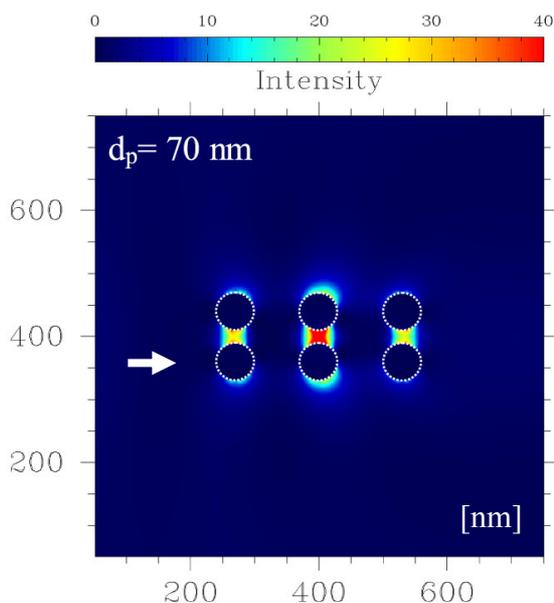
圖九：不同大小的銀奈米柱在 650 nm 平行光照射下的柱間主軸上的近場分布。柱間主軸的位置如插圖虛線。大奈米柱的半徑為 60 nm，小奈米柱的半徑由 10 nm 到 60 nm。奈米柱間的間距為 10 nm。

更進一步，將金屬奈米粒子對排成列，不但包括金屬奈米粒子對的交互作用，也引入粒子對與對之間的交互作用，可以發現更豐富的現象。由三對銀奈米柱所組成的陣列，如圖十所示，達到表面電漿共振條件時，在第二對間產生最強的局域電場，約為入射光強度的六十倍[20]。在第一及第三對間也存在強局域電場，甚至在第二對及第三對之間間隔中也存在強局域電場。如前文中所述，由於入射光電場的極化方向問題，對與對之間的本來不應產生強局域電場，在此是由於銀奈米柱對與對之間的交互作用所致。如果缺乏此對與對之間的交互作用，三對銀奈米柱的共振條件應該相同，其銀奈米柱間的電場強度也應該相同。但是由於這相當重要的對與對之間的交互作用，如圖十一所示，即使對與對之間的距離拉遠到 70 nm，大於銀奈米柱的直徑，依然在第二對間產生最強的局域電場。

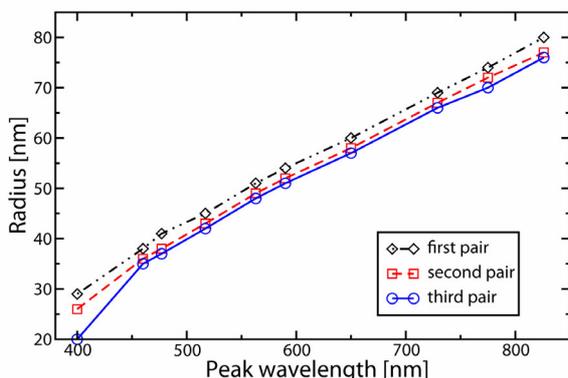


圖十：三對銀奈米柱在 460 nm 平行光照射下的近場(電場)強度分布圖。奈米柱的半徑為 36 nm，奈米柱對與對之間的間距為 20 nm。TM 模式的入射光由圖的左方入射。在此達到表面電漿共振條件，每對奈米柱間形成很強的局域電場，甚至在第二對及第三對間也形成很強的局域電場。

金屬奈米柱陣列的表面電漿共振現象可以用開放空腔模型 (Open cavity model) 來解釋。也就是說，這六個奈米柱形成一個開放的空腔，入射光在其間激發其基礎態。圖十二是在共振條件下，共振波長與銀奈米柱半徑之間的關係。兩者幾乎成正比。因為較大的銀奈米柱所形成的開放空腔較大，其基礎態的波長也會隨之增加，這正可以解釋圖十二中的線性關係。對某一半徑的銀奈米柱而言，三對奈米柱並非在同一波長時達到表面電漿共振條件。第一對奈米柱的共振波長略短於第二對奈米柱的共振波長，第三對奈米柱的共振波長又稍長於第二對奈米柱的共振波長。這個特性可以利用來選擇性的控制金屬奈米柱陣列的增強局域場。



圖十一：三對銀奈米柱在 460 nm 平行光照射下的近場（電場）強度分布圖。奈米柱的半徑為 30 nm，奈米柱對與對之間的間距為 70 nm。TM 模式的入射光由圖的左方入射。在此達到表面電漿共振條件，每對奈米柱間形成很強的局域電場，即使對與對之間的間距相當大，在第二對奈米柱間也產生很強的局域電場。



圖十二：不同半徑的銀奈米柱的表面電漿共振波長。奈米柱對與對之間的間距為 20 nm。

除了上述的情況外，金屬奈米粒子的組合還有許多其他的應用。金屬奈米粒子的各種組合可以提供極高的局域電場，提升表面增強拉曼光譜量測的效率，甚至於作單分子的光譜量測[21]。金屬奈米粒子陣列也可以在遠小於光波波長的尺度下，傳播及導引光，作為奈米光波導[8,22,23,24]。許多隨機分布的金屬奈米粒子，嵌在高密度近場光碟片中，更可以克服繞射極限，大幅提升近場光碟片的儲存容量[25,26,27]。

六、表面電漿子研究的展望

表面電漿子在金屬的表面傳播，離開金屬表面，其場的大小依指數函數迅速衰減。因此表面電漿子被約束在金屬表面，同時也增強金屬表面的電場。這局域特性使表面電漿子對金屬表面的特性格外敏感，也因此可利用來作為化學、生物的感覺裝置。在金屬表面增強的局域電場也已經被廣泛利用於表面拉曼光譜、二階諧波生成、及螢光等現象。表面電漿子的高度局域特性以及易於操縱的特性，在奈米光學的世代，是將光學元件體積縮小到遠小於光波波長的奈米尺度的重要途徑，可望能在奈米尺度下來聚焦、傳送、操縱光，而開啓奈米光子學的新世代。

（作者註：在本期物理雙月刊中，另有由邱國斌、蔡定平所撰「金屬表面電漿簡介」，可供參考。）

參考資料：

- [1] H. Raether, *Surface Plasmons* (Springer, New York, 1988).
- [2] A. V. Zayats, I. I. Smolyaninov, A. A. Maradudin, *Phys. Reports* **408**, 131 (2005).
- [3] D. A. Schultz, *Current Opinion in Biotechnology* **14**, 13 (2003).
- [4] M. Moskovits, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 783 (1985).
- [5] M. Ohtsu, K. Kobayashi, T. Kawazoe, S. Sangu, and T. Yatsui, *IEEE J. Selected Topics Quantum Electron.* **8**, 839 (2002).
- [6] S. Kawata, M. Ohtsu, and M. Irie ed. “*Nano-Optics*” (Springer, 2002).
- [7] P. N. Prasad, “*Nanophotonics*” (Wiley, Hoboken, NJ, 2004).
- [8] S. A. Maier, M. L. Brongersma, P. G. Kik, S. Meltzer, A. A. G. Requicha, and H. A. Atwater, *Adv. Mater.* **13**, 1501-1505 (2001).
- [9] S. Kawata ed. “*Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons*” (Springer, Berlin, 2001).
- [10] J. Tominaga and D. P. Tsai ed., “*Optical*”

Nanotechnologies - The Manipulation of Surface and Local Plasmons”, (Springer, Heidelberg, 2002).

- [11] 何符漢、蔡定平、劉威志, 物理雙月刊 24 期 4 卷, p. 558 (2002) .
- [12] 邱國斌、蔡定平, 物理雙月刊 25 期 3 卷, p. 373 (2003) .
- [13] W.-C. Liu, Opt. Express **13**, 9766 (2005).
- [14] C. Bohren and D. Huffman, “Absorption and Scattering of Light by Small Particles” (Wiley, New York, 1983).
- [15] J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, and S. Schultz, J. Chem. Phys. **116**, 6755 (2002).
- [16] A. Taflove and S. C. Hagness, “Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time-Domain Method”, 3rd ed. (Artech House, Boston-London, 2005).
- [17] J. Kottmann and O. Martin, Opt. Express **8**, 655 (2001).
- [18] J. Kottmann and O. Martin, Opt. Lett. **26**, 1096 (2001).
- [19] M.-Y. Ng and W.-C. Liu, Journal of Korean Physics Society **47**, S135 (2005).
- [20] M.-Y. Ng and W.-C. Liu, Proceedings of 5th Asia-Pacific Conference on Near-Field Optics (Niigata, Japan, 2005).
- [21] S. Nie and S. R. Emory, Science **75**, 1102 (1997).
- [22] M. Quinten, A. Leitner, J. Krenn, and F. Aussenegg, Opt. Lett. **23**, 1331 (1998).
- [23] J. R. Krenn, A. Dereux, J. C. Weeber, E. Bourillot, Y. Lacroute, and J. P. Goudonnet, Phys. Rev. Lett. **82**, 2590 (1999).
- [24] S. Maier, P. Kik, H. Atwater, S. Meltzer, E. Harel, B. Loel, and A. Requicha, Nat. Mater. **2**, 229 (2003).
- [25] 劉威志 林威志 蔡定平, 物理雙月刊 23 期 2 卷, p. 335 (2001).
- [26] T. C. Chu, W.-C. Liu, and D. P. Tsai, Opt. Commun. **246**, 561 (2005).

- [27] M.-Y. Ng and W.-C. Liu, Opt. Express **13**, 9422 (2005).

作者簡介

吳民耀：

國立臺灣師範大學物理系博士班學生
研究專長為近場光學及表面電漿子理論與模擬計算研究。

劉威志：

美國馬里蘭大學博士

現任國立臺灣師範大學物理系副教授。

E-mail:wcliu@phy.ntnu.edu.tw