

# 拉曼散射之表面訊號增益技術應用

## Surface Signal Enhancements of Raman Scattering and Its Applications

陳景翔、黃志清、陳冠榮、黃炳照

Ching-Hsiang Chen, Chih-Ching Huang, Kuan-Jung Chen, Bing-Joe Hwang

拉曼散射光譜已經被廣泛地使用到各個不同的科學領域，是現在做為探測分子結構及原子間交互作用力的一項利器。本文主要針對表面增益拉曼散射技術與針尖式增益拉曼散射技術之相關背景與設備做介紹。文中提出液態分子與固態薄膜兩種表面增益拉曼散射技術之應用實例。其一為結合奈米技術控制奈米粒子之顆粒大小與表面增益拉曼散射技術應用於水溶液稀薄染料分子之鑑定。其二為利用循環伏安法模式將其奈米粒子分散於導電高分子薄膜中，並將其薄膜控制在不同氧化還原電位，觀測其內部結構之變動。對於針尖式增益拉曼散射之應用而言，文中提出一石墨烯之實例，用以說明此技術之表面定位與分析功效。

Raman scattering technology is a powerful tool to identify molecule structures and atomic interactions and it has been widely applied in different fields. In this paper, we introduced the theories and instruments of surface enhanced Raman scattering (SERS) and tip enhanced Raman scattering (TERS) technologies. For the case of the SERS, we proposed two examples for the applications of surface enhanced Raman scattering including liquid molecules and solid state thin films. One is the combination of nanotechnology and surface enhanced Raman scattering to evaluate the scattering intensity of dilute dye molecules in liquid solution by controlling the size of nanoparticles. The other is the identification of solid state conductor polymer films. We deposited the conductor polymer film and dispersed nanoparticles by cycle volumetric method. We further controlled the redox potential by potential stat to evaluate in the inner structure transformations. For the case of the TERS, we provided a case as to identify graphene structures to demonstrate the orientation function of the TERS.

### 一、前言

拉曼散射 (Raman scattering) 是利用光散射現象來測定晶格及分子的振動模式、旋轉模式和樣品系統裡其他低頻模式的一種光譜技術。<sup>(1)</sup> 拉曼散射為非彈性散射，通常用來做激發的雷射範圍為可見光、近紅外光或近紫外光範圍。雷射與樣品內聲子進行交互作用，導致最後光子能量增加或減少，

依據這些能量的變化可得知其聲子模式。此現象與紅外光吸收光譜的基本原理相似，但兩者所得到的數據結果是互補的。如果一個樣品被一束雷射照射後，只有動量改變，沒有能量的交換，也就是光的頻率不變，即彈性碰撞，是為瑞立散射 (Reyleigh scattering)。自發性的拉曼散射是非常微弱的，並且很難去分開強度相對於拉曼散射高的瑞立散射，使得所得光譜訊號微弱，導致測定困難。然而，拉

曼系統可利用多光柵達到高程度分光，並利用濾波器 (notch filter) 去雷射，可得到能量的微小差異。由於早期光源技術發展之緣故，造成在測定上有所困難。雷射發明後，又因電子儀器之進步，使得拉曼散射技術有所突破。過去，光電倍增管被選擇為拉曼散射訊號的偵測計，其需要很久的時間才能得到結果。而現今的技術，傅立葉變換光譜儀和電荷耦合元件 (CCD) 偵測計的進步，在科學研究上，利用拉曼光譜研究材料特性越來越廣泛。

至今，除了一般的拉曼散射外，亦有多種的拉曼光譜分析，例如共振拉曼散射 (resonance Raman scattering)、非線性拉曼散射 (nonlinear Raman scattering)、偏極拉曼散射 (polarized Raman scattering)、表面增益拉曼效應 (surface enhanced Raman scattering)、針尖式增益拉曼效應 (tip enhanced Raman scattering) 等。

## 二、拉曼散射原理

當一束波數為  $\bar{\nu}_0$  的單色光入射一物體時，大部分的散射光具有和入射光相同的頻率。其中有極少數的散射光並非如此，若進一步分析它們的頻率分布，將發現這些散射光和入射光的波數間有  $\bar{\nu}' = \bar{\nu}_0 \pm \bar{\nu}_M$  的關係，也就是散射光在的附近成對的出現。從量子系統的觀點來看， $\bar{\nu}_M$  被發現和準粒子的振動、轉動、電子能階的轉移有關。這種頻率發生轉換的散射光和入射光不同之處在於其具有極化的特性，而且它的強度、極化特性都和觀察方向有關。也就是當光線照射到分子並且和分子中的電子雲及分子鍵結產生交互作用，這種頻率發生改變的散射現象叫做拉曼散射。在散射光譜中，這種新的譜線就稱做拉曼位移 (Raman shift)，且其整個譜線集合起來就叫做拉曼光譜。在分子的轉動光譜、振動光譜和電子光譜上均可觀察到拉曼散射光譜。其中轉動光譜的拉曼散射光相對於入射光的頻移範圍較小，振動躍遷光譜的拉曼散射光相對於入射光的頻率範圍和前者相較起來較大，而電子躍遷光譜的拉曼散射光相對於入射光的頻率範圍更大。

對於自發拉曼效應，光子將分子從基態激發到一個虛擬的能量狀態。當激發態的分子放出一個光

子後並返回到一個不同於基態的旋轉或振動狀態，在基態與新狀態間的能量差會使得釋放光子的頻率與激發光的波長不同。如果最終振動狀態的分子比初始狀態時能量高，所激發出來的光子頻率則較低，以確保系統的總能量守衡。這一個頻率的改變被稱為史托克位移 (Stokes shift) ( $\bar{\nu}' = \bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_M$ )。如果最終振動狀態的分子比初始狀態時能量低，所激發出來的光子頻率則較高，這一個頻率的改變被稱為反史托克位移 (anti-Stokes shift) ( $\bar{\nu}' = \bar{\nu}_0 + \bar{\nu}_M$ )<sup>(2)</sup>。如同前面所提及，拉曼散射是由於能量透過光子和分子之間的相互作用而傳遞，就是一個非彈性散射的例子。關於振動的配位，分子極化電位的改變或稱電子雲的改變量，是分子拉曼效應必定的結果。而拉曼散射強度與散射光角頻率的四次方、入射光強度與偏極化性的平方成比例。該模式頻率的改變是由樣品的旋轉和振動狀態決定。

## 三、拉曼散射光譜儀裝置

本實驗室使用的是顯微共焦拉曼系統 (BWII-Raman)，與傳統拉曼系統相比，此系統具有高反射率光路徑設計，可獲得更好的光通量。並且可以搭配不同的光學元件組合，做最佳化的調整，例如更換雷射的激發波長，或是利用雙光子進行偵測，用以獲得更好的拉曼散射光收光效率，進而提升整體系統的偵測靈敏度以及最佳的化性分析。除此之外，此顯微共焦拉曼系統可與原子力顯微鏡載台搭配，進行定位選擇針尖式增益拉曼散射實驗。其相關組件如下：

- (1) 雷射光源：可變功率之 300 mW 之 532 nm 雷射以及可變功率之 800 mW 之 785 nm 雷射。
- (2) 分光光譜儀：分光光譜儀的主要功能是將散射光分光分為三稜鏡和光柵兩種，其中光柵的分光效果較佳，且不會有吸收的問題，因此應用較廣。而此分光儀的內部原件主要包含狹縫、光柵 (1800、1200、600 gr/mm)、反射鏡以及驅動光柵以改變角度的馬達。可配合光柵角度的改變，不需更換濾光器即可在儀器的限定範圍內選定所要掃描的波段範圍。
- (3) 光譜偵測器：偵測器為電耦合偵測器 (charge

coupled device, CCD), 使用時需以電子式冷卻, 必須冷卻至溫度  $-70^{\circ}\text{C}$ , 降低暗電流雜訊 (dark current noise), 以便進行偵測。由於 CCD 可以一次同時以多通道之陣列記錄光子訊號強度並且轉換成電子形式供電腦進行分析, 所以可以大幅度節省偵測訊號所需的時間, 提高光譜的訊雜比 (signal to noise ratio, SNR)。

(4) 拉曼系統各儀器原件的配置：如圖 1 所示。

由於過渡金屬體系吸附單分子層物質, 只具有弱的表面增益效應, 在實驗方面對光譜儀靈敏度要求特別高。即使獲得表面增益拉曼效應活性極高的基材, 若在光譜實驗過程不注意優化儀器條件, 仍然很難取得好的表面增益拉曼散射訊號。對於靈敏性要求特別高之分析體系, 可利用在可見光區透光性極好之薄膜包於表面, 由於系統為共焦式設計, 光學可控制在所需之位置取得光譜。

#### 四、表面增益拉曼

拉曼光譜儀具有樣品非破壞性、不需繁瑣的樣品製備步驟、可直接測定氣體、液體和固體樣品以及樣品製備可用水作為溶劑等優點, 因此在含水溶液、不飽和碳氫化合物、藥品、聚合物結構、生物和無機物質等分析上具有良好的性能；它不只能夠

闡明分子結構, 還能對表面反應過程與介面反應過程做分析。儘管有那麼多優勢, 但是一般型拉曼光譜的訊號極為微弱, 尤其是在量測小分子上。Fleischmann 等人於 1974 年將單分子層吡啶吸附在經過粗糙化的銀電極表面後, 首次獲得吸附在銀電極表面的吡啶拉曼光譜<sup>(3)</sup>。Van Duyne 等人在研究中發現等量的測試分子置於粗糙化的銀電極表面, 其拉曼散射強度會比在溶液中增強約  $10^5 - 10^6$  倍<sup>(4)</sup>。實質上, 拉曼散射強度增強不只是因為粗糙結構使表面積增加, 其奈米結構材質的選擇, 亦可使拉曼散射強度有顯著的增強。Albrecht 及 Creighton 等人曾指出, 拉曼散射強度增強的原因來自於測試物本身的散射效率增強, 而非測試物在銀電極表面的吸附量增加所造成<sup>(5)</sup>。在 1982 年 Lee 和 Meisel 等人利用不同染劑吸附到奈米金屬的表面上產生的表面增益拉曼效應, 觀察到拉曼散射強度有明顯的提升<sup>(6)</sup>。

隨著近年來奈米科技的發展, 結合金屬奈米粒子運用表面增益拉曼散射光譜來提升拉曼散射強度已被廣泛運用。其應用領域包含：單一分子的檢測<sup>(7)</sup>、顏色染料的官能基辨別<sup>(8)</sup>、食品製程中有毒物質的偵測<sup>(9)</sup>、奈米碳管分子內結構分析<sup>(10)</sup>、半導體抗氧化製程上的殘餘雜質分析<sup>(11)</sup>, 或是分子在活性碳吸附效應的研究<sup>(12)</sup>、對環境有害物質的偵

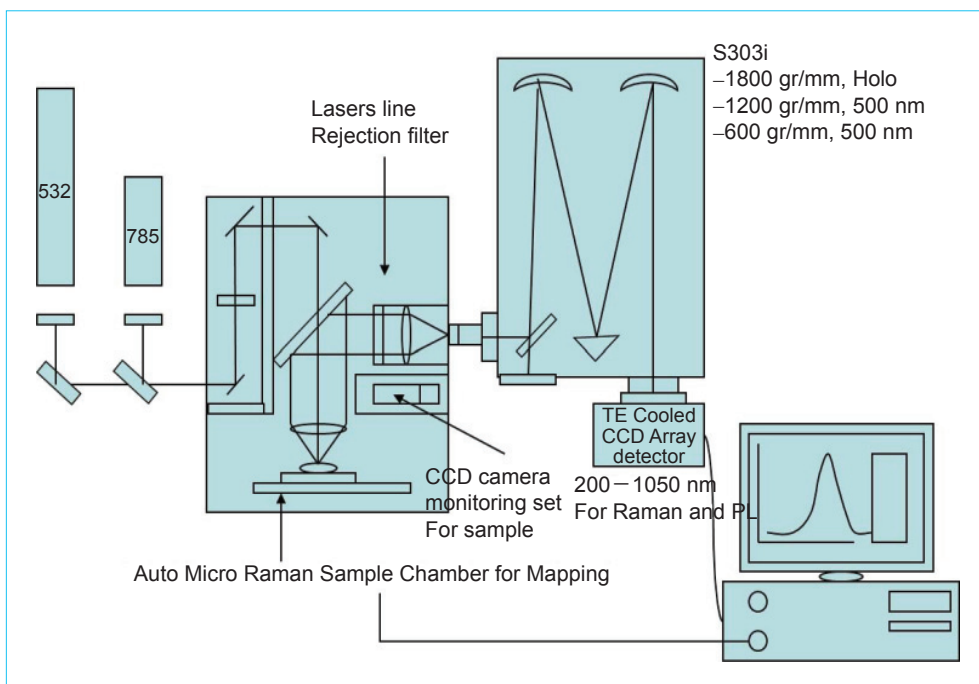


圖 1. 顯微拉曼光譜元件配置示意圖。

查，如 Neptunyl Ions<sup>(13)</sup>與 CN<sup>(14)</sup>，在醫學方面則包含血紅素、肌紅蛋白的偵測<sup>(15)</sup>等。

電磁效應造成面增益拉曼散射的主要機制，其增強效果也遠超過另一種化學效應機制。電磁效應源自奈米尺度下的金屬表面導電電子與激射光的電漿共振，因而在表面形成的局部巨大電場，即表面電漿子 (surface plasmon)。表面電漿子是存在於金屬與介電質介面上的表面電磁波。早期科學家曾在金屬光柵反射試驗中，觀察到與表面電漿子相關的光學現象，但由於光學元件受到光的繞射限制，長久以來在光學元件製成上未能達到一極高密度與效率之開發，因而對表面電漿子之應用並無深入探討。近幾年來，在奈米科技的發展下，利用光學在奈米尺度產生極大的差異化，發展出多種光學分析技術，更利用了表面電漿子模式來突破光的繞射限制。表面電漿子模式會侷限在金屬表面周圍，形成高度增強的近場 (highly enhanced near-field)。依據表面電漿子的形成特性，可被區分為表面電漿電磁耦子 (surface plasmon polariton, SPP) 及侷域表面電漿子 (localized surface plasmon, LSP) 兩大類<sup>(16)</sup>。在金屬與介電物質或是真空之間形成的界面附近，金屬的電荷密度發生聚集式的電偶極震盪現象，稱之為表面電漿振盪。若將此聚集式的振盪行為量子化，稱之為表面電漿電磁耦子，其能量會隨界面傳播。當表面電漿電磁耦子和光子進行能量轉換時，由於在界面和自由空間的傳遞會造成波向量差異，需給於額外的動量補償。而表面電漿共振侷限在金屬叢聚 (metal cluster) 或和金屬奈米粒子結構周圍稱之為侷域表面電漿子共振，其能量侷限於某一特定區域，能直接與光子進行能量轉換，進而產生表面電漿共振吸收與進場強烈電磁場增強。

要表達金屬的表面電漿共振頻率的特徵性質，量測其吸收光譜是最常見的方式。吸收光譜 (absorption spectrum) 又稱為消光光譜 (extinction spectrum)，其原理為一道全波長光穿透某物質後，穿透光功率會小於入射光功率，表示該物質吸收或是損耗了某些光強度，這之間衰弱的過程稱為消光，而被金屬吸收的光，其頻率即為金屬的電漿共振的頻率。部分文獻指出，金屬的電漿共振的頻率與金屬種類、顆粒形狀大小<sup>(17)</sup> 以及周遭的環境<sup>(18)</sup> 相關。Sandrock 等人<sup>(19)</sup> 製備球、棒、線三種奈米

金屬，發現電漿共振方向是沿著長軸進行的，且奈米金屬往線性形狀分布，吸收光譜會有紅位移的現象。Pan 等人<sup>(20)</sup> 也指出隨著金屬顆粒尺度越大，以及粒子型態由球型轉變成線型的過程中，吸收光譜會有紅位移的現象。而由於表面增益拉曼散射光譜相較於傳統拉曼光譜，其具有微量檢測以及表面相依的特性。相較於其他光譜技術，如紅外吸收光譜，則具有互補特性。通常紅外吸收光譜弱的分子其拉曼訊號較強，此兩種光譜可以互補不足。此外因為水分子的拉曼訊號微弱，不會干擾待測物的拉曼訊號，所以表面增益拉曼散射光譜也很適合量測水溶液中的生物分子。

對於表面增益拉曼散射基材而言，基本上可簡單分為含有表面電漿電磁耦子之過渡金屬奈米粒子製備或電極表面修飾。其過渡金屬奈米粒子製備可使用含浸法 (impregnation)、微乳化法 (microemulsion)、醇類還原法、催化性化學氣相沉積法 (catalytic chemical vapor deposition) 與膠體法 (colloidal method) 等。在此，本團隊試著以膠體法合成奈米粒子並控制其粒子大小，分別為 13 nm、32 nm 與 56 nm，用以探測其拉曼增益效應對及稀薄染料 Rhodamine 6G (R6G) 增強因子的差異。其不同粒徑金奈米粒子合成程序說明於後。

由於金奈米粒子之合成環境要求高，因此所有實驗器皿須以王水浸潤洗淨表面，再將王水沖洗乾淨不得殘留；配置藥品需使用超純水 (電阻值大於 15 MΩ)，並且檸檬酸鈉與四氯金酸反應時，要持續均勻攪拌以免影響合成製備。

### 1. 13 nm 奈米金粒子

- (1) 取 20 毫升濃硝酸與 40 毫升濃鹽酸混合，配置成約 60 毫升之王水，將所有欲使用之玻璃器皿如雙頸圓底瓶、分度吸量管、量筒和磁攪拌子等，皆以王水浸潤 5 至 10 分鐘，以自來水沖洗乾淨後，再以蒸餾水沖洗，最後放入烘箱內烘乾。
- (2) 以量筒量取 100 毫升之 1 毫莫爾四氯金酸溶液，加入一顆磁攪拌子後，將雙頸圓底瓶放置於攪拌器上的加熱包中，使用廣用夾固定。
- (3) 啟動加熱及攪拌調控鈕，加熱溶液至均勻沸騰。

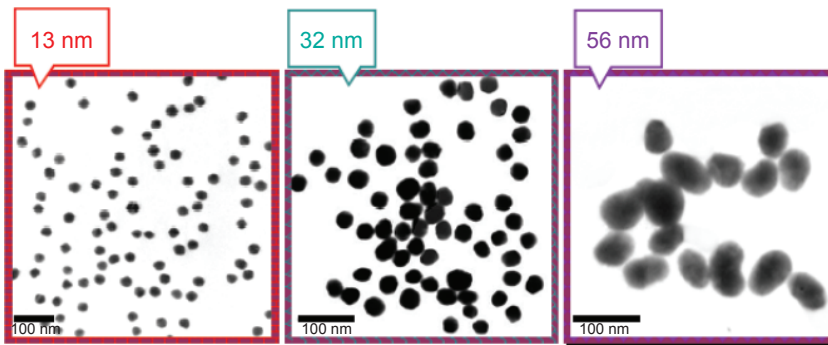


圖 2. 不同奈米金粒子大小之穿透式電子顯微鏡影像。

(4) 保持四氯金酸溶液在均勻沸騰狀態下，使用 1 毫升的分度吸量管，吸取 1 毫升的 400 毫莫爾檸檬酸鈉溶液迅速加入瓶中，觀察並紀錄溶液顏色隨時間的變化。持續攪拌 8 分鐘後停止加熱，移去加熱攪拌裝置，將合成好的金奈米粒子溶液浸泡在內裝 800 毫升自來水之 1000 毫升燒杯內，直到溶液溫度降到室溫。

## 2. 32 nm 奈米金粒子

- (1) 以量筒量取 100 毫升四氯金酸溶液 (0.01%)，倒入 250 毫升雙頸圓底瓶，加入一顆磁攪拌子後，將雙頸圓底瓶放置於攪拌器上的加熱包中，使用廣用夾固定。
- (2) 啟動加熱及攪拌調控鈕，加熱溶液至均勻沸騰。
- (3) 保持四氯金酸溶液在均勻沸騰狀態下，使用 1 毫升吸注器取 1 毫升三鈉檸檬酸鹽溶液 (1%) 迅速加入瓶中，觀察並紀錄溶液顏色隨時間的變化。持續攪拌 8 分鐘後停止加熱，移去加熱攪拌裝置，將合成好的金奈米粒子溶液浸泡在內裝 800 毫升自來水之 1000 毫升燒杯內，直到溶液溫度降到室溫。

## 3. 56 nm 奈米金粒子

- (1) 以量筒量取 100 毫升四氯金酸溶液 (0.01%)，倒入 250 毫升雙頸圓底瓶，加入一顆磁攪拌子後，將雙頸圓底瓶放置於攪拌器上的加熱包中，使用廣用夾固定。
- (2) 啟動加熱及攪拌調控鈕，加熱溶液至均勻沸騰。
- (3) 保持四氯金酸溶液在均勻沸騰狀態下，使用 1 毫升吸注器取 0.6 毫升三鈉檸檬酸鹽溶液 (1%)

迅速加入瓶中，觀察並紀錄溶液顏色隨時間的變化。持續攪拌 8 分鐘後停止加熱，移去加熱攪拌裝置，將合成好的金奈米粒子溶液浸泡在內裝 800 毫升自來水之 1000 毫升燒杯內，直到溶液溫度降到室溫。

金奈米粒子最常用紫外光／可見光 (UV-Vis) 光譜儀及穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscope, TEM) 進行粒子大小分布及形狀鑑定。金奈米粒子在吸收光譜中有一特定吸收波帶，稱做表面電漿共振波帶 (surface plasma resonance, SPR)，通常與粒子的形狀和大小有關。在此，我們以紫外光／可見光光譜儀量測此特性波帶，判斷所合成的金奈米粒子大小是否符合其表面電漿共振波帶。圖 2 為不同奈米金粒子大小之穿透式電子顯微鏡影像，其所得之粒徑大小與預期之粒徑相近。證明此合成方式可明確地控制金奈米粒子之顆粒大小。

圖 3 為不同奈米金粒子大小之紫外光／可見光光譜。尺寸越小的奈米金顆粒，所對應最佳的入射波長也越小，例如 13 nm 大小的奈米金顆粒，最佳的入射波長在 520 nm 附近。而尺寸越大的奈米金顆粒，所對應最佳的入射波長也越大，例如 32 nm 大小的奈米金顆粒，最佳的入射波長在 530 nm 附近；56 nm 大小的奈米金顆粒，最佳的入射波長在 540 nm 附近。正如之前文獻中所述，金屬的尺度大小改變會使吸收光譜的譜峰位置跟著改變；顆粒變小吸收光譜會有藍位移的情形，顆粒變大則有紅位移的情況。吸收光譜反應金屬的表面電漿共振頻率的特徵性質，也與表面增益拉曼散射的電磁效應息息相關，從這裡可以看出金屬顆粒大小的改變，吸收光譜譜線的位移與表面增益拉曼散射強度最佳的入射波長有著定性上的一致性。

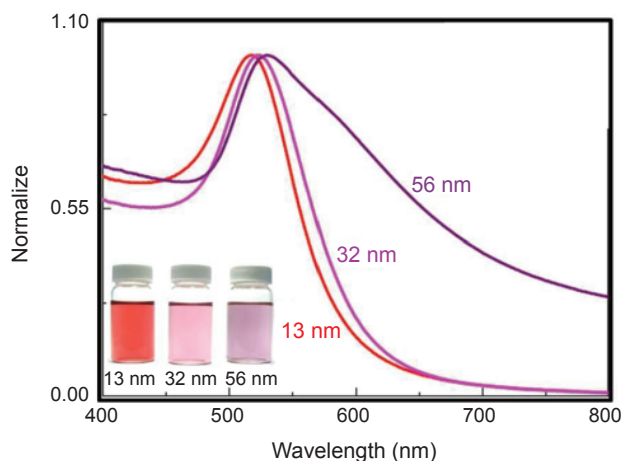


圖 3. 不同奈米金粒子大小之紫外光／可見光光譜。

將三種不同大小之奈米粒子分別取 100 微升，分別注入 1.9 毫升之  $1 \times 10^{-7}$  的 R6G 水溶液，將其置入超音波震盪機分散 4 小時。而後將其三支混合水溶液分別放置在拉曼機台分析。圖 4 為不同奈米金粒子大小吸附染料 R6G 分子之拉曼散射。由此圖可發現，其 32 nm 的金屬奈米粒子所得到的染料訊號最強，此現象可能是 32 nm 大小的奈米金顆粒最佳的入射波長最接近 532 nm 激發光源之緣故。Haes 等人<sup>(21)</sup>認為奈米金屬的吸收光譜峰值所在的位置會隨著顆粒大小、形狀而改變。雖然電磁效應是來自於金屬表面的表面電漿共振，而表面增益拉曼散射增強效果與激發光波長有關<sup>(22)</sup>，亦與色散關係、電漿共振頻率以及金屬介電常數有關<sup>(23)</sup>，然而亦有學者認為金屬吸收光譜的譜峰位置不必然與最佳激發光波長相等<sup>(24)</sup>。Weitz 等人<sup>(25)</sup>認為吸收光譜的譜峰位置與最佳激發光波長有可能相差 100 nm 以上。Driskel 等人<sup>(26)</sup>則指出當金屬的吸收譜線位置落在激發光波長與分子振動譜線位置之間時，表面增益拉曼散射的增強效果最好。此結果證明，將其奈米粒子直接於水溶液中與分子混合，便可有效地觀測待測分子之鍵結型態。

對於過渡金屬電極表面修飾應用於拉曼增益散射而言，依據以往金、銀與銅電極上表面增益拉曼散射增強效果之經驗，要獲得表面增益拉曼散射活性，必須對電極表面進行粗糙化處理。由於各種過渡金屬的物理化學性質不同，對不同的金屬，需發

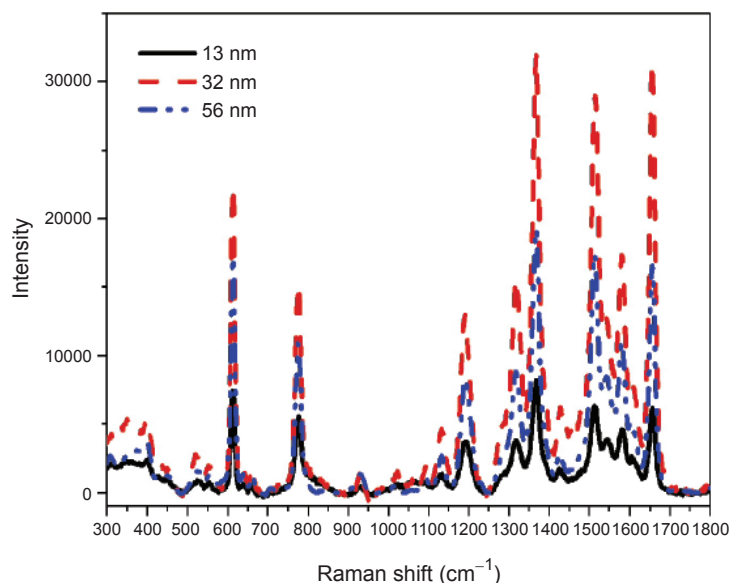


圖 4. 不同奈米金粒子大小吸附染料 R6G 分子之拉曼散射。拉曼測試條件為雷射波長：532 nm，雷射功率：25 mW，曝光時間：5 s，訊號累積次數：3 次。

展不同的粗糙方法。對較活潑的金屬如鐵、鈷與鎳等，電極常採用化學蝕刻與循環伏安等方式製備，提升表面增益拉曼散射活性<sup>(27, 28)</sup>。對鉑與銦金屬電極，常採用高頻方波電位或電流法製備，且可獲得較高之可逆性與穩定度<sup>(29)</sup>。本團隊將一片表面光滑之金基材與另一片表面已進行化學腐蝕處理過之表面粗糙度極高之金基材，分別放置於導電性高分子單體進行循環伏安法薄膜沉積。而後將其兩高分子膜放置於拉曼機台分析。圖 5 為導電性高分子

表 1. 導電性高分子 (PPy) 薄膜之拉曼散射光譜之特徵峰。

Peaks (cm <sup>-1</sup> ) in this work	Peaks (cm <sup>-1</sup> ) shown in the literature	Peaks assignments
930	939	C-H out-of-plane deformation
984	998	Ring deformation
1040	1044	C-H in-plane deformation
1049, 1306	1048, 1304	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> dopant ions
1244	1249	N-H in-plane deformation
1314, 1407	1326, 1392	Ring stretching
1560, 1610	1560-1630	C-C backbone stretching

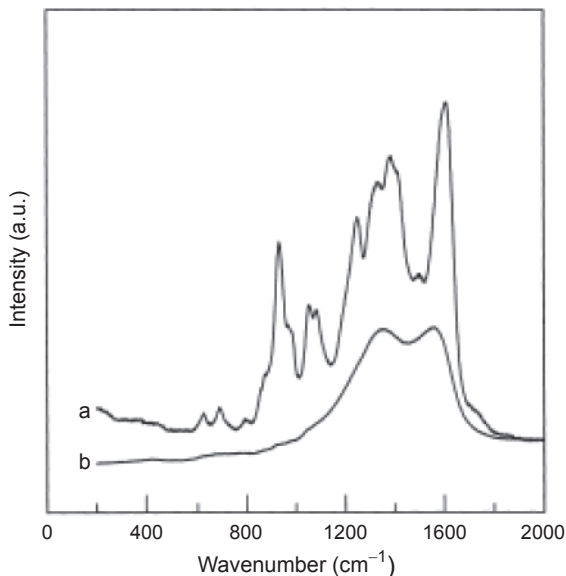


圖 5. 導電性高分子 (PPy) 薄膜之拉曼散射光譜，其中 a 為表面粗糙度極高之金基材，而 b 為表面光滑之金基材。其測試條件為雷射波長：785 nm；雷射功率：100 mW；曝光時間：5 s；訊號累積次數：3 次。

(PPy) 薄膜之拉曼散射光譜，由圖可知其表面較為粗糙之金基材，所得之拉曼訊號較為明顯，且可明確定義相關之拉曼散射峰，如表 1 所示。這也說明表面電極處理對表面增益拉曼散射增強之重要性。

本實驗進一步將奈米粒子分散於電極表面材料，設計一臨場表面增益拉曼散射光譜技術應用於

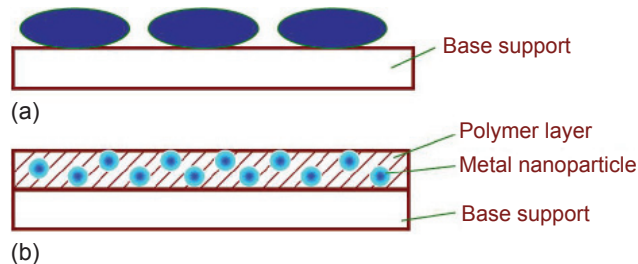


圖 6. (a) 表面已含有奈米銀粒子之玻璃基材與 (b) 經循環伏安法薄膜沉積後之示意圖。

導電性高分子薄膜 (PPy) 隨電位變化之即時結構觀測實驗。將一片表面已含有奈米銀粒子之玻璃基材，放置於導電性高分子單體進行循環伏安法薄膜沉積，其沉積之示意圖，如圖 6 所示。利用恆電位儀控制其沉積後之導電性高分子薄膜於不同之電位下，並架設於拉曼機台進行臨場分析。圖 7 為相對於 Ag/AgCl 參考電極下，不同電位下導電性高分子薄膜之臨場表面增益拉曼散射光譜。由圖可發現，其電極由升電位掃描再經降電位掃描之過程，其導電性高分子薄膜之拉曼散射峰皆有所改變。此說明導電性高分子薄膜經氧化還原過程，其結構官能機會有所差異。在此，可進一步觀測其 C = C bond backbone stretching 之強度變化與 N-H in-plane deformation 之相對波數變動，如圖 8 所示。其 C = C bond backbone stretching 隨著電位升高而強度上升，N-H in-plane deformation 之相對波數則往

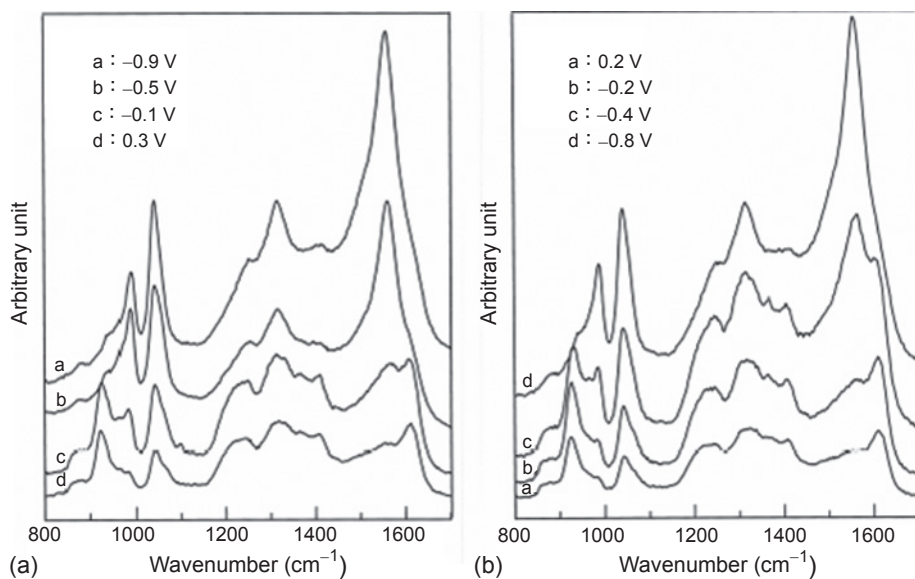


圖 7.

相對於 Ag/AgCl 參考電極下，不同電位下導電性高分子薄膜之臨場表面增益拉曼散射光譜，其中 (a) 圖為降電位掃描，其 a-d 分別為光譜在 -0.9、-0.5、-0.1 與 0.3 V；(b) 為降電位掃描，其 a-d 分別為光譜在 0.2、-0.2、-0.4 與 -0.8 V。其測試條件為雷射波長：785 nm，雷射功率：100 mW，曝光時間：5 s，訊號累積次數：3 次。

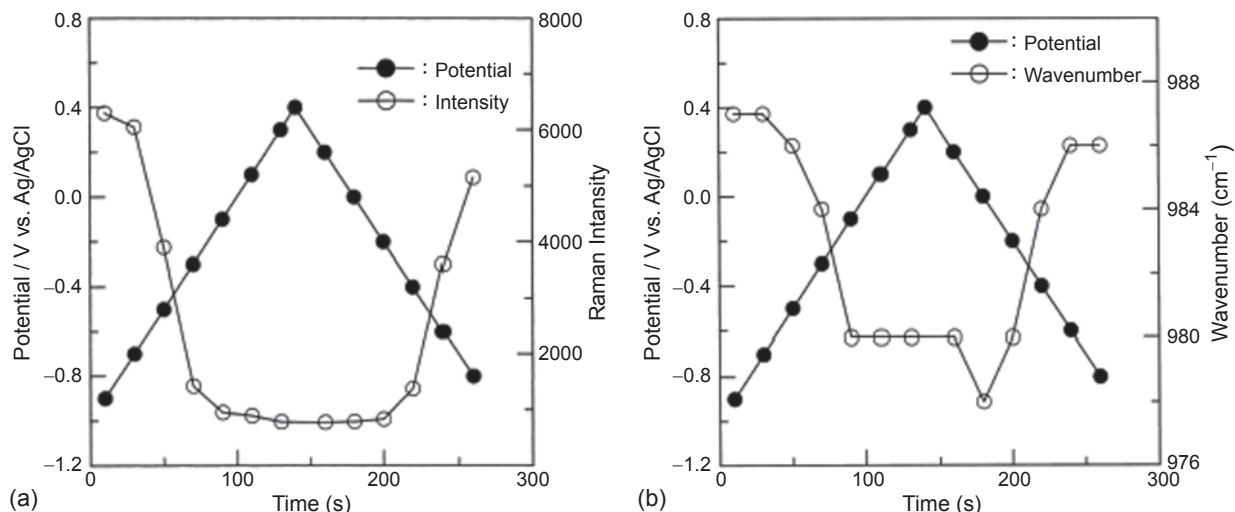


圖 8. 相對於 Ag/AgCl 參考電極下，隨時間變化時，其 (a) C = C bond backbone stretching 之強度變化與 (b) N-H in-plane deformation 之相對波數變動。

高波數移動，此為結構氧化過程；反之則為結構還原過程。此結果證實，利用奈米粒子分散於待測固態薄膜，配合表面增益拉曼散射亦可明確地觀察其相關之結構變動，可有效地進行薄膜研究分析。

## 五、針尖式增益拉曼散射

利用基材進行表面增益拉曼散射對薄膜定位分析會有所限制。掃描近場光學顯微鏡 (scanning near-field optical microscopy, SNOM) 的發明是第一次利用近場光學技術來突破光學繞射極限。其利用一個極微小的孔洞在近場的距離內來掃描待測樣品，孔徑小於入射光波長，透過孔徑照射或收集漸逝波 (evanescent wave) 得到掃描樣品的光學特性影像，其空間解析度約為孔洞大小。因為可搭配不同的雷射光源或光譜儀，所以除了掃描光學影像，也可收集到頻率域的資訊，是研究奈米材料光學特性的利器。由於光學繞射限制，拉曼光譜技術即使在理想條件下其空間辨識率也無法優於激發光的半波長<sup>(30)</sup>，搭配掃描近場光學顯微鏡或原子力顯微鏡，進行針尖式增益拉曼散射技術整合，便可突破其限制。

針尖式增益拉曼散射技術是利用探針掃描近場光學顯微鏡或原子力顯微鏡上之探針，控制其接近樣品約 1 nm 左右，將適當波長雷射照射於針尖

處，就可能在針尖和樣品之間間隙激發出局域化的等離子體，使該區域內的電磁場得到極大的增強，如圖 9 所示。理論上增強係數可達九個數量級<sup>(31)</sup>，而實驗上到目前為止最高增強約為六個數量級<sup>(32)</sup>。正由於增強的電磁場是高度局域化的，只能使那些處於針尖正下方的基底上分子的拉曼訊號得到增強，因而可以得到與針尖曲率半徑相近的空間辨識率。正因為它是利用針尖的增強效應，對基底和吸附分子沒有特殊要求，因而利用針尖式增益拉曼散射技術可以研究包括單晶和一些無任何增強之基底上的物種。理論上與電磁場增強相關之光學過程的訊號都應該得到增強，因而又延伸出一系列與增強光學相關的實驗技術，如針尖增強螢光。

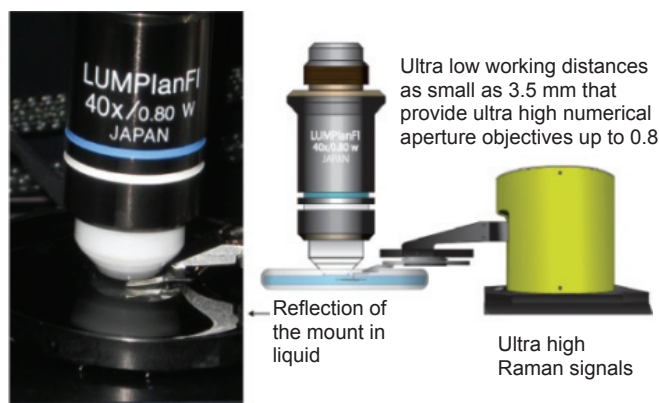


圖 9. 拉曼顯微鏡搭配原子力顯微鏡載台。

針尖式增益拉曼散射的實驗裝置目前可分為兩種，一種用得比較普遍，是垂直入射和收集方式，如圖 9 所示。上部是近場光學顯微鏡或原子力顯微鏡系統，被檢測的物種固定在透明的載玻片上表面，從而可以通過近場光學顯微鏡或原子力顯微鏡觀測樣品的表面形貌，激發光源入射與拉曼訊號收集都通過高數值孔徑的顯微鏡頭作動。第二種是以 60 度角入射和收集訊號<sup>(32)</sup>，在這種裝置中，拉曼入射和收集系統與近場光學顯微鏡或原子力顯微鏡在樣品同一側，必須要求合理地設計近場光學顯微鏡或原子力顯微鏡探頭與拉曼收集光路系統，使得兩套系統可以良好耦合且互不干擾。

在針尖式增益拉曼散射技術中，由於針尖上端可鍍上不同金屬，如金、銀、銅等，需選擇合適之激發雷射光源產生針尖增益效應，使得處於針尖和基底間的樣品訊號得到極大的增強。如果合適地選擇基底材料，可使得兩者光學性質很好地耦合，產生比針尖單獨存在時更強的增益效果，利用這種強的增強，可以研究在單晶電極上的吸附物種。例如以通過電化學腐蝕得到光亮的金針尖進行針尖式增益拉曼散射實驗，當此針尖逼近吸附  $\text{CN}^-$  的 Au (111) 表面，可以獲得基底的單晶電極上吸附的  $\text{CN}^-$  訊號，估算得到的針尖式增益拉曼訊號增強約  $4 \times 10^5$ <sup>(32)</sup>。以這樣強的增益，可研究大多數分子在單晶上的吸附行為。但是，在無針尖式增益拉曼散射存在下，得不到  $\text{CN}^-$  吸附的表面拉曼訊號，無法真正準確估算增強因子。

如果利用一個具有共振增強的分子，一方面該分子在單晶電極上表面可以形成一個單層的吸附物種，且能給出共振增強的表面訊號，另一方面在針尖存在下，該吸附分子可以給出針尖式增益拉曼散射，透過兩者的比較可以較準確地估算增強因子。Hartschuh 等人<sup>(33)</sup> 利用單壁碳奈米管開發針尖式增益拉曼成像技術，取得約為 23 nm 的空間辨識度，也證明了拉曼影像與原子力顯微成像相比具有化學靈敏性的優勢。Lee 等人<sup>(34)</sup> 利用臨場原子力顯微探針式拉曼建構單壁碳奈米管隨應力變動之應變過程。本研究團隊試著與以色列團隊 (Nanonics Imaging) 合作，將拉曼光譜聯結原子力顯微鏡進行針尖增益拉曼散射技術於石墨烯材料的研究，觀測

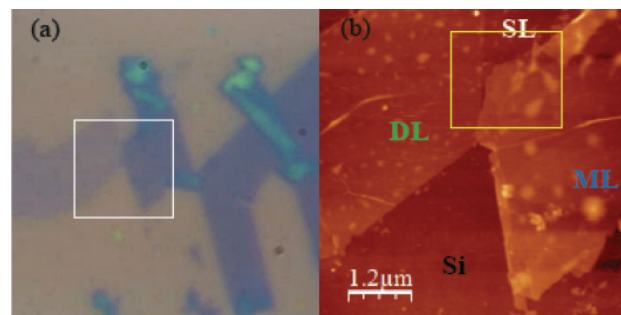


圖 10. (a) 在 100 倍物鏡下光學顯微影像與 (b) 原子力顯微影像。

不同厚度層上石墨烯結構變化與分布。圖 10 為所取得之石墨烯材料之光學顯微影像與原子力顯微影像，其中 SL、DL、ML 分別為單層區、雙層區與多層區。圖 11 為單層區、雙層區與多層區石墨烯之針尖式增益拉曼光譜。從圖譜可知，其拉曼訊號往高頻率移動。圖 12 為單層區、雙層區與多層區石墨烯之個別拉曼影像圖，由此圖像可辨識出單層區、雙層區與多層區石墨烯於樣品上之分布情形。因此，聯結近場光學顯微鏡與拉曼光譜進行針尖增益拉曼散射技術可得對樣品定位分析之功效，進一步觀測其表面結構之變化。

在生物化學方面，針尖式增益拉曼散射技術更是一種強大之研究利器。Carrier 等人<sup>(35)</sup> 利用針尖式增益拉曼散射技術探測蛋白質與配位基團的鍵結模式。Tanja 等人<sup>(36)</sup> 利用倒立式針尖增益拉曼散射技術探測生物膜與蛋白質或其他分子結構鍵結現象，如

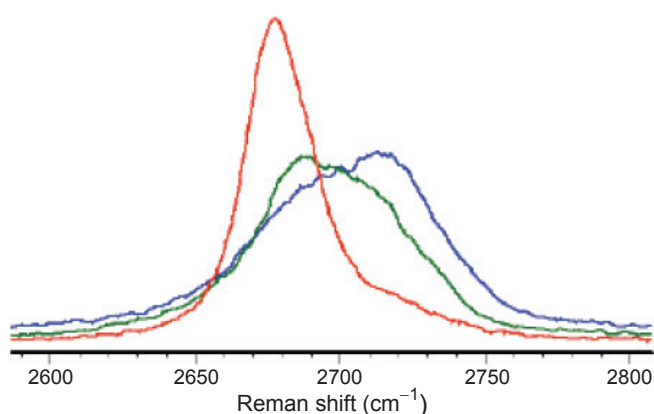


圖 11. 單層區 (紅)、雙層區 (綠) 與多層區 (藍) 石墨烯之針尖式增益拉曼光譜。

圖 12.  
單層區、雙層區與多層  
區石墨烯之個別拉曼影  
像圖。

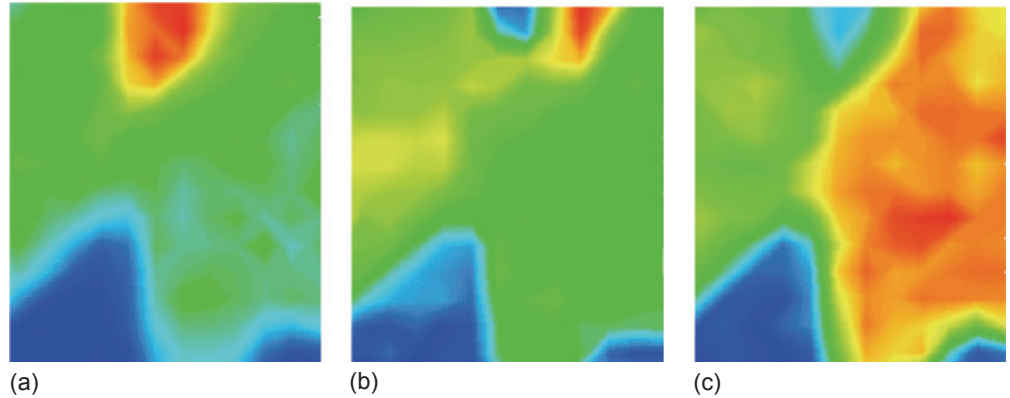


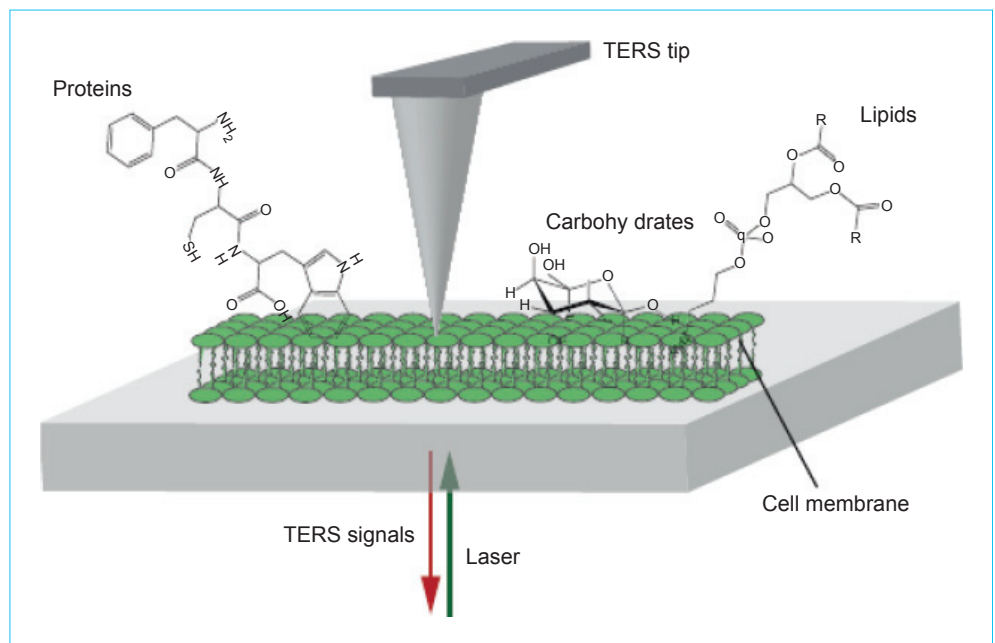
圖 13 所示。此研究更證實了針尖式增益拉曼散射技術在表面研究上，無論是無機材質或是生物薄膜，皆有其分析功效。

## 六、殼隔離奈米粒子增益拉曼散射

由於傳統針尖式增益拉曼散射技術的散射訊號僅從針尖截面積部分增強，如圖 14(b) 所示，相較於藉由奈米粒子均勻且規則散布於基板上的方式來增強，如圖 14(a) 所示，其訊號會較弱，這是因為均勻散布在基板上的每一個奈米粒子，都可比擬為一個奈米針尖，因此整體拉曼散射訊號強度會明顯較強。但是，奈米粒子表面容易化學吸附分析物分子，因此在增強分析物訊號的同時，奈米粒子與分

析物之間吸附的訊號也會同時被增強，造成訊號雜訊比變差，而導致後續判斷分析圖譜上的誤差。因此 Li 等人<sup>(37)</sup> 發展出了殼隔離奈米粒子增益拉曼散射的技術，此技術利用化學合成或原子層沉積的方式，在奈米金粒子 (粒徑 55 nm) 表面披覆一層厚度約 2 nm 的超薄二氧化矽或三氧化二鋁殼層，隔離分析物與奈米金粒子的直接吸附反應，進而提高拉曼散射圖譜的準確性，如圖 14 (c, d) 所示。因此，本實驗利用檸檬酸鈉還原法製備奈米金粒子 (粒徑 33 nm)，並結合自組裝單分子層技術將二氧化矽殼層披覆在奈米金粒子表面，製備出二氧化矽-金殼核結構奈米複合材料 (Au@SiO<sub>2</sub>)。由紫外光/可見光光譜結果看出，當奈米金粒子表面披覆一層二氧化矽之後，其吸收強度增強，這是由於二氧化矽的

圖 13.  
倒立式針尖增益拉曼散  
射技術於生物膜表面鍵結  
分析架設示意圖<sup>(36)</sup>。



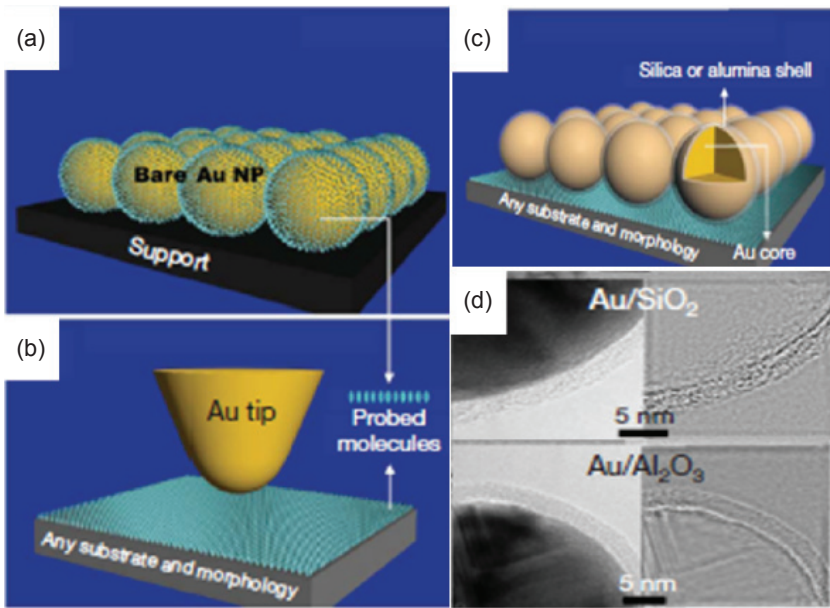


圖 14.

(a) 奈米金粒子增益拉曼散射簡圖，(b) 針尖式增益拉曼散射簡圖，(c) 殼隔離奈米粒子增益拉曼散射簡圖，(d) 二氧化矽-奈米金粒子殼核奈米與三氧化二鋁<sup>(37)</sup>。

反射指數比水高所造成，同時從 HRTEM 結果也可觀察出二氧化矽厚度約為 2 nm (如圖 15 所示)。

本實驗將裸奈米金粒子與二氧化矽-奈米金粒子殼核結構奈米複合材料滴覆在 *p* 型 (100) 空白的矽晶片上，製備出 SERS 活性基板，並對 1 mM pyrrole 單體進行拉曼檢測，由圖 16 結果顯示，pyrrole 單體在空白矽晶片上並無發現明顯的拉曼散射訊號。若是矽晶片表面經過奈米金粒子修飾過後，其拉曼散射訊號明顯增強，這是由於奈米金粒子彼此間的曲率半徑縮小一定程度之後，會造成電場放大，使得電磁效應加強，造成 SERS 效果變好。此結果再與 Au@SiO<sub>2</sub> 的結果比較，發現 600 cm<sup>-1</sup>、716 cm<sup>-1</sup>、807 cm<sup>-1</sup> 和 1453 cm<sup>-1</sup> 位置的峰

訊號變弱，而 934 cm<sup>-1</sup>、1079 cm<sup>-1</sup> 和 1594 cm<sup>-1</sup> 位置的訊號強度沒變，推斷可能是因為當奈米金粒子表面被超薄二氧化矽披覆過後，隔離 pyrrole 單體直接與奈米金粒子之間的化學吸附作用，並且二氧化矽僅有 2 nm 的超薄厚度，並不會明顯阻礙到奈米金粒子表面電漿共振效應，因此 SERS 效應依然存在。

## 七、結論

表面增益拉曼散射技術可藉由奈米粒子合成控制來進行訊號上的調適。其強度與奈米金屬顆粒的種類、大小、形狀、入射的波長有關。關於顆粒大

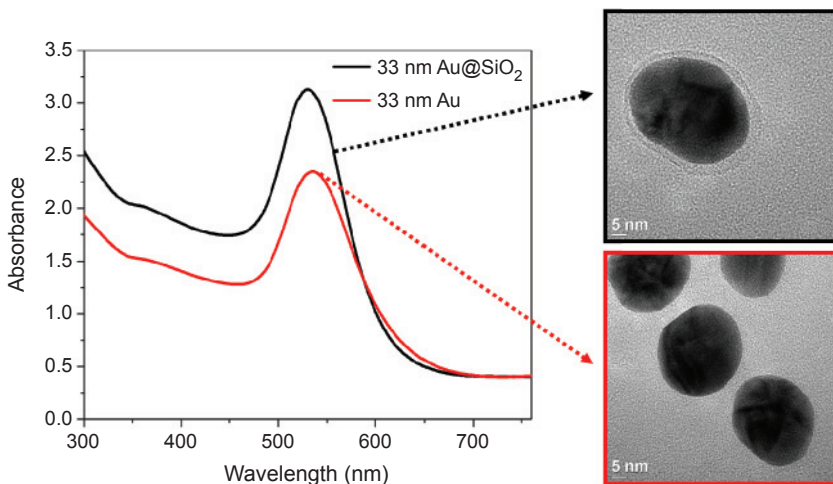


圖 15.

裸奈米金粒子與二氧化矽-金殼核結構奈米複合材料 (Au@SiO<sub>2</sub>) 之紫外光/可見光光譜。

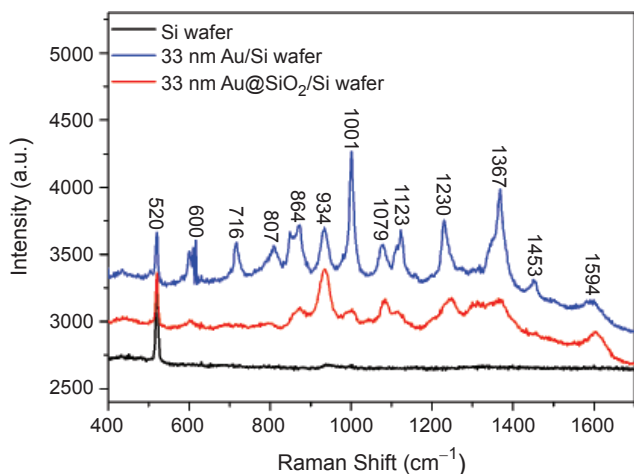


圖 16. 1 mM pyrrole 單體在不同 SERS 活性基板之拉曼散射光譜。其測試條件為雷射波長：785 nm，雷射功率：100 mW，曝光時間：5 s，訊號累積次數：5 次。

小與入射波長部分，在本實驗上也以定性方式證明這一點。隨著顆粒越大，最佳入射波長有紅位移的現象，這與奈米金屬顆粒隨顆粒越大吸收光譜峰值也有紅位移現象的趨勢相符合。本實驗亦證實，將奈米粒子分散於固態高分子薄膜中，可明確地建構固態高分子薄膜結構經氧化還原過程變化後之結構轉變。聯結原子力顯微鏡與拉曼光譜進行針尖增益拉曼散射技術，可進一步地觀測其表面結構之變化，亦可達到對樣品定位分析之功效。結合奈米技術與表面增益或針尖式拉曼散射技術之發展，可有效地提升對極微量分子與薄膜結構之建構。

## 參考文獻

- D. J. Gardiner, *Practical Raman spectroscopy*, Springer-Verlag (1989).
- S. Walker, B. P. Straughan, *Spectroscopy*, Chapman and Hall, London (1976).
- R. L. McCreery, *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*, Wiley, Canada (2000).
- D. L. Jeanmaire and R. P. Van Duyne, *J. Electroanal. Chem.*, **1**, 84 (1977).
- M. G. Albrecht and J. A. Creighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5215 (1977).
- P. C. Lee and D. Meisel, *J. Phys. Chem.*, **86**, 3391 (1982).
- B. Vlckova; I. Pavel; M. Sladkova; K. Siskova; and M. Slouf; *J. Molecular Structure*, **42**, 834 (2007).
- K. Chen, K. C. Vo-Dinh, F. Yan, M. B. Wabuyele, and T. Vo-Dinh, *Analytica Chimica Acta*, **569**, 234 (2006).
- T. J. Jia, P. W. Li, Z. G. Shang, L. Zhang, T. C. He, and Y. G. Mo, *J. Molecular Structure*, **873**, 1 (2008).
- R. Kumar, H. Zhou, and S. B. Cronin, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 223105 (2007).
- L. G. Quagliano, *Surf. Science*, **875**, 566-568 (2004).
- Z. M. Li, N. Zhang, and F. T. Li, *Appl. Surf. Science*, **253**, 2870 (2009).
- L. Bao, S. M. Mahurin, R. G. Haire, and S. Dai, *Anal. Chem.*, **75**, 6614 (2003).
- B. Bozzini, C. Mele, and V. Romanello, *J. Electroanal. Chem.*, **592**, 25 (2006).
- G. V. Pavan Kumar, S. Shruthi, B. Vibha, B. A. Ashok Reddy, T. K. Kundu, and C. Narayana, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 4388 (2007).
- P. L. Stiles, J. A. Dieringer, N. C. Shah, and R. R. Van Duyne, *Annu. Rev. Anal. Chem.*, **1**, 601 (2008).
- Y. Yang, S. Matsubara, L. Xiong, T. Hayakawa, and M. Nogami, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 9095 (2007).
- A. Otto, *J. Raman Spectrosc.*, **22**, 743 (1991).
- M. L. Sandroock, *J. Phys. Chem. B*, **103** (14), 2668 (1999).
- D. B. Pan, *Chem. Phys. Lett.*, **275** (3-4), 227 (1997).
- A. J. Haes, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 109 (2007).
- X. Lili and F. Yan, *Spectrochimica Acta Part A*, **61**, 1991 (2005).
- M. Kerker, *J. Opt. Soc. Am. B*, **2**, 1327 (1985).
- C. G. Blatchford, *Surf. Sci.*, **120**, 435 (1982).
- D. A. Weitz, *Opt. Lett.*, **7**, 168 (1982).
- J. D. Driskell, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 17444 (2006).
- Q. J. Huang, J. L. Yao, B. W. Mao, R. A. Gu, and Z. Q. Tian, *Chem. Phys. Lett.*, **271**, 101 (1997).
- P. G. Cao, J. L. Yao, B. Ren, B. W. Mao, R. A. Gu, and Z. Q. Tian, *Chem. Phys. Lett.*, **316**, 1 (2000).
- B. Ren, X. F. Lin, J. W. Yan, B. W. Mao, and Z. Q. Tian, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 899 (2003).
- C. D. Meinhart and S. T. Wereley, *Meas. Sci. Technol.*, **14**, 1047 (2003).
- M. Micic, N. Klymyshyn, Y. D. Suh, and H. P. Lu, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 1574 (2003).
- B. Pettinger, B. Ren, G. Picardi, R. Schuster, and G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 096101 (2004).
- A. Hatschuh, E. J. Sanchez, X. S. Xie, and L. Novotny, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 095503 (2003).
- S. W. Lee, G. H. Jeong, and E. B. Campbell, *Nano Lett.*, **7**, 2590 (2007).
- S. L. Carrier, C. M. Kownacki, and Z. D. Schultz, *Chem. Comm.*, **47**, 2065 (2011).
- D. G. Tanja and D. Volker, *Current Opinion in Chemical Biology*, **15**, 719 (2011).
- J. F. Li, Y. F. Huang, Y. Ding, Z. L. Yang, S. B. Li, X. S. Zhou, F. R. Fan, W. Zhang, Z. Y. Zhou, D. Y. Wu, B. Ren, Z. L. Wang, and Z. Q. Tian, *Nature*, **464**, 392 (2011).



陳景翔先生為國立台灣科技大學化學工程博士，現任職於佐信科技有限公司技術長。

Ching-Hsiang Chen received his Ph.D. in chemical engineering from National Taiwan University of Science and Technology. He is currently the director of technology section at Protrustech Corporation.



黃志清先生為國立台灣大學化學博士，現任職於國立台灣海洋大學生物技術研究所副教授。

Chih-Ching Huang received his Ph.D. in chemistry from National Taiwan University. He is currently an associate professor in the Institute of Bioscience and Biotechnology at National Taiwan Ocean University.



陳冠榮先生現為國立台灣科技大學化學工程研究所博士班學生。

Kuan-Jung Chen is currently a Ph.D. candidate in the Department of Chemical Engineering at National Taiwan University of Science and Technology.



黃炳照先生為國立成功大學化學工程博士，現任職於國立台灣科技大學化學工程系講座教授。

Bing-Joe Hwang received his Ph.D. in chemical engineering from National Cheng Kung University. He is currently a chair professor in the Department of Chemical Engineering at National Taiwan University of Science and Technology.