

東海大學化學研究所

碩士論文

指導教授：賴英煌 博士

探討搭載奈米金於聚乙烯亞胺和 1,3,5-三異
丙基苯的多氧金屬矽酸鹽在表面增顯拉曼
光譜之應用

Investigation of gold-loading polyoxometalate silicate-
surfactant template containing polyethylenimine and
1,3,5-triisopropylbenzene for Surface Enhanced Raman
Scattering spectroscopy

研究生：王聖文 撰

中華民國 107 年 7 月

謝誌

首先，這兩年的碩士班真的一轉眼就過去，謝謝科技部支持和國家同步輻射中心的幫助，還有最感謝的就是賴英煌老師在我實驗上遇到困難時耐心地解惑，也不時的鼓勵著我，或許這就是我這兩年可以堅持到底的動力，而學到不僅僅是做實驗的技巧，做人處事方面也讓我可以更加圓融。另一位要很感謝的就是王迪彥老師，在報告的時候給了一些建議讓我受用無窮還有拉曼上的幫助，也參加過幾次老師實驗室 meeting 學到不少東西，而在我實驗需要幫助時也義不容辭地請怡瑄、浩平教我，以上兩位老師在碩士生涯幫助了我很多。

特別感謝清大哲瑋學長在實驗方面給了我很多想法和儀器上面的協助，還有實驗室學長姐昱承、映辰、逢軒和同學名輝、玉美，我是一個從外校考進東海的學生，當初對學校也不熟悉，是你們熱心幫我介紹，還有一起去同步奮鬥的日子我都不會忘記，這本論文是你們幫助才能順利完成。也謝謝學弟妹們旻嫻、家瑜、孝慈、彥璋、延根、天生、永宜、筠潔、晏慈互相幫忙實驗室裡大小事情。

最後要感謝霽誼和家人們這兩年全力支持，才能在碩士班克服許多實驗或是心靈上的挑戰，從今以後我會帶著所學的一切，好好去努力！

摘要

表面增顯拉曼光譜被廣泛應用於各種不同的領域中，例如：生物學、醫學、材料、環境檢測等。因此製備有效的表面增顯拉曼基材成為近年研究所努力的目標。

在本研究中所使用 1,3,5-三異丙基苯 (1,3,5-triisopropylbenzene, TiPB)作為擴孔劑並且使用聚乙烯亞胺(polyethyleneimine, PEI)使結構增加韌性利於縮短撈模的時間。此材料是生長在氣液界面具介孔結構之二氧化矽薄膜，並運用光催化還原法於介孔結構中搭載金奈米粒子，創造出高有序的熱點環境，運用於表面增顯拉曼中。

利用小角度 X 光散射(SAXS)與穿透式電子顯微鏡(TEM)圖像結果指出此二氧化矽薄膜為二為六角晶型(2D hexagonal)。再藉由傅立葉紅外光譜(FTIR)也證實薄膜中含有聚乙烯亞胺。拉曼光譜(Raman)證實薄膜中包含 1,3,5-三異丙基苯。

在表面增顯拉曼量測中，選用對-硝基苯硫酚(4-Nitrothiophenol, 4-NTP)做為目標分子，最低的偵測極限可以到達 1 nM。並且使用蘭格繆爾吸附方程式(Langmuir adsorption equation)計算出平衡常數(α)再帶入吉布斯方程式(Gibbs free energy equation)計算出自由能(ΔG)。利用自由能探討一系列的吸附行為，可以知道 PEI 會抑制吸附行為，反之 TiPB 可以促進吸附行為的發生。

Abstract

Surface enhanced Raman scattering (SERS) spectra are widely used in various fields, such as biomedical, material, analysis, immunology. Therefore, more research is interested to synthesize the more effective SERS materials. In this study we use 1,3,5-triisopropylbenzene (TiPB) as swelling agent to expand the mesopore structure and polyethyleneimine (PEI) as increasing the structural tenacity. The material synthesis at air-water interface. The gold nanoparticles (NPs) can be direct reduced along the pre-embed polyoxometalates (photocatalytic agent) at channel, thereby, interconnected metal NPs of uniform particle size in the 2D-hexagonally packed SiO₂. In addition, we were create hot-spot at the junctions between NPs, to application in SERS spectra.

Result of small angle X-ray scattering (SAXS) and transmission electron microscopy (TEM) indicate that mesostructured of as-synthesized silica thin film are 2D-hexagonal. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) results film containing Polyethyleneimine. Raman results also film containing 1,3,5-triisopropylbenzene.

In SERS measurement, the substrate load gold nanoparticles can enhance 4-nitrothiophenol Raman signal effectively. The 4-nitrothiophenol can be reach the detection limit of 1 nano molar. We use Langmuir adsorption equation to calculate various substrate's adsorption constant (α). However, we substitute adsorption constant (α) into Gibbs free energy equation that can get ΔG . Polyethyleneimine (PEI) reduce adsorption behavior. On the other hand, 1,3,5-triisopropylbenzene (TiPB) can promote adsorption behavior.

目錄

謝誌.....	I
摘要.....	II
Abstract.....	III
圖目錄.....	VII
表目錄.....	X
一、緒論.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 中孔二氧化矽材料.....	5
1-2-1 形成微胞聚集.....	5
1-2-2 界面活性劑堆積參數(Surfactant packing parameter).....	7
1-2-3 中孔二氧化矽自組裝能力(Self-assembly).....	9
1-2-4 模板外側二氧化矽水解、縮合反應(Stöber method).....	12
1-2-5 中孔二氧化矽生長方式(Grow way).....	14
1-2-6 中孔材料孔徑調整.....	15
1-3 拉曼散射與表面增強拉曼.....	16
1-3-1 金屬表面電漿共振(Surface plasmon resonance, SPR).....	16
1-3-2 金屬粒子上局域表面電漿共振(LSPR).....	17
1-3-3 熱點(Hot spot).....	18
1-3-4 拉曼散射(Raman scattering).....	20
1-3-5 表面增強拉曼(SERS).....	22
1-3-6 電磁增強效應(electromagnetic field enhancement).....	23
1-3-7 化學增強效應(chemical enhancement).....	24
1-3-8 郎謬爾等溫吸附(Langmuir isotherm adsorption).....	27

1-4 研究動機及目的.....	28
二、實驗方法與儀器	29
2-1 實驗藥品.....	29
2-2 實驗流程.....	30
2-3 實驗步驟.....	31
2-3-1 as-MCM-41 薄膜製備.....	31
2-3-2 epMCM 薄膜製備.....	32
2-3-3 epPMS 含多氧金屬酸混合膜薄膜製備.....	33
2-3-4 Au@epPMS 複合膜薄膜製備.....	34
2-3-5 拉曼實驗條件與樣品製備(4-NTP).....	35
2-3-6 拉曼實驗條件與樣品製備(R6G).....	35
2-4 儀器及原理.....	36
2-4-1 小角度 X 光散射.....	36
2-4-2 穿透式電子顯微鏡.....	38
2-4-3 傅立葉紅外光譜.....	39
2-4-4 熱重分析儀.....	40
2-4-5 拉曼光譜.....	40
三、結果與討論.....	41
3-1 小角度散射(SAXS)薄膜結構鑑定.....	41
3-1-1 薄膜小角度散射(SAXS)繞射圖.....	41
3-1-2 薄膜小角度散射(SAXS)二維圖譜.....	44
3-2 穿透式電子顯微鏡(TEM)薄膜孔道量測.....	48
3-3 傅立葉紅外光譜(FTIR)官能基分析.....	50
3-4 拉曼圖譜(Raman)擴孔劑鑑定.....	52
3-5 熱重分析(TGA)成份分析.....	53
3-5-1 計算 as-MCM-41 組成.....	53
3-5-2 計算 epPMS 組成.....	54

3-5-3 計算 Au@epPMS 組成	54
3-6 表面增強拉曼(SERS)應用	56
3-6-1 目標分子為 4-硝基苯硫酚(4-NTP)探討	56
3-6-2 目標分子為羅丹明 6G (R6G)探討	64
四、結論	69
五、參考文獻	70



圖目錄

圖 1-1、MCM-41 可能的合成路徑(1) liquid crystal phase initiated and (2) silicate anion initiated. ³	1
圖 1-2、印度物理學家拉曼(Sir Chandrasekhara Rama).....	2
圖 1-3、表面增顯拉曼(SERS)三大要素	4
圖 1-4、界面活性劑濃度和物理關係 ¹⁸	5
圖 1-5、界面活性劑親疏水端示意圖.....	6
圖 1-6、界面活性劑各參數示意圖.....	7
圖 1-7、不同酸鹼度下，矽酸鹽和界面活性劑之間作用	11
圖 1-8、四乙氧基矽烷經水解縮合產生 SiO ₂ 網狀結構機構圖	13
圖 1-9、中孔薄膜(Mesoporous Thin Films, MTF)生長方式 ²³	14
圖 1-10、疏水性擴孔劑(例如：1, 3, 5,-三甲基苯)	15
圖 1-11、苯環衍生物當作擴孔劑.....	15
圖 1-12、受到外加磁場的金屬奈米粒子基發電漿子震盪 ³³	17
圖 1-13、不同直徑的金奈米粒子顆粒大小的 UV 吸收光譜.....	18
圖 1-14、兩奈米粒子熱點示意圖 ³⁵	19
圖 1-15、分子位於不同熱點所得圖譜示意圖 ³⁶	19
圖 1-16、 Rayleigh、Stokes、Anti-stokes scattering 和 IR 能階關係圖	21

圖 1-17、氯仿(CCl_4)拉曼圖	21
圖 1-18、電磁場增強效應機制圖	23
圖 1-19、電荷轉移機制圖	26
圖 1-20、添加不同成分之含多氧金屬酸混合膜薄示意圖	28
圖 2-1、實驗流程圖	30
圖 2-2、 $\text{Au}@epPMS$ 複合膜合成路徑示意圖	34
圖 2-3、晶體繞射 X 光時，布拉格方程式幾何關係	37
圖 2-4、NSRRC BL23A 小角度 X 光散射光束示意圖 ⁴⁸	38
圖 3-1、未搭在奈米金薄膜($epPMS$)， $\text{CTAB}:\text{TiPB}=(a)1:0 (b)6:1$ (c)4:1(b)3:1 SAXS 繞射圖	42
圖 3-2、搭載奈米金薄膜($\text{Au}@epPMS$)， $\text{CTAB}:\text{TiPB}=(a)1:0 (b)6:1$ (c)4:1(b)3:1 SAXS 繞射圖	43
圖 3-3、二維六角晶型(2D hexagonal)示意圖	44
圖 3-4、 $epPMS$ 薄膜 SAXS 圖譜	46
圖 3-5、 $\text{Au}@epPMS$ 薄膜 SAXS 圖譜	48
圖 3-6、 $\text{Au}@epPMS$ 薄膜 TEM 圖譜	49
圖 3-7、TEM 中黃色線範圍對比強度圖	49
圖 3-8、Poly(ethyleneimine)之 FTIR 圖譜 ⁴⁹	51
圖 3-9、as-MCM-41、 $epPMS$ 、 $\text{Au}@epPMS$ 之 FTIR 圖譜	51

圖 3-10、as-MCM-41、epPMS、Au@epPMS、epPMS-2、 Au@epPMS-2、TiPB 之 Raman 圖譜	52
圖 3-11、as-MCM-41、epPMS、Au@epPMS 與各成分之熱重分 析曲線圖譜	55
圖 3-12、4-硝基苯硫酚(4-NTP)目標分子結構.....	56
圖 3-13、Raman 光譜(4-NTP 分子吸附在 epPMS).....	57
圖 3-14、SERS 光譜(4-NTP 分子吸附在 Au@epPMS).....	58
圖 3-15、4-NTP 分子吸附在 Au@epPMS 上的等溫吸附曲線	61
圖 3-16、羅丹明 6G (R6G)目標分子結構與大小 ⁵²	65
圖 3-17、Raman 光譜(R6G 分子吸附在 epPMS).....	66
圖 3-18、SERS 光譜(R6G 分子吸附在 Au@epPMS).....	66
圖 3-19、Raman 光譜(R6G 分子吸附在 pPMS).....	67
圖 3-20、SERS 光譜(R6G 分子吸附在 Au@pPMS).....	67

表目錄

表 1-1、在中孔結構中陽離子界面活性劑的堆積參數與結構 ²⁰	8
表 2-1、as-MCM-41 反應物莫耳比.....	31
表 2-2、epMCM 反應物莫耳比.....	32
表 2-3、epPMS 反應物莫耳比.....	33
表 2-4、Au@epPMS 反應物莫耳比.....	34
表 3-1、epPMS 不同成份比例之 q 值、晶面間距、晶粒大小.....	46
表 3-2、Au@epPMS 不同成份比例之 q 值、晶面間距、晶粒大小	48
表 3-3、各組成及樣品熱重分析，Final/Initial weight(%)是不考慮 物理吸附水之殘留重量百分比。.....	56
表 3-4、4-NTP 分子在 SERS 特稱峰與振振動形態.....	57
表 3-5、4-NTP 分子在不同材料間 1336 cm ⁻¹ 吸附常數與自由能...63	
表 3-6、PMS、ePMS、pPMS、epPMS 間奈米金含量、偵測極 限、吸附常數與自由能 ⁵⁰⁻⁵¹	64
表 3-7、R6G 分子在 SERS 特稱峰與振振動形態 ⁵³	65

一、緒論

1-1 前言

根據國際純化學和應用化學聯盟(International Union of Pure and Application Chemistry, IUPAC)定義，洞材料依孔徑大小分三大類：

1. 微孔材料(Microporous)：孔徑尺寸小於 2 nm
2. 中孔材料(Mesoporous)：孔徑尺寸介於 2~50 nm
3. 巨孔材料(Macroporous)：孔徑尺寸大於 50 nm

早期的孔洞材料是天然的沸石(zeolite)，是存在於自然界的鋁矽酸鹽礦物，也可經由人工合成出來。被應用於石油的裂解、氫化、脫氫和催化反應等等。不過沸石的孔洞大小是微孔，使用方面就受到諸多限制。直到 1992 年美國 MoBil 公司使用界面活性劑¹合成高有序性中孔材料 M41S 系列，MCM 系列中較著名的是 MCM-41²，孔洞介在 2~6.5 nm 之間，突破傳統沸石侷限在微孔的瓶頸。

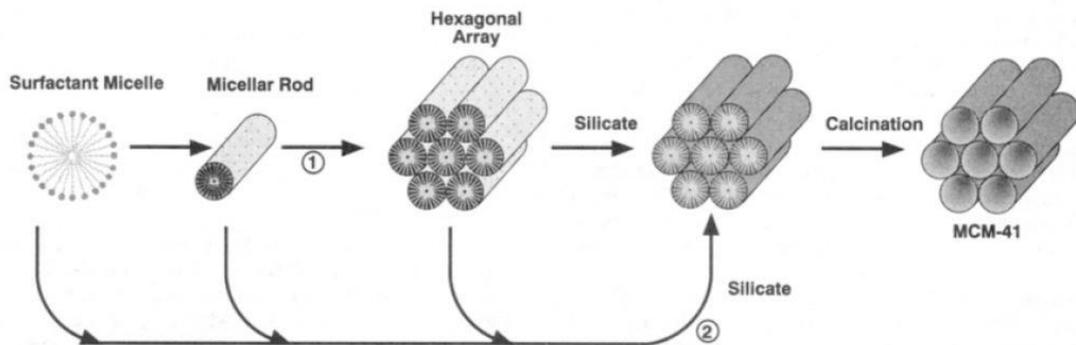


圖 1-1、MCM-41 可能的合成路徑(1) liquid crystal phase initiated and (2) silicate anion initiated.³

拉曼(Sir Chandrasekhara Rama)是印度物理學家，在光散射方面有開創性的發現使他獲得 1930 年諾貝爾物理學獎。他發現當光穿過一個透明的物件，被反射的光部分改變了波長就把此現象現被稱為拉曼效應。但因為拉曼散射訊號太微弱，直到世界上第一支雷射在 1960 年誕生，具有高強度且單頻特性的光源發明後，各種光學技術因此衍生出來，其中拉曼光譜屬於分子振動光譜，可以提供非破壞性的定量定性分析、簡化樣品準備、不限制樣品狀態、可作即時監控等等優點⁴⁻⁵，因此被應用於生物⁶、材料⁷、醫學⁸等不同的科學領域。



圖 1-2、印度物理學家拉曼(Sir Chandrasekhara Rama)

1974 年 Fleischmann 等人⁹首次獲得吸附在經粗造化銀電極表面單分子層的吡啶(Pyridine)拉曼圖譜，就開啟了表面增顯拉曼(Surface Enhanced Raman Scattering, SERS)的開端，之後的研究人員發現拉曼訊號的增強並不完全是因為粗造的表面，還包含貴重金屬(如：Au、Ag)的奈米結構。

之後分別有不同團隊在訊號增強方面提出了不同的增顯機制，解釋在金屬表面為何會增強訊號。Van Duyne 等研究團隊¹⁰利用實驗結過和理論計算交互比對後，發現吸附在銀電極表面吡啶分子是表面電漿共振所造成拉曼散射，訊號大小是溶液中吡啶分子的 10^6 倍，稱之為電磁場增強效應(Electromagnetic enhancement)；

Creighton 等研究團隊¹¹認為吡啶分子和銀電極之間產生新的電荷轉移能階(Charge transfer)使拉曼訊號更符合共振條件導致訊號增強，進而增強約 10-100 倍，稱化學增強效應(Chemical enhancement)。

1997 年 Kneipp 等人¹²和 Nie 等人¹³分別發表了單分子 SERS 的研究工作，首次驗證此技術可以量測至單分子。

表面增顯拉曼廣泛地被應用在不同領域，包括監控健康，例如：血糖、膽固醇偵測等；生物學，例如：細菌分類、蛋白質研究、腫瘤細胞辨識等；醫學製藥，例如：細胞研究、抗藥性檢測等；環境監控，例如：水污染監控、殘留毒化物檢測等；材料，例如：奈米碳管基材、聚合物、自我組裝分子層的研究¹⁴⁻¹⁷，因此表面增顯拉曼光譜應用在各個領域的潛力，在應用方面上，需要高再現性、高穩定度、高靈敏度且可重複使用，也是未來努力的目標。

表面增顯拉曼相較於傳統的拉曼有著專一性和微量測量的優點，但由於 SERS 牽涉到目標分子、入射光、奈米結構三者相互影

響如圖 1-3，所以需要不同專業的配合在 SERS 上面才會有更好的表現。



圖 1-3、表面增顯拉曼(SERS)三大要素

1-2 中孔二氧化矽材料

1-2-1 形成微胞聚集

界面活性劑的濃度大於臨界微胞濃度(critical micelle concentration, CMC)，表張力不會再繼續下降並且開始維持一個固定值，代表溶液中溶解度、滲透壓、自身擴張係數等等變因，產生不連續變化，因此生成了微胞。

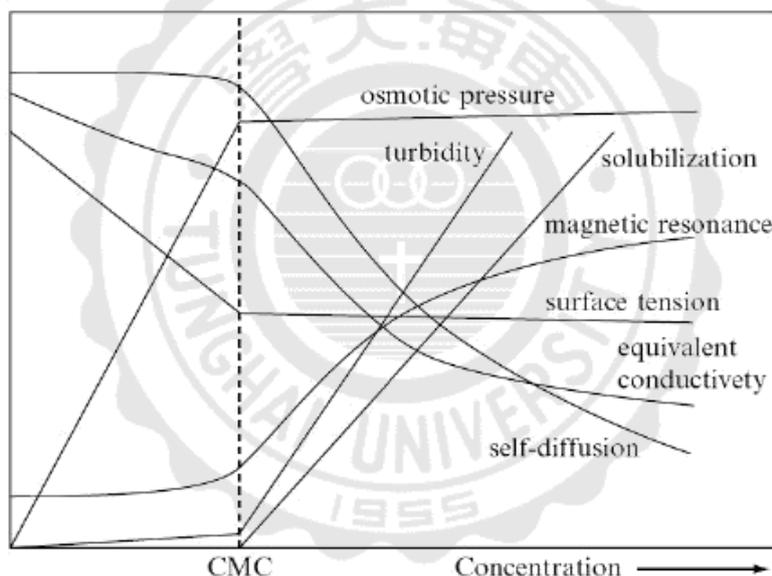


圖 1-4、界面活性劑濃度和物理關係¹⁸

微胞由數百個界面活性劑聚集而成。在水溶液裡(極性溶劑)，微胞中的界面活性劑親水基會向外和水分子做水合，並將疏水端向內以減少和水分子接觸面積。微胞的形狀和大小會受到濃度和溫度的不同而改變，通常是球形、圓柱狀或層狀結構。有趣的是在高於臨界微胞濃度時，界面活性劑的單體和微胞是共同存在於水溶液，而

界面活性劑的濃度還是會保持在臨界微胞濃度。另一種情況是在非極性溶液中例如：decane 溶液中，界面活性劑也會形成一個聚集體，不過親水頭基是在微胞裡面，疏水端則是露在溶液中，稱之為逆微胞。

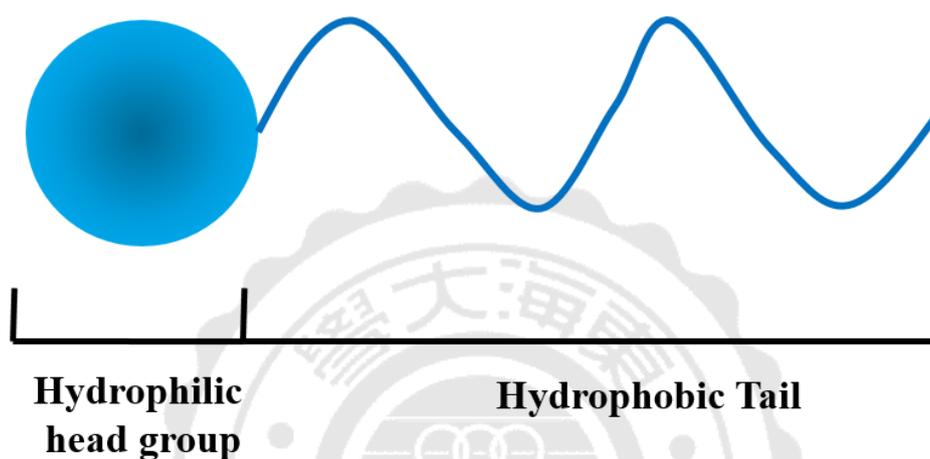


圖 1-5、界面活性劑親疏水端示意圖

形成微包的主要因素分為兩個要點：

一. 疏水端的靜電效應(electrostatic effect)：

界面活性劑親水端在形成微胞的時候，相鄰的頭基會產生靜電斥力，佔有一定的表面積並且相互遠離，但此情況與疏水端長碳鏈情況相反，要維持球狀微胞中不會產生孔洞，則每個微胞在有限體積下會有一定的聚集數目，界面活性劑的數量不可能無限量聚集。所以在親水端的電荷密度越小，靜電斥力就會比較小，而界面活性劑可以聚集的數目多，導致微胞越大。

二. 親水端長碳鏈的疏水效應(hydrophobic effect)：

極性溶液中，在疏水端長碳鏈會因為排列整齊，所以縮小了疏水端與水的接觸面積，長碳鏈會聚集在一起使整個系統達到最大亂度，這個效應不止讓微胞形成，也決定了微胞中界面活性劑分子單體的數目。

1-2-2 界面活性劑堆積參數(Surfactant packing parameter)

Mitchell, D. J.和 Ninham, B. W.等人¹⁹ 假設界面活性劑親水端的有效截面積為 a_0 ，疏水端長碳鏈所佔體積為 v ，長碳鏈總長為 l_c ，利用式 1-1 可以算出堆積參數(g)。

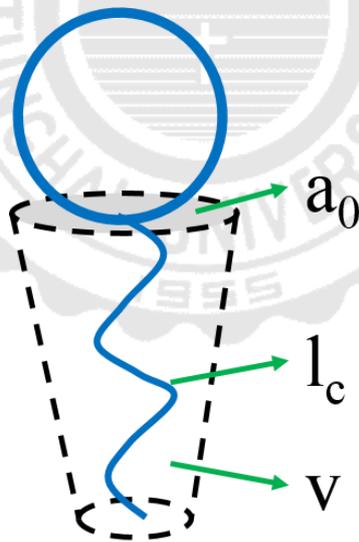


圖 1-6、界面活性劑各參數示意圖

公式：

$$g = \frac{v}{a_0 \times l_c} \quad (\text{式 1-1})$$

當界面活性劑的親水端有效截面積、疏水端所涵蓋體積和疏水端長短所算出來的堆積參數，決定了微胞形狀。通常堆積參數小於 1/3，界面活性劑分子會聚集成球狀；當堆積參數介於 1/2~1/3 之間，界面活性劑會聚集成棍棒狀微胞；當堆積參數等於 1，界面活性劑會聚集成層狀微胞等等不同情況。

MCM-41 所算出來的堆積參數介於 1/2~1/3 之間，界面活性劑分子聚集成棍棒狀的微胞，較易排列成緊密的二維六角型堆積形態，在疏水端鏈長對微胞的形狀影響較為單純，不過親水端有效截面積大小會因為離子強度、反應溫度、酸鹼度、界面活性劑濃度等等因素改變，藉由微胞理論可以更有效地了解 MCM-41 生成的機制。因此在合成許多中孔材料時，會參考表 1-1 使用不同的模板達成所需要的結構。

表 1-1、在中孔結構中陽離子界面活性劑的堆積參數與結構²⁰

$g = V/a_0^2$				
$< 1/3$	$1/3 < 1/2$	$1/2 < 2/3$	1	> 1
spherical micelles single-chain surfactants with large headgroups, e.g., $C_nH_{2n+1}N(C_2H_5)_3X$ ($n = 12-18$), $18B_{4-3-1}$, C_{n-1} ($n = 12-18$)	cylindrical micelles single-chain surfactants with small headgroups, e.g., $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3X$ ($n = 8-18$)	3D cylindrical micelles single-chain surfactants with small headgroups, e.g., CTAB special surfactants with large hydrophobic polar head and double-chain surfactants with large headgroups and flexible chains, e.g., $C_{16}H_{33}(CH_3)_2N(CH_2)(C_6H_5)$, Gemini C_{m-12-m}	lamellar micelles double-chain surfactants with small headgroups or rigid, immobile chains, e.g., $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3X$ ($n = 20, 22$), $C_{16-2-16}$	reversed micelles double-chain surfactants with small groups
SBA-6 (cubic $Pm\bar{3}n$)	SBA-7 (3D hexagonal $P6_3/mmc$)	MCM-41 (2D hexagonal $p6mm$)	MCM-50 (lamellar structure)	
SBA-1 (cubic $Pm\bar{3}n$)	SBA-2 (3D hexagonal $P6_3/mmc$)	SBA-3 (2D hexagonal $p6mm$)	SBA-4 (lamellar structure)	
		Basic Synthesis MCM-48 (cubic $la\bar{3}d$)		
		Acidic Synthesis		

1-2-3 中孔二氧化矽自組裝能力(Self-assembly)

大部分中孔材料的合成方法是利用界面活性劑具有親水端和疏水端官能基之自組裝特性當作模板，再加上無機物(例如：矽酸鹽)水解縮合於模板外側，利用高溫鍛燒或是加入酸使界面活性劑去除，得到中孔材料，一般使用的界面活性劑會形成有規則的結構，因此中孔材料的孔洞具有有序性，且孔徑十分均勻。然而界面活性劑帶不同電性，矽酸鹽也會因為酸鹼度帶不同電荷，S 為界面活性劑、I 為無機物、X 為帶負電調節離子(通常為鹵素離子)、M 為帶正電調節離子，自組裝共分為六大類²¹：

一、 S^+I^- ：在鹼性條件下，由二氧化矽的矽醇基帶負電荷，與陽離子型界面活性劑當作模板進行自組裝，陽離子界面活性劑與二氧化矽間以靜電作用力作用；如圖 1-7(a)。

二、 $S^+X^-I^+$ ：在酸性條件下，由二氧化矽的矽醇基帶正電，假如使用陽離子型界面活性劑當作模板進行自組裝，則需要使用溶液中的陰離子(通常為鹵素離子)做為架橋，產生正負正的靜電吸引力，如圖 1-7(b)。

三、 $S^-M^+I^-$ ：在鹼性條件下，由二氧化矽的矽醇基帶負電荷，使用陰離子界面活性劑，則需使用陽離子作為架橋，產生正負正的靜電吸引力($S^-X^+I^-$)，如圖 1-7(c)。

四、 $S^{-}I^{+}$ ：在酸性條件下，由二氧化矽的矽醇基帶正電荷，若使用陰離子界面活性劑當作模板進行自組裝，陰離子界面活性劑與二氧化矽之間以靜電作用力作用；如圖 1-7(d)。

五、 S^0I^0 ：假如使用非離子型界面活型劑，當酸鹼度達等電點二氧化矽之矽醇基呈電中性，其界面活性劑與二氧化矽藉由氫鍵形成自組裝作用力；如圖 1-7(e)

六、 $S^0(XI)^0$ ：假如使用非離子型界面活性劑時，二氧化矽矽醇基帶正電荷，與溶液中陰離子達電荷平衡，再與界面活性劑藉氫鍵產生自組裝作用力；如圖 1-7(f)



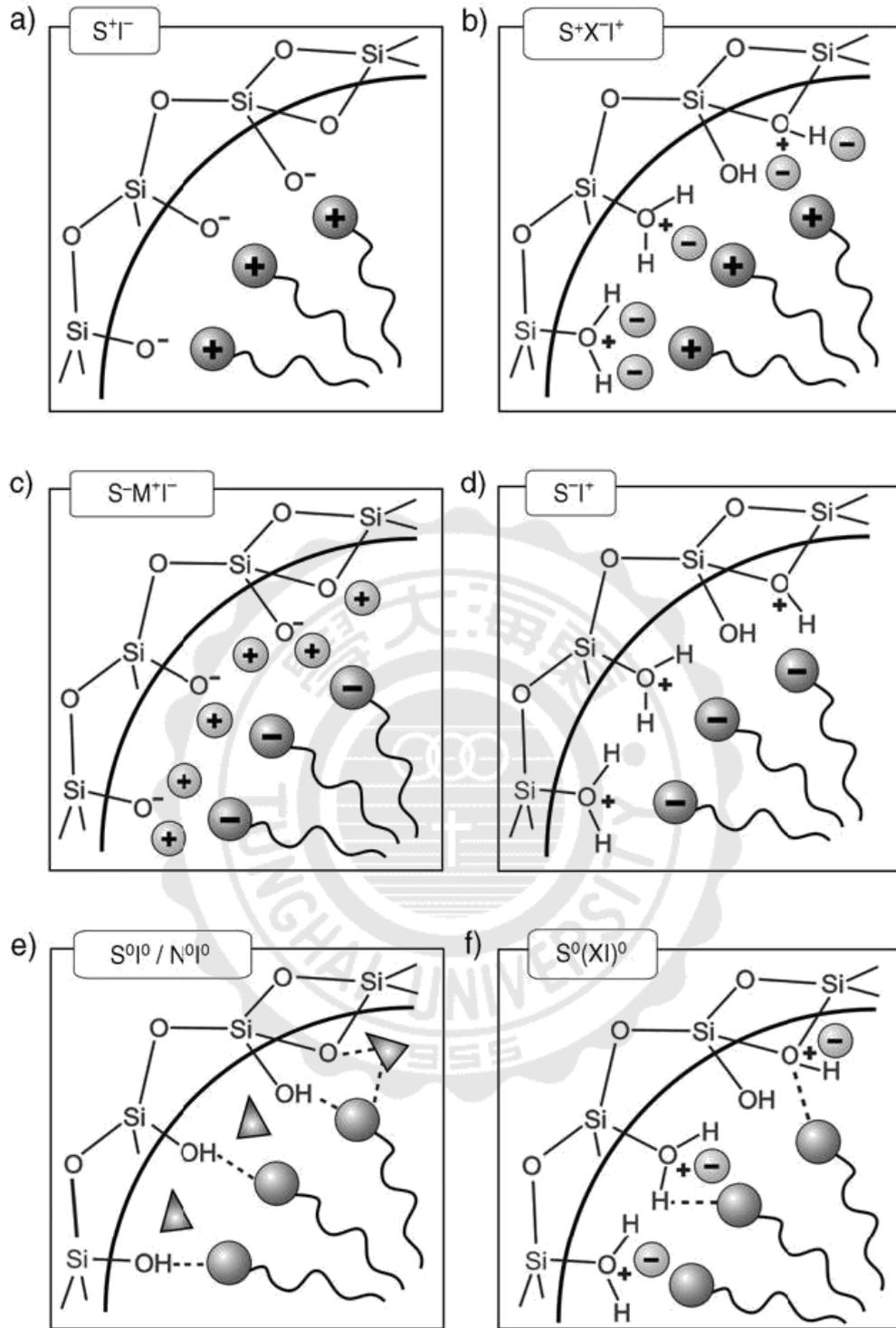


圖 1-7、不同酸鹼度下，矽酸鹽和界面活性劑之間作用

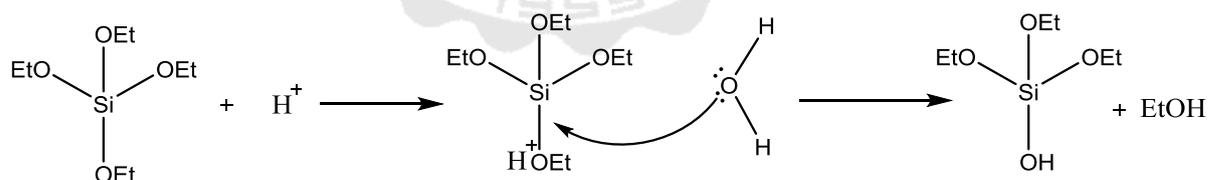
1-2-4 模板外側二氧化矽水解、縮合反應(Stöber method)

製備二氧化矽顆粒的合成方法很多，例如：微乳液法、化學氣相層基法、史托伯法(Stöber method)。1968 年 Werner Stöber 等人²² 利用乙醇、水、氨溶液中，加入四乙氧基矽烷 (Tetraethoxysilane)，合成二氧化矽粒子做了系統性的研究。利用此特性將本實驗中界面活性劑的模板外側，經由水解反應、縮合反應產生 SiO₂ 網狀結構(圖 1-8)，主要的反應如下：

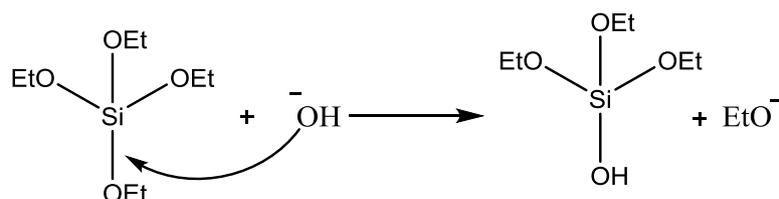
1 水解反應(substitution reaction)：

氫離子會先和四乙氧基矽烷上的-OEt 中 O 原子形成帶有正電荷的錯離子，之後水中的 O 原子會和 Si 原子進行親核性結合，脫除乙醇分子，另一方面-OH 會取代-OEt 生成矽醇。

i. 親電性水解反應(Electrophilic substitution reaction)



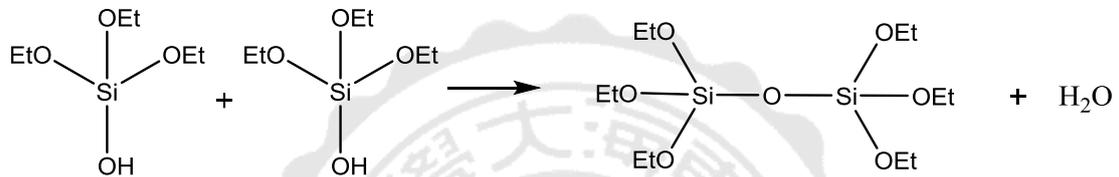
ii. 親核性水解反應(Nucleophilic substitution reaction)



2 縮合反應(Condensation reaction)：

矽的鹽類在水解的過程會同時產生聚合反應，例如：氧化、脫水、脫醇、氫氧鍵結等等聚合反應，但性質上面都屬取代或加成反應，先在反應中質子化的矽醇中間物，再進行親電取代反應。最後在液體中交互形成凝膠，彼此聚合成 SiO_2 的網狀結構。

i. 脫水反應(Dehydration of water)



ii. 脫醇反應(Dehydration of Alcohols)

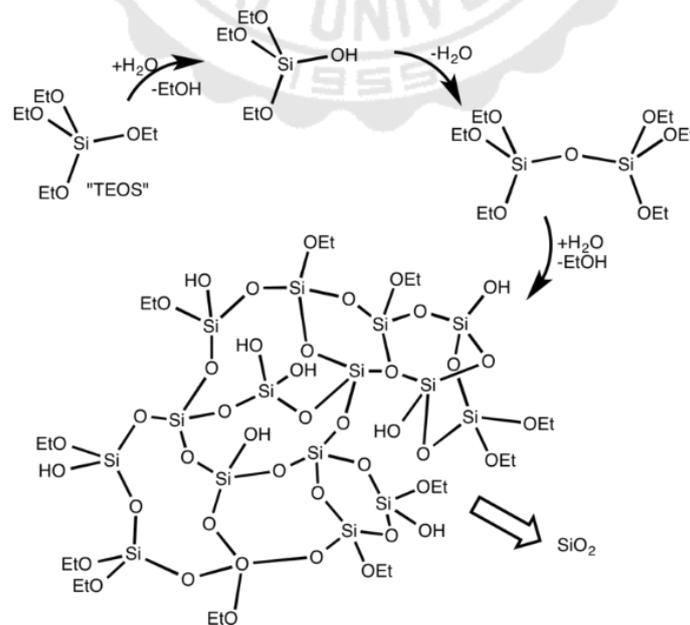
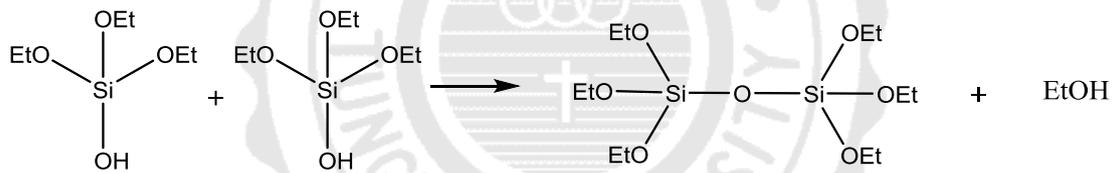


圖 1-8、四乙氧基矽烷經水解縮合產生 SiO_2 網狀結構機構圖

1-2-5 中孔二氧化矽生長方式(Grow way)

中孔二氧化矽薄膜具有高有序性，生長的方式主要分為兩大類：

支撐物成長、無支撐物成長。

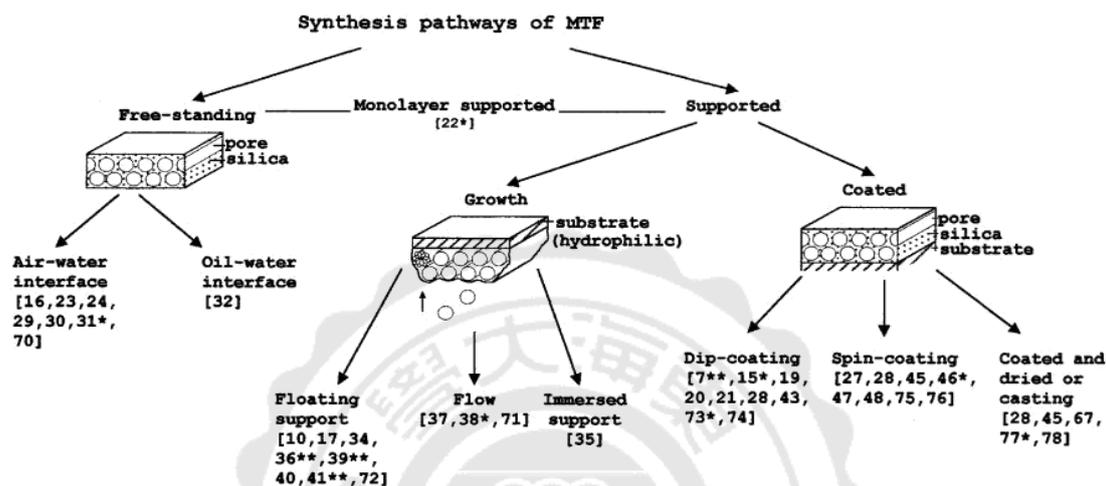


圖 1-9、中孔薄膜(Mesoporous Thin Films, MTF)生長方式²³

1. 支撐物成長(Supported)：

將溶膠利用旋轉塗佈或浸泡塗佈的方式在固定的基板上面使薄膜做生長，讓界面活性劑所形成的微胞以有序性的方式堆積在支撐物上面，當溶劑揮發後使無機物和模板自組裝成中孔材料。

2. 無支撐物成長(Free-standing)：

薄膜可以在氣-液²⁴界面或油-液界面成長。在氣-液界面中，界面活性劑所形成的微胞和無機物自組裝，遷移到界面堆積生成高有序性的薄膜，和支撐物成長相比下沒有繁瑣的製作步驟，成模速度也較快。

1-2-6 中孔材料孔徑調整

孔徑可以藉由四級胺類界面活性劑的疏水端長度的不同、使用非離子型界面活性劑、合成時高穩水熱處理或是添加擴孔劑。當作擴孔劑的化合物大部分是有機分子，例如：長碳胺類、碳烷類、芳香族等等。其原理是擴大當作模板的微胞分子，達成擴孔的效果，如圖 1-10；在 2005 年 Luechniger 等人²⁵ 使用一系列苯環衍生物作為擴孔劑如圖 1-11。

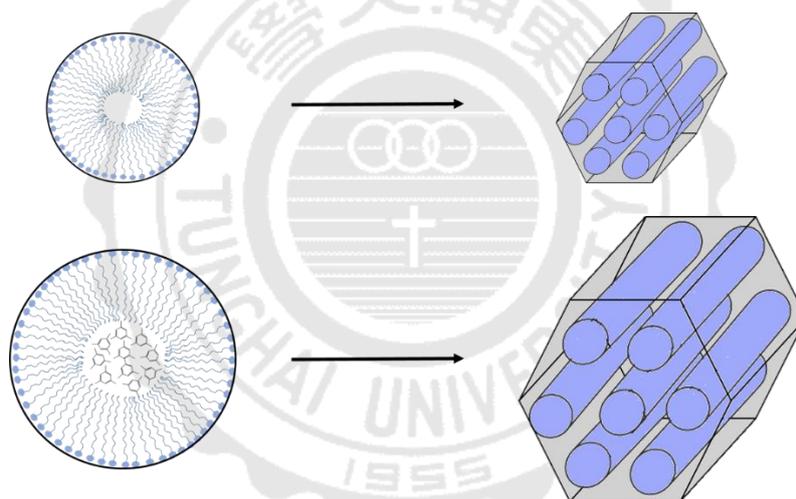


圖 1-10、疏水性擴孔劑(例如：1, 3, 5,-三甲基苯)

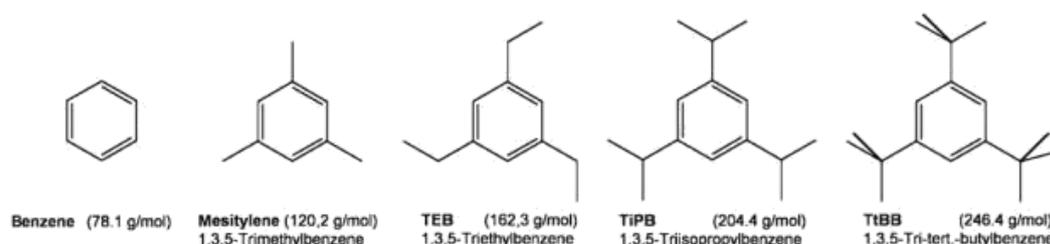


圖 1-11、苯環衍生物當作擴孔劑

1-3 拉曼散射與表面增強拉曼

1-3-1 金屬表面電漿共振(Surface plasmon resonance, SPR)

1902 年 Wood²⁶ 發現電磁波在金屬表面上刻有光柵(grating)情況下，反射時產生異常的光譜。1941 年 Fano²⁷ 對於異常光譜提出，與沿著金屬表面傳播的電磁波共振有密切關係，而 1988 年 Hessel 和 Oliner²⁸ 也有相同的解釋方式。之後的研究團隊²⁹⁻³² 發現，有凹槽或是孔洞陣列的奈米結構金屬薄膜，會讓電磁波穿透性產生改變，使原本不會透光金屬薄膜在特定範圍波長有很高的穿透率，認為這種現象是入射電磁波和金屬表面電漿共振有關。

電漿(plasma)的定義是熔融狀態帶電離子所構成的系統，所以在金屬物質中，可以將被限制金屬塊材體積範圍內自由電子當成一高密度的電子流體(electron liquid)，因此把金屬視為一種電漿系統。

光具有波粒二相性，其中由波動性可得知光是由垂直於行進方向的電場與磁場所組成，而光入射金屬粒子(例如 Au、Ag、Cu)，它的表面電子會隨著光的電場產生集體的電偶極振盪。

當入射光與電子振盪的頻率相符時會發生共振吸收。表面電漿共振效應為金屬表面的自由電子與電磁波交互作用的結果，當它受到入射光的照射後，會使金屬的表面電漿產生一個同調性的震動，會沿著

介電質/金屬介面振盪，造成表面極化電荷密度不均勻，而形成沿著表面傳播之縱波，即為表面電漿共振(Surface plasmon resonance, SPR)。

1-3-2 金屬粒子上局域表面電漿共振(LSPR)

金屬表面會產生表面電漿共振(SPR)，金屬奈米粒子表面也會產生局域表面電漿共振(Localized surface plasmon resonance, LSPR)如圖 1-12。

當金屬奈米粒子的半徑 r 遠小於入射光波長 λ ，經入射光照射後奈米粒子上的電子團，受到入射電場震盪會產生集體式的震盪。因電場震動金屬奈米粒子的電子雲脫離了原子核控制，而電子和原子核間的庫倫引力會牽制原子核一起震動，產生連貫性的震盪運動。由於這樣的震盪行為發生在非常小的奈米粒子上，我們就稱之為局域性表面電漿子。在局域性表面電漿共振系統中，其將會被侷限在此微小金屬結構附近，無法在介面上傳播。

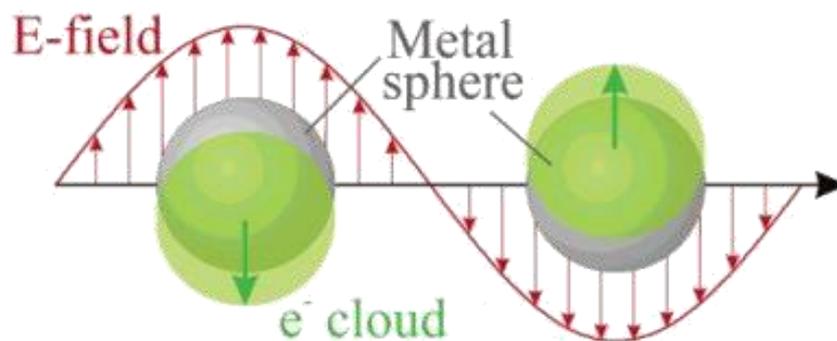


圖 1-12、受到外加磁場的金屬奈米粒子基發電漿子震盪³³

入射光電磁波波長接近金屬奈米粒子表面電漿共振波長時，因局域表面電漿共振對光有相當大的吸收。不同顆粒大小的奈米粒子，膠體溶液會產生不同的顏色。例如：顆粒小於 20 nm 的金奈米粒子吸收波長約 520 nm，膠體溶液會因為吸收綠光而呈現紅色。圖 1-13 表示不同直徑的金奈米粒子顆粒大小的 UV(UV-vis)吸收光譜³⁴。

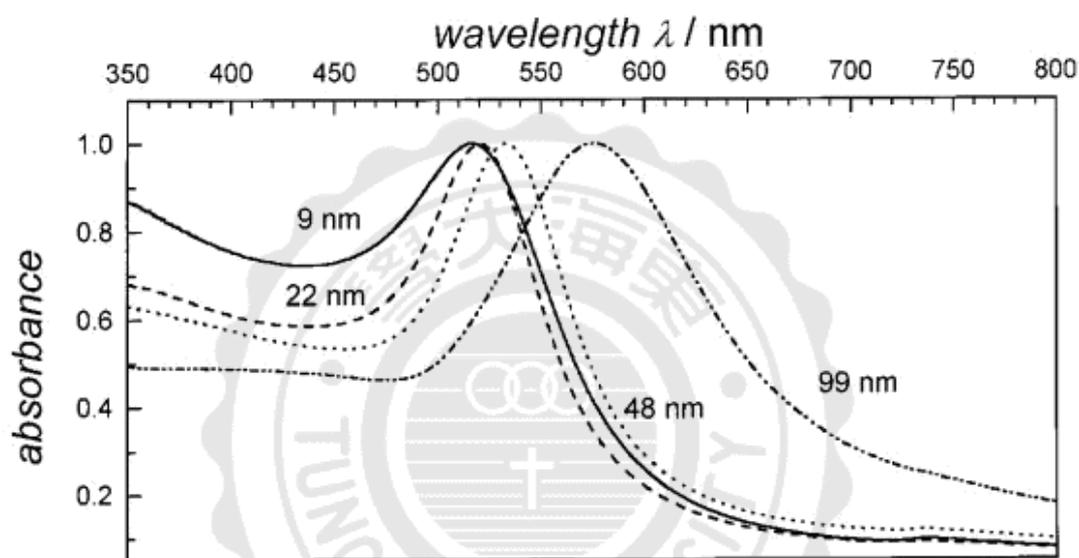


圖 1-13、不同直徑的金奈米粒子顆粒大小的 UV 吸收光譜

1-3-3 熱點(Hot spot)

兩個奈米金屬球非常靠近的時候，受到不同入射光照射激發下，會在兩個金屬球之間產生很強的局部電場，這個局部電場所涵蓋的範圍稱做熱點(Hot spot)。熱點的增顯效應會因為很多因素而改變，例如：入射光的波長、奈米金屬球所靠近的距離、金屬球的形狀、環境的介電常數等等。在圖 1-14 可觀察出當金屬球的距離增加，增強的效應是呈現指數的下降。

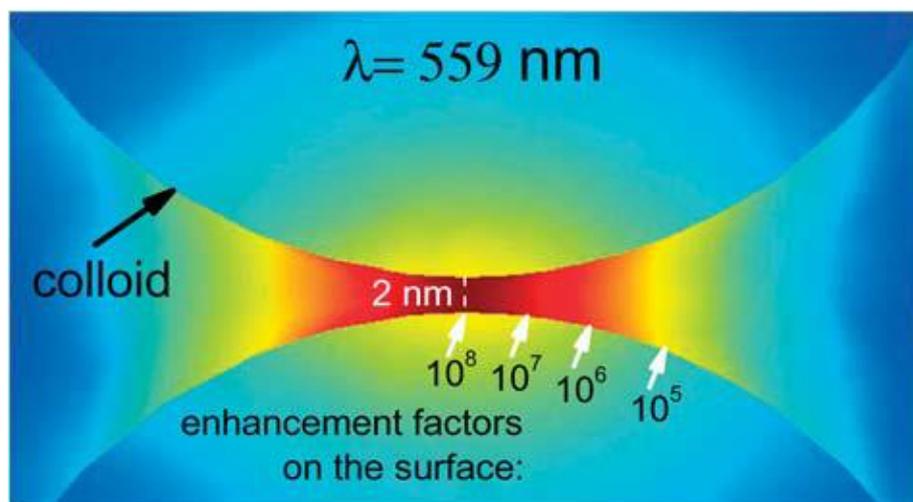


圖 1-14、兩奈米粒子熱點示意圖³⁵

在圖 1-15 描述了分子在不同熱點的位置上面，所得圖譜的示意圖。可以觀察到圖譜中藍色線是分子剛好位於兩奈米粒子所產生的局部電場中，所以增顯強度是最強的；而紅色線是分子位於其中一個奈米粒子產生的局部電場上面，也是有增顯效果但是增顯強度次之；最後觀察到黑色線是分子沒有位於奈米金屬球所產生的局部電場之中並且相隔一段距離，因此沒有增顯的效果產生。

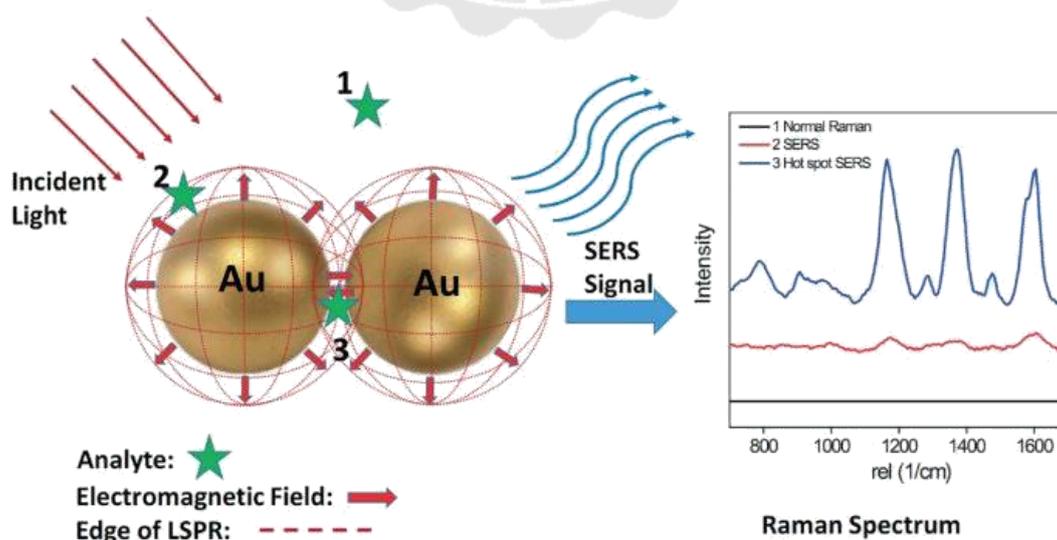


圖 1-15、分子位於不同熱點所得圖譜示意圖³⁶

1-3-4 拉曼散射(Raman scattering)

拉曼效應(Raman effect)是由印度物理學家拉曼爵士所提出來的現象，一開始將太陽當作光源，並且準備一個七吋望遠鏡在做實驗時聚光，利用簡單的設備就可以觀察許多液體中的散射現象。

散射分很多種，而拉曼散射只是光散射的其中一種現象。當雷射光照射一個分子，散射出來時絕大多數的光子都是彈性散射也稱為雷利散射(Rayleigh scattering)，代表光子和分子間沒有經過振動或轉動的能量耗損，頻率沒有變化只改變運動方向；在非彈性散射的碰撞過程中，因為光子和分子間經過振動或是轉動的能量耗損，有可能是光子部分的能量傳遞給分子或是分子的振動、轉動能量傳遞給光子，不僅運動方向改變，頻率也產生了變化。當散射光頻率較入射光頻率低，稱之史托克斯散射(Stokes scattering)；散射光頻率較入射光頻率高，稱之反史托克斯散射(Anti-stokes scattering)。圖 1-16 是 Rayleigh、Stokes、Anti-stokes scattering 和 IR 的能階關係圖。然而根據熱力學原理，在常溫下低能階較穩定，分子數目會比高能階來的多，所以 Stokes scattering 的訊號強度會比 Anti-stokes scattering 高，所以現在拉曼光譜的訊號主要是以 Stokes scattering 為主去設計。圖 1-17 氯仿(CCl_4)的拉曼圖³⁷中可以觀察到 Stokes scattering 的訊號強度較強；而 Anti-stokes scattering 的訊號強度較弱，Stokes scattering 和 Anti-stokes

scattering 訊號波數的數值一樣只差一個正負號而已。

拉曼光譜和 IR 光譜是互補的，例如：C-C 和 S-S 等在 IR 吸收很弱，卻在拉曼訊號很強，所以這兩個光譜可以搭配使用。

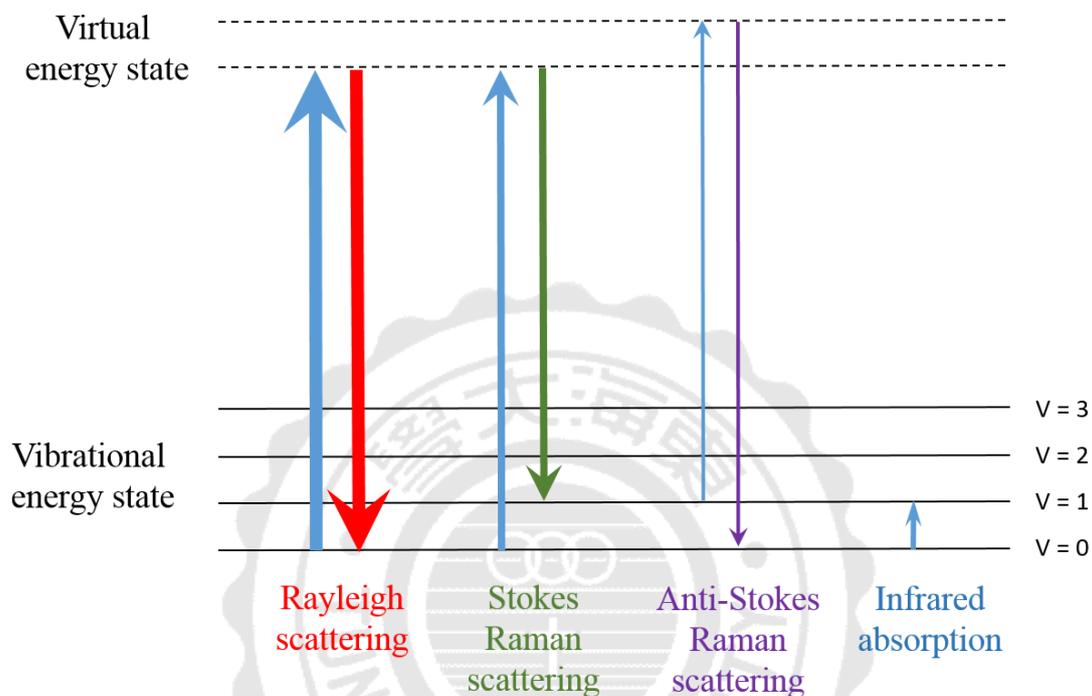


圖 1-16、 Rayleigh、Stokes、Anti-stokes scattering 和 IR 能階關係圖

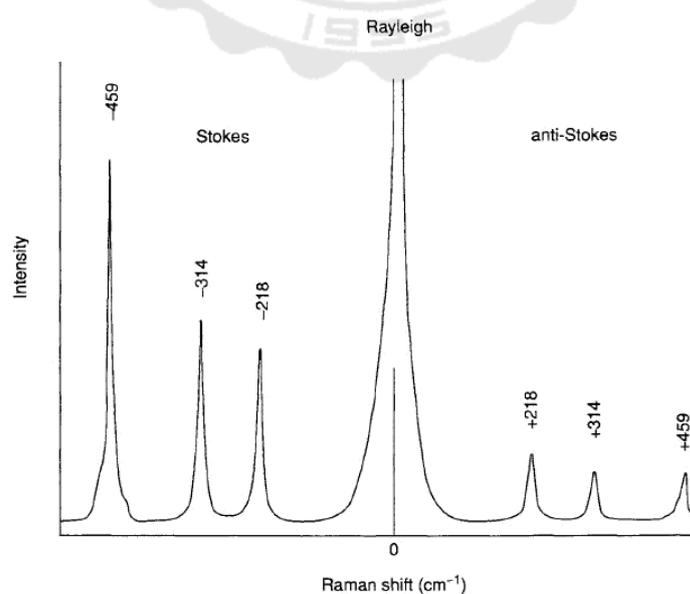


圖 1-17、氯仿(CCl_4)拉曼圖

1-3-5 表面增強拉曼(SERS)

目前知道表面增強拉曼散射(Surface Enhanced Raman Scattering, SERS)的機制主要為不會選擇性增強分子訊號的電磁增強效應(electromagnetic field enhancement)與分子吸附在金屬表面改變極化率後放大訊號的化學增強效應(chemical enhancement)。一般而言化學增強和電磁場增強為一起產生的，無法單獨作用。

一般沒有增強的拉曼散射強度³⁸可以用式(1-2)表示：

$$P^{RS}(\nu_s) = N \cdot \sigma_{free}^R \cdot I(\nu_L) \quad (1-2)$$

其中 $P^{RS}(\nu_s)$ 是沒有經過增強的拉曼訊號， σ_{free}^R 表示拉曼散射截面積， $I(\nu_L)$ 為雷射強度， N 為分子吸附數目。

表增強拉曼散射的 Stokes 強度可以用式(1-3)表示：

$$P^{SERS}(\nu_s) = N' \cdot \sigma_{ads}^R \cdot |A(\nu_L)|^2 \cdot |A(\nu_s)|^2 \cdot I(\nu_L) \quad (1-3)$$

其中 $P^{SERS}(\nu_s)$ 是被增強的 Stokes 拉曼訊號， $A(\nu_L)$ 是雷射光的增強因子， $A(\nu_s)$ 是拉曼散射的增強因子， σ_{ads}^R 描述吸附分子在新的拉曼散射過程之截面積， $I(\nu_L)$ 為雷射強度， N' 為在 SERS 過程中涉及分子數量，而此數量可以小於 N 分子吸附數目的探測體積。

1-3-6 電磁增強效應(electromagnetic field enhancement)

圖 1-18 為電磁場增強效應機制示意圖，因為半徑為 r 的奈米金屬其介電常數是個複數 $\varepsilon(\nu)$ ，粒子周圍的介電常數為 ε_0 。受到波長 (λ) 遠大於金屬球半徑(r)的入射光激發，產生局域表面電漿共振。

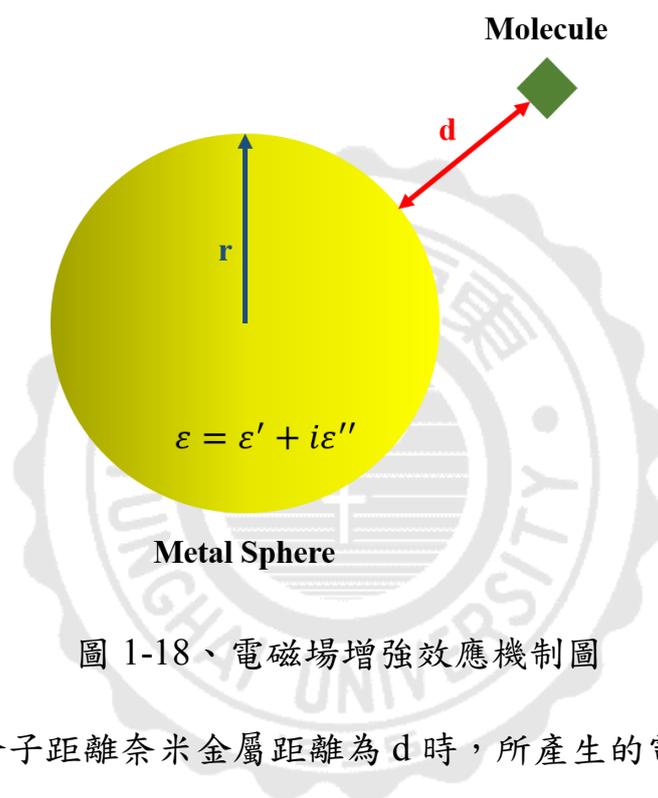


圖 1-18、電磁場增強效應機制圖

當一個分子距離奈米金屬距離為 d 時，所產生的電場強度 E_M 是入射光電場 E_0 和金屬球被極化電場 E_{SP} 的總和，如式(1-4)

$$E_M = E_0 + E_{SP} \quad (1-4)$$

$$E_{SP} = r^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} E \frac{1}{(r+d)^3} \quad (1-5)$$

電磁場增強因子 $A(\nu)$ 是 E_M 與入射光電場 E 比值，如式(1-6)

$$A(\nu) = \frac{E_M(\nu)}{E_0(\nu)} \cong \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} \left(\frac{r}{r+d} \right)^3 \quad (1-6)$$

要使電磁場增強效應最大，介電常數的虛部必須要最小，經過計算後當 $\varepsilon(\nu) = -2\varepsilon_0$ ，電磁場增強因子 $A(\nu)$ 實部會最大。

考慮到雷射光電場增強因子 $A(\nu_L)$ 和拉曼散射光電場增強因子 $A(\nu_S)$ ，可以將電磁場增強因子(electromagnetic enhancement factor)的 Stokes scattering 訊號強度 $G_{em}(\nu_S)$ 寫成式(1-7)

$$G_{em}(\nu_S) = |A(\nu_L)|^2 \cdot |A(\nu_S)|^2 \cong \left| \frac{\varepsilon(\nu_L) - \varepsilon_0}{\varepsilon(\nu_L) + 2\varepsilon_0} \right|^2 \left| \frac{\varepsilon(\nu_S) - \varepsilon_0}{\varepsilon(\nu_S) + 2\varepsilon_0} \right|^2 \left(\frac{r}{r+d} \right)^{12} \quad (1-7)$$

$$\text{When } \varepsilon(\nu_L) = \varepsilon(\nu_S) \rightarrow G_{em}(\nu_S) = |E|^4 \left(\frac{r}{r+d} \right)^{12} \quad (1-8)$$

由式(1-7)可以知道入射光電場和散射光電場的增強因子會和金屬奈米粒子局部電場四次方成正比，而和距離的十二次方成反比。也就是說當距離增加，電磁場增強效果會急遽的下降。

1-3-7 化學增強效應(chemical enhancement)

在同樣的實驗條件，量測兩個極化率相似的分子(例如：CO 和 N_2)，結果增強的幅度相差了 100 倍，就證實除了電磁場增強效應以外還有其他的增強效應存在著，也就是化學增強效應^{11, 39-40}。

化學增強效應需要分子和金屬做接觸或吸附，因為接觸分子的電子會轉移還有電子能階變寬(因 charge transfer 所導致)。其中一個

增強的可能是因為分子接觸金屬會比未接觸的自由分子有更大散射截面截。另外一種增強可能是金屬和分子中因為電子轉移(charge transfer)，改變了分子的極化率，使極化率改變後更接近共振條件導致訊號增強。

在化學增強效應最重要的部分就是電荷轉移(Charge-transfer)機制，當分子吸附在金屬表面時會產生新的電荷轉移狀態。通常電子是從金屬填滿電子的價帶(near the Fermi level)轉移到分子未填滿電子的軌域(LUMO)而改變分子極化率使訊號放大稱做化學增強效應。通過改變條件觀察每種效應 Charge-transfer 的貢獻，例如：改變施加電位、激發能量、被吸附的顆粒大小或被吸附顆粒間距等等研究，值得注意的是改變不同條件會使金屬的費米能階(Fermi level)有所變化以及分子吸附在金屬上面的親和力。在 Albrecht 所提出的理論中⁴¹⁻⁴²，藉由計算 transition polarizability tensor 可以獲得共振拉曼光譜強度式(1-9)，再從極化率如式(1-10)中的 ρ 和 σ 為 x、y 座標軸，因為分子屬於平面所以沒有 Z 項，A 項是 Franck-Condon 貢獻為主要拉曼散射機制，這項只能增強完全對稱振動模式；B、C 項是 Herzberg-Teller 貢獻。B 項可以增強完全對稱振動模式和非完全對稱振動模式；C 項通常是被忽略，因為電子基態和激發態之間能隙太大而不能產生共振拉曼光譜。⁴³⁻⁴⁴

$$I \propto |\alpha_{\rho\sigma}|^2 \quad (1-9)$$

$$\alpha_{\rho\sigma} = A + B + C \quad (1-10)$$

I：表示拉曼散射強度

α ：表示分子極化率(polarizability)

ρ 和 σ ：表示 x、y、z 座標軸

A term：Franck-Condon 貢獻

B、C term：Herzberg-Teller 貢獻

如圖 1-19 電荷轉移可以分為以下四個步驟：

- 入射光激發奈米金屬電子使其成為熱電子狀態(Hot-electro state)
- 熱電子由奈米金屬的價帶躍遷到分子的最低未填電子分子軌域 (Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)
- 此熱電子會使分子的極化率改變，在由分子的 LUMO 回到金屬的價帶
- 電子回到基態而放出 Stokes scattering 光子

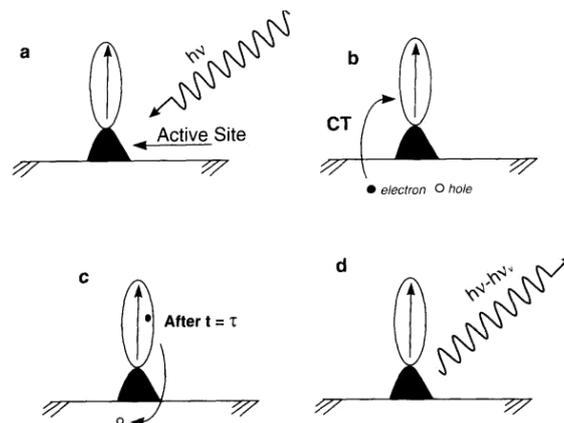


圖 1-19、電荷轉移機制圖

1-3-8 郎謬爾等溫吸附(Langmuir isotherm adsorption)

Langmuir 的吸附基本假設：

1. 吸附劑表面有很多個分部均勻的活性位點(active site)，而每一個位置只能吸附一個分子
2. 各個吸附位置對吸附物的親和力一樣
3. 吸附能不會被吸附的位置和其他吸附物所影響
4. 吸附表面單分子層為最大的吸附容量稱飽和吸附量

吸附反應是一種動態的平衡反應，當吸附速度和脫附速度達到相同時稱為動態的平衡。Langmuir isotherm adsorption equation 為式 (1-11)

$$\theta = \frac{\alpha C}{1 + \alpha C} \quad (1-11)$$

θ ：平衡濃度下的飽和吸附量

α ：吸附的平衡常數，和吸附劑、吸附物的性質與溫度有關

C ：吸附物的濃度

可將此方程式所求出的吸附常數(α)做討論，當吸附常數越大代表目標分子越容易進入孔道中與奈米金吸附。進一步把吸附常數帶入吉布氏自由能(ΔG)可判斷吸附行為自發或者非自發。

1-4 研究動機及目的

中孔二氧化矽材料具有高比表面積、高穩定性、不吸光、可預濃縮、防止奈米粒子聚集等優點。在氣液介面形成孔徑一致、高有序性二維六角平面對稱排列的薄膜，藉由離子交換將奈米金前驅物溶液置換入孔道中，在孔道內照光還原成奈米金，創造出大量熱點是良好表面增顯拉曼基材。在拉曼方面利用小分子 4-NTP 當作目標分子，計算出吸附行為進而得到自由能(ΔG)。在薄膜中加入 TiPB 當作擴孔劑，證實較大孔道會促進吸附行為；加入聚合物 PEI 使薄膜更加有韌性，卻會抑制吸附行為。本次實驗將量測目標分子 4-NTP 在同時加入 TiPB 和 PEI 的薄膜中，計算出吸附常數並探討不同材料之間的特性。另外再量測更大分子 R6G 討論增顯機制與吸附行為。此外也利用 Albrecht 提出方程式解釋拉曼散射是如何貢獻。

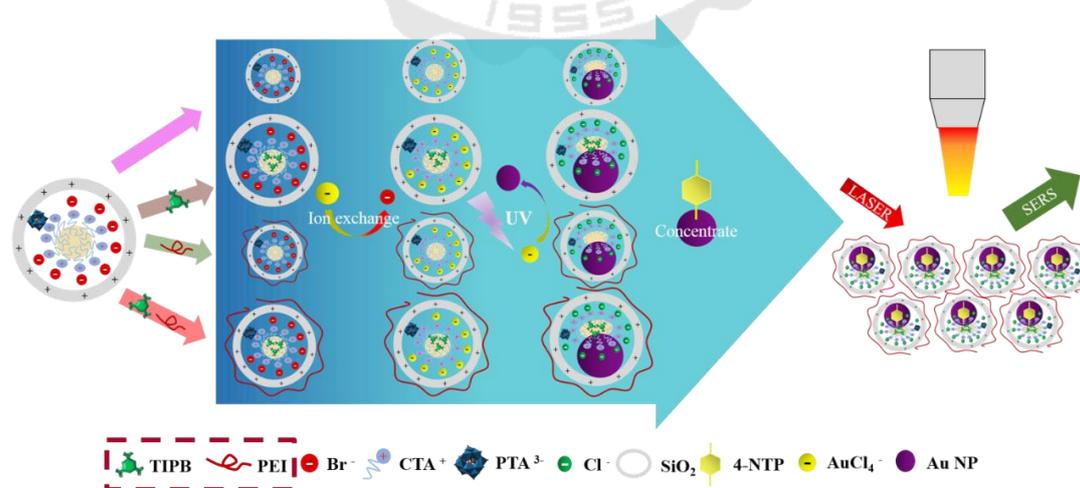


圖 1-20、添加不同成分之含多氧金屬酸混合膜薄示意圖

二、實驗方法與儀器

2-1 實驗藥品

1. 十六烷基三甲基溴化銨 (Cetyltrimethylammonium bromide ,
C₁₆TAB) : CH₃(CH₂)₁₅N(Br)(CH₃)₃ ; 99% , Aldrich
2. 四乙氧基矽烷 (Tetraethoxysilane , TEOS) : Si(C₂H₅O)₄ ; 98% ,
Acros
3. 鹽酸 (Hydrochloric acid) : HCl ; 37% , ECHO
4. 去離子水 (Deionized water) : H₂O ; 抗阻值 : 18.2 Ω · cm ;
Millipore Milli-Q
5. 1,3,5-三異丙基苯 (1,3,5-Triisopropylbenzene , TiPB) :
C₆H₃[CH(CH₃)₂]₃ ; 95% , Sigma- Aldrich
6. 聚乙烯亞銨 (Poly(ethyleneimine) solution , PEI) : (C₂H₅N)_n ;
Mw~750,000 , 50% , Sigma
7. 磷鎢酸 (Phosphotungstic acid , PTA) : H₃[P(W₃O₁₀)₄] · xH₂O ;
99% , Merck
8. 四氯金酸 (Hydrogen tetrachloroaurate (III) trihydrate) : HAuCl₄ ·
3H₂O ; 99.9% , Alfa Aesar
9. 4-硝基苯硫酚 (4-Nitrothiophenol , 4-NTP) : O₂NC₆H₄SH ; 80% ,
友和
10. 羅丹明 6G (Rhodamine 6G , R6G) : C₂₈H₃₁N₂O₃Cl ; TCI

2-2 實驗流程

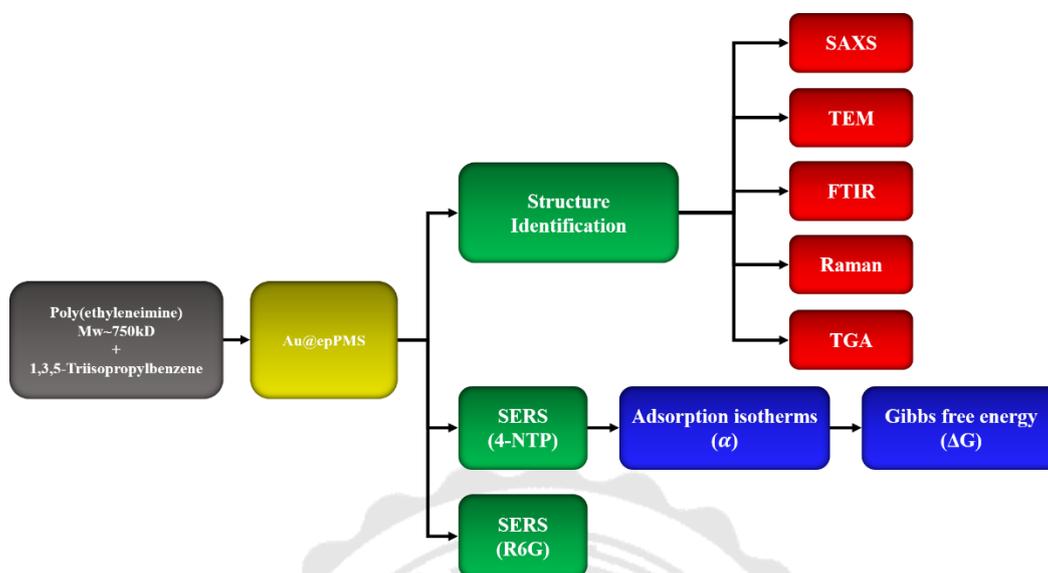


圖 2-1、實驗流程圖

本實驗主要分為兩大部分，第一部分為結構鑑定，以小角度散射(SAXS)鑑定薄膜的晶相與晶面間距，再以穿透式電子顯微鏡(TEM)雙重佐證下，證明基材的結構，傅立葉紅外光譜(FTIR)可知道 PEI 是否存在於薄膜中，拉曼光譜(Raman)可直接證實 TiPB 存在於薄膜中且利用熱重分析儀(TGA)測得實驗基材各種成分的重量百分比。第二部分則是利用穩定且已鑑定結構的實驗基材利用兩種不同大小分子做表面增顯拉曼的應用，量測出拉曼圖譜並計算得到等溫吸附曲線並求出平衡常數(α)，再利用平衡常數帶入吉布士自由能方程式求出自由能(ΔG)探討。且利用增顯因子(AEF)探討增顯貢獻。

2-3 實驗步驟

2-3-1 as-MCM-41 薄膜製備

此合成方法是陽離子界面活性劑 C₁₆TAB 當作模板，在 HCl 的酸性條件下，最後加入 TEOS 進行水解縮合反應自組裝。在氣液界面上形成高有序性的二維六角晶型之二氧化矽薄膜，而各個反應物間的莫爾比如表 2-1，詳細的合成步驟如下：

1. 0.8 g 的 C₁₆TAB 秤量好放入血清瓶。
2. 加入 33 mL 的去離子水和 3.8 mL 的鹽酸後，攪拌 2 小時。
3. 維持攪拌狀態加入 1.6mL 的 TEOS 並攪拌 10 分鐘後，將溶液倒入 9 cm 的培養皿中加蓋，常溫下成膜 18 小時，取出生長在氣液界面。

表 2-1、as-MCM-41 反應物莫耳比

	H ₂ O	C ₁₆ TAB	HCl	TEOS
Mole ratio	100	7.8×10^{-2}	4.4	2.5×10^{-1}

2-3-2 epMCM 薄膜製備

epMCM 的合成方法是參考 J. L. Ruggles⁴⁵⁻⁴⁶ 而添加擴孔劑選擇是參考 G.D. Pringruber 的文獻⁴⁷ 與聚乙烯亞胺 (Poly(ethyl-eneimine), Mw~750kD)加入 as-MCM-41 中，各個反應物間的莫爾比如表 2-2，詳細的合成步驟如下：

1. 0.8 g C₁₆TAB 與 0.069g 聚乙烯亞胺秤量好放入血清瓶。
2. 加入 33 mL 去離子水和 3.8 mL 鹽酸後，充分攪拌 15 分鐘。
3. 維持攪拌狀態加入 0.149 μ L 的 TiPB，攪拌 5 個小時。
4. 維持攪拌狀態加入 1.6mL 的 TEOS 並攪拌 10 分鐘後，將溶液倒入 9 cm 的培養皿中加蓋，常溫下成膜 18 小時，取出生長在氣液界面。

實驗中做了不同比例的 epMCM 薄膜，莫爾比分別是 C₁₆TAB : TiPB = 3 : 1, 4 : 1, 6 : 1, 1 : 0 所以 X = 2.6×10^{-2} , 2.0×10^{-2} , 1.3×10^{-2} , 0

表 2-2、epMCM 反應物莫耳比

	H ₂ O	PEI (~750kD)	TiPB	C ₁₆ TAB	HCl	TEOS
Mole ratio	100	1.6×10^{-7}	X	7.8×10^{-2}	4.4	2.5×10^{-1}

2-3-3 epPMS 含多氧金屬酸混合膜薄膜製備

epPMS 的合成方法是將磷鎢酸 (Phosphotungstic acid, PTA)加入 epMCM 中，使其鑲嵌在二氧化矽的結構之中當作光催化劑，而各個反應物間的莫爾比如表 2-4，詳細的合成步驟如下：

1. 先將 0.069 g 的 PEI 和 0.8 g 的 C₁₆TAB 秤量好放入血清瓶。
2. 加入 33 mL 的去離子水和 3.8 mL 的鹽酸後，攪拌 15 分鐘。
3. 維持攪拌狀態加入 TiPB 後，攪拌 5 個小時。
4. 加入 10 mL 的 PTA(濃度為 5×10^{-3} M)，攪拌 10 分鐘。
5. 維持攪拌狀態加入 1.6mL 的 TEOS 並攪拌 10 分鐘後，將溶液倒入 9 cm 的培養皿中加蓋，常溫下成膜 18 小時，取出生長在氣液界面。

實驗中做了不同比例的 epPMS 薄膜，莫爾比分別是 C₁₆TAB : TiPB = 3 : 1, 4 : 1, 6 : 1, 1 : 0 所以 X = 2.6×10^{-2} , 2.0×10^{-2} , 1.3×10^{-2} , 0；而各個反應物間的莫爾比例如表格

表 2-3、epPMS 反應物莫耳比

	H ₂ O	PEI (~750kD)	TiPB	C ₁₆ TAB	HCl	TEOS	PTA
Mole ratio	100	1.6×10^{-7}	X	7.8×10^{-2}	4.4	2.5×10^{-1}	1.8×10^{-2}

2-3-4 Au@epPMS 複合膜薄膜製備

Au@epPMS 是將奈米金前驅物四氯金酸液體(HAuCl₄)，進行離子交換後照光還原。而各個反應物間的莫爾比如表 2-5，合成機制為圖 2-2，詳細的合成步驟如下：

1. 先將上述薄膜打入 2 mL HAuCl₄(濃度為 3×10^{-3} M)。
2. 靜置 5 個小時，待金屬離子完全擴散後，呈橘黃色。
3. 使用高壓 Xe 燈照光還原直到薄膜呈現半透明狀態，約 1 小時。
4. 重複六次步驟 1~3 後將薄膜撈出即可進行實驗。

實驗中做了不同比例的 epMCM-GNP 薄膜，莫爾比分別是 C₁₆TAB : TiPB = 3 : 1, 4 : 1, 6 : 1, 1 : 0 所以 $X = 2.6 \times 10^{-2}$, 2.0×10^{-2} , 1.3×10^{-2} , 0；而各個反應物間的莫爾比例如表格

表 2-4、Au@epPMS 反應物莫耳比

	H ₂ O	PEI (~750kD)	TiPB	C ₁₆ TAB	HCl	TEOS	PTA	HAuCl ₄
Mole ratio	100	1.6×10^{-7}	X	7.8×10^{-2}	4.4	2.5×10^{-1}	1.8×10^{-2}	6.4×10^{-4}

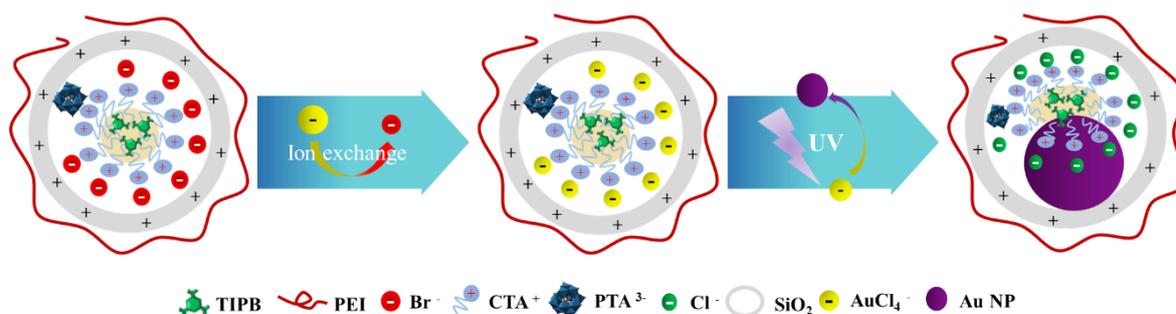


圖 2-2、Au@epPMS 複合膜合成路徑示意圖

2-3-5 拉曼實驗條件與樣品製備(4-NTP)

1. 取 10 mg 已經乾燥的 Au@epPMS 複合模或 epPMCM 薄膜。
2. 加入 1 mL 配置好不同濃度的 4-NTP，攪拌 24 小時。
3. 放入真空乾燥器，乾燥後即可。

- LASER : 633nm ► Calibration : Polystyrene

- LASER Power = $3.5 \frac{mW}{cm^2}$

- Gratings= 1200 l/cm

- Microscope objective with a magnification of 50×

- The integration time was set to 30 s.

- Solvent → H₂O : EtOH = 1 : 1

2-3-6 拉曼實驗條件與樣品製備(R6G)

1. 取 10 mg 已經乾燥的 Au@epPMS 複合模或 epPMCM 薄膜。
2. 加入 1 mL 配置好不同濃度的 R6G，攪拌 24 小時。
3. 放入真空乾燥器，乾燥後即可。

- LASER : 633nm ► Calibration : Polystyrene

- LASER Power = $0.7 \frac{mW}{cm^2}$

- Gratings= 1200 l/cm

- Microscope objective with a magnification of 50×

- The integration time was set to 30 s.

- Solvent → H₂O : EtOH = 1 : 1

2-4 儀器及原理

2-4-1 小角度 X 光散射

當 X-ray 被樣品內的有序性排列環境散射，散射的光線間即產生干涉（建設性或破壞性），因為散射中心之間的距離與輻射波長長短相近，即為繞射。由光譜上之各繞射角，就可以根據 Bragg diffraction law，算出結晶中所有晶面的垂直距離。如果結晶上各面原子密度不同，則各面繞射時的強度也就不同，因此由一繞射光譜中，各光譜線的強弱和位置，就可以鑑定某一結晶物質的存在。

布拉格定律(Bragg's Law)是兩道 X 光之光程差為波長之整數倍，則為建設性之干涉，即可觀測到一個繞射峰，如下面式子，不同的晶體結構，晶面間距不同，繞射角度也不同。

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2-1)$$

d：鄰近結晶面(hkl)之間距

θ ：入射光與晶面夾角

n：繞射階次(任一整數)

λ ：X 光波長

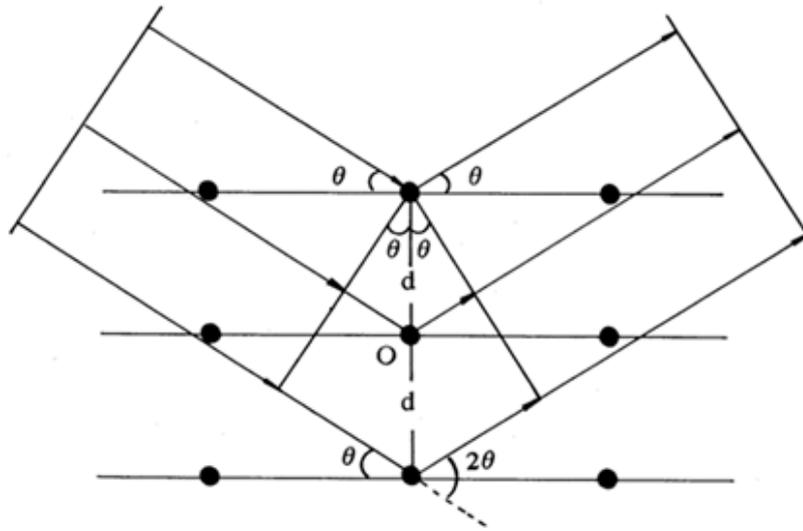


圖 2-3、晶體繞射 X 光時，布拉格方程式幾何關係

本實驗使用國家同步輻射中心(National Synchrotron Radiation Research Center, NSRRC)的小角度散射(Small Angle X-ray Scattering, SAXS) BL23A 實驗站做量測。同步輻射是提供連續波段的電磁波，此段包含了紅外光、可見光、紫外光與 X 光…等等。主要是因快速移動的電子和磁場相互作用時，之後放出電磁波。當電子移動時經過一個外加磁場，此電子會受來自垂直於移動方向的外力，所以被這個外力加速偏移後輻射出電磁能量，此現象稱為 magnetic bremsstrahlung 或同步輻射。而同步輻射光源所放出的電磁波有連續性的波長、優秀的準值性、光束截面積小、能量強且可調、具時間脈波性與偏振性等優點。

小角度散射(Small Angle X-ray Scattering, SAXS)是一種非破壞性的量測，利用 X 光的特性：短波長、高穿透力，與待測樣品交互作用。主要為光電吸收和原子束縛電子的彈性散射，並透過電子分佈進一步分析物質結構，可以精確觀察材料微結構，例如：奈米粒子及奈米孔隙大小的分布情形，可透過調整樣品與偵測器距離提供不同 q 值範圍的資訊。

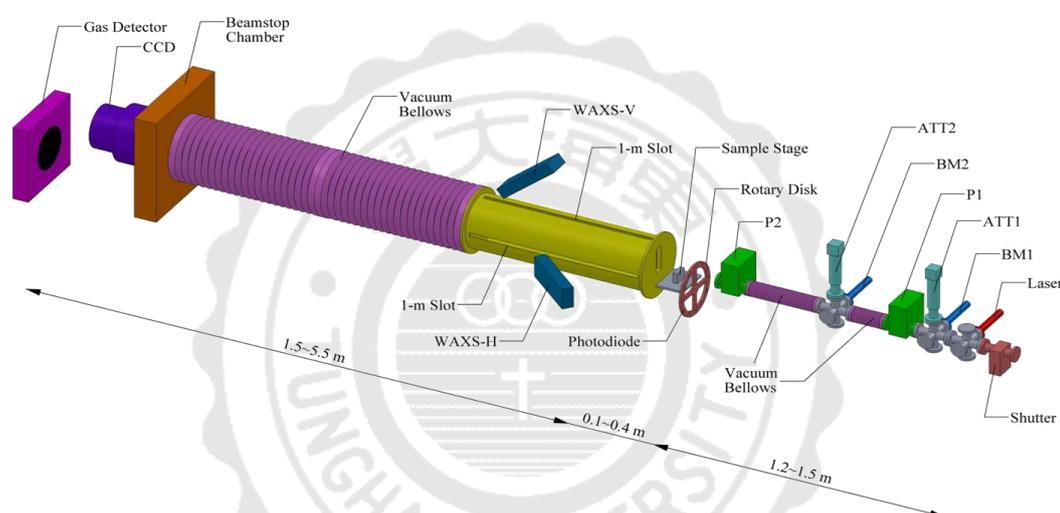


圖 2-4、NSRRC BL23A 小角度 X 光散射光束示意圖⁴⁸

2-4-2 穿透式電子顯微鏡

穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy, TEM)是利用電磁透鏡(Electromagnetic Lens)來偏折、聚焦加速的電子，使電子撞擊材料，產生穿透電子束與彈性散射電子束，然後這些電子束再經過電磁透鏡放大、聚焦，最後形成影像或繞射圖形。因此，TEM 試片其所要觀察的區域薄度，必需達到電子束能穿透的等級；穿透

試片的薄度，必須在 100 nm 以下。由於 TEM 具備超高解像能力，而依實際操作時可放大的倍率範圍來觀察，TEM 也具有相當大的彈性，應用到小尺度奈米材料的研究、分析。本實驗所用之穿透式電子顯微鏡為 JEOL JEM-1400 和 JEM-2100，操作電壓分別為 120 KV 與 200 KV。

2-4-3 傅立葉紅外光譜

傅立葉紅外光譜(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)使用紅外線輻射的能量不會像可見光或是紫外光牽涉到電子躍遷，吸收微小的能量後只會存在於分子間不同的振動、轉動能階。傅立葉轉換是在 1950 年天文學家要研究星星的紅外光而發展出來，可以將非常弱的訊號從環境中的雜訊分離處來。藉由紅外光譜可以推測出分子結構，振動或轉動的特性或是材料上面的官能基，實驗中所使用 FTIR 儀器為 Spectrum 100。

2-4-4 熱重分析儀

熱重分析儀(Thermogravimetric analysis, TGA)是將待測樣品在特定加溫條件下紀錄重量變化的儀器。透過一個可以用程式控制恆溫、升溫與降溫的爐中，過程會通入氮氣、氧氣或空氣等等氣體。當溫度升高達到樣品中某成分的氧化、裂解、蒸發溫度，會使這個成份產生重量損失，並且隨著溫度變化紀錄重量變化，可以分析材料中組成物特性。實驗使用的熱重分析儀為 Exstar 6000 TG/DTA 6200，樣品載盤為陶瓷材質，耐熱溫度可達攝氏 1500 度。

2-4-5 拉曼光譜

拉曼光譜(Raman spectra)是入射光的光子和待測物碰撞所造成的彈性散射與非彈性散射光譜，而現在儀器設計都是以非彈性散射的 Stokes scattering 為主；入射光照射待測物後電子躍遷到虛擬能階，因為虛擬能階的激發態不穩定，會快速回到基態並放出拉曼散射。拉曼光譜藉由分子的振動與轉動偵測樣品拉曼位移，這個位移即為入射光和散射光的能量差所產生的圖譜。本實驗所用之拉曼光譜儀與 CCD 為 Andor、633 nm 為 He-Ne LASER 光源。X 軸波數是利用 Polystyrene 作為標準片校正(1001.4 cm^{-1})。

三、結果與討論

3-1 小角度散射(SAXS)薄膜結構鑑定

3-1-1 薄膜小角度散射(SAXS)繞射圖

本實驗使用國家同步輻射中心(NSRRC)的小角度散射(SAXS) BL23A 實驗站做穿透量測，能量為 15 keV。

圖 3-1(a)薄膜未添加擴孔劑，會有(10)、(11)晶面的繞射環，而 (b)、(c)、(d)epPMS 薄膜逐漸增加擴孔劑比例，觀察到(10)、(11)、(20)晶面的繞射環，結構維持一樣但層和層間距(d-spacing)隨著 TiPB 增加而往較小的 q 值位移，所以繞射環也往內縮。在擴孔劑比例增加時，可以觀察(c)、(d)有一些雜環的產生，推測是因為擴孔劑混合不均勻所產的混相，但二維六角主要結構還是存在。

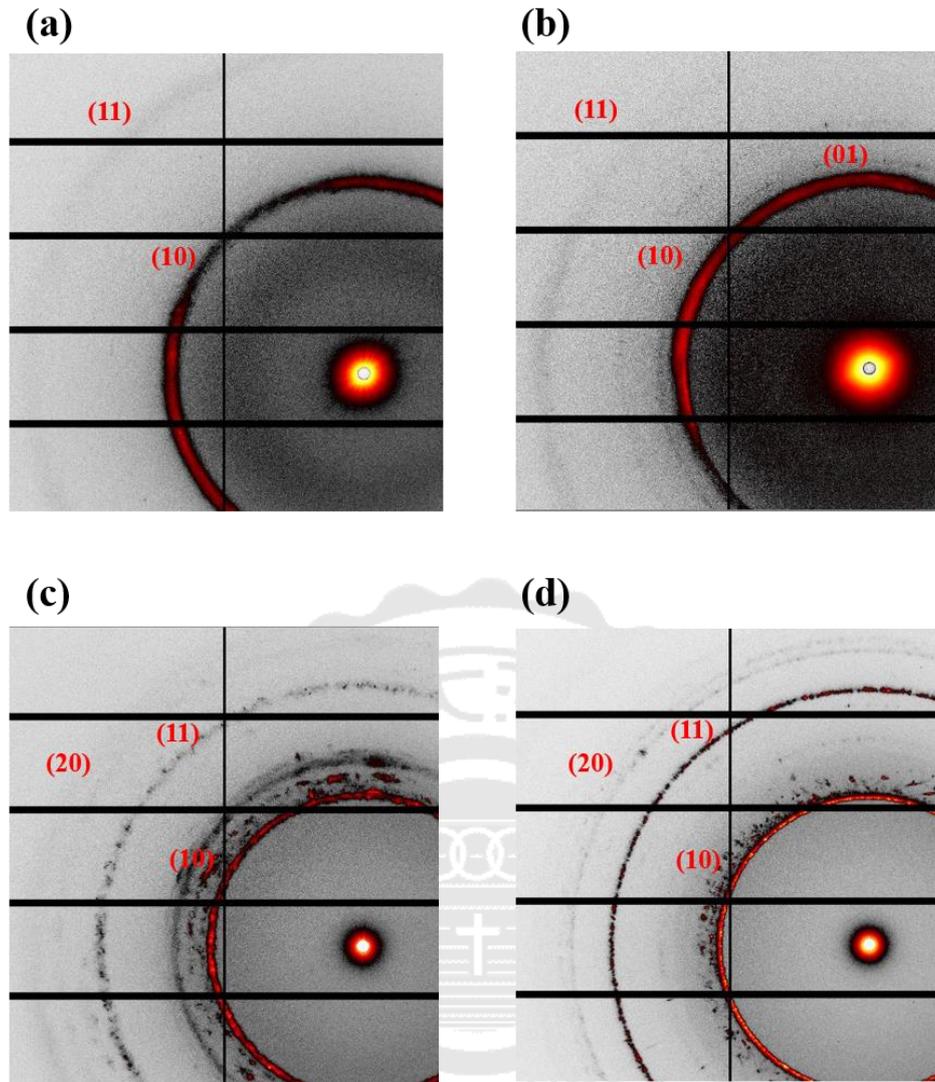


圖 3-1、未搭在奈米金薄膜(epPMS)，CTAB:TiPB= (a)1:0 (b)6:1
(c)4:1(b)3:1 SAXS 繞射圖

圖 3-2 薄膜皆搭載奈米金顆粒於孔道中，在(a)薄膜未添加擴孔劑，會有(10)、(11)晶面的繞射環，而(b)、(c)、(d)薄膜逐漸增加擴孔劑比例，觀察到(10)、(11)、(20)晶面的繞射環，結構和未搭載奈米金趨勢相同，並且因為金增加散射截面積的貢獻使繞射環強度更強。

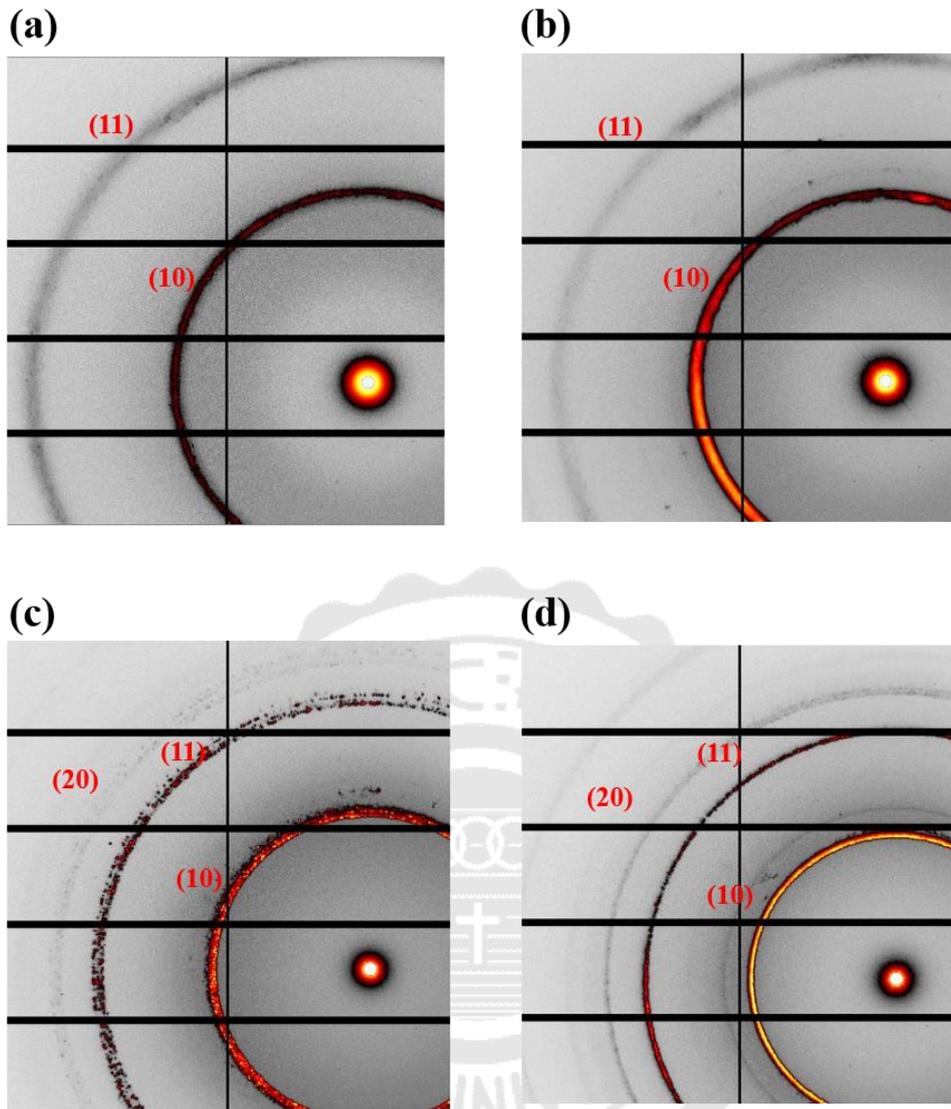


圖 3-2、搭載奈米金薄膜(Au@epPMS)，CTAB:TiPB=(a)1:0 (b)6:1

(c)4:1(b)3:1 SAXS 繞射圖

3-1-2 薄膜小角度散射(SAXS)二維圖譜

圖 3-3 是二維六角晶型(2D hexagonal)示意圖，a、b、c 長度的比為 $a : b : c = 1 : \sqrt{3} : 2$ 是典型的二維六角晶型結構，所以量測出薄膜繞射環(10)、(11)、(20)間距也要符合這個比值才能證明是二維六角晶型排列。

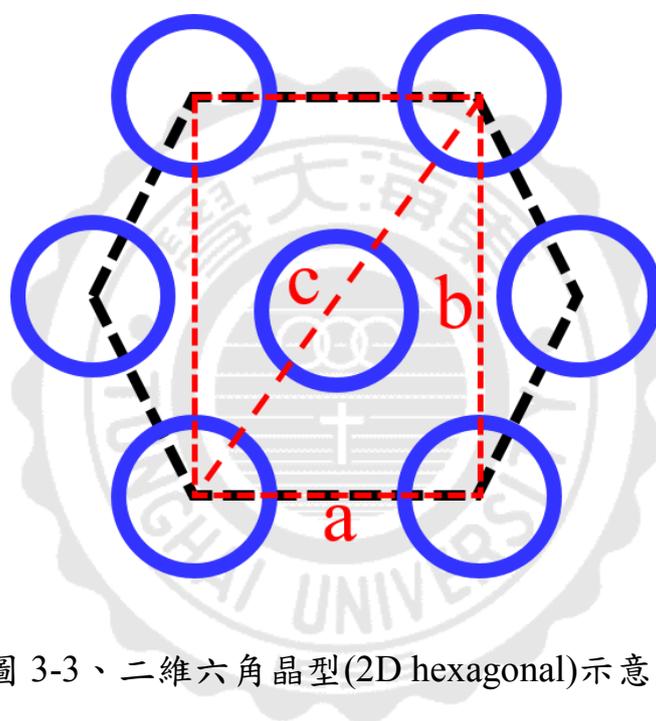


圖 3-3、二維六角晶型(2D hexagonal)示意圖

實驗中主要中孔二氧化矽薄膜是利用添加固定量聚合物(PEI)使薄膜更具韌性，縮短撈膜時間；藉由添加不同比例擴孔劑(TiPB)找出合適條件，使孔道間距加大解決 PEI 會抑制目標分子吸附行為做表面增強拉曼(SERS)應用。

圖 3-4 是 epPMS 薄膜未添加擴孔劑時(CTAB : TiPB = 1 : 0)，其(10)的 q 值為 0.160 \AA^{-1} 、晶面間距為 3.92 nm ；當漸漸提高擴孔劑

比例為 CTAB : TiPB = 4 : 1，其(10)的 q 值為 0.126 \AA^{-1} 、晶面間距為 4.98 nm；CTAB : TiPB = 3 : 1，(10)的 q 值為 0.125 \AA^{-1} 、晶面間距為 5.02 nm。隨著擴孔劑的比例提高，薄膜(10)的繞射峰 q 值越小且晶面間距變大。

以 CTAB : TiPB = 3 : 1 為例，其(10)、(11)、(20)繞射峰 q 值為 0.125 、 0.217 、 0.250 \AA^{-1} ，繞射峰間距比值為 $1 : \sqrt{3} : 2$ ，屬於典型二維六角晶型結構，添加其他比例的擴孔劑薄膜也符合這個比值，證明添加了 PEI 與 TiPB 並不會改變結構。利用(10)繞射峰的半高寬與 θ 帶入 Scherrer equation 式(3-1)分析(10)繞射峰晶粒大小：

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3-1)$$

K 是常數 0.9、 λ 為入射 X 光波長、 β 是(10)繞射峰之半高寬、 θ 為布拉格繞射角，其計算結果列於表 3-1，可知道晶粒大小隨著擴孔劑的增加而提升。綜合以上結果，選用 CTAB : TiPB = 3 : 1 這個比例的薄膜作為拉曼基材，因為 q 值最小，理論上能使拉曼目標分子更容易進入孔道中。

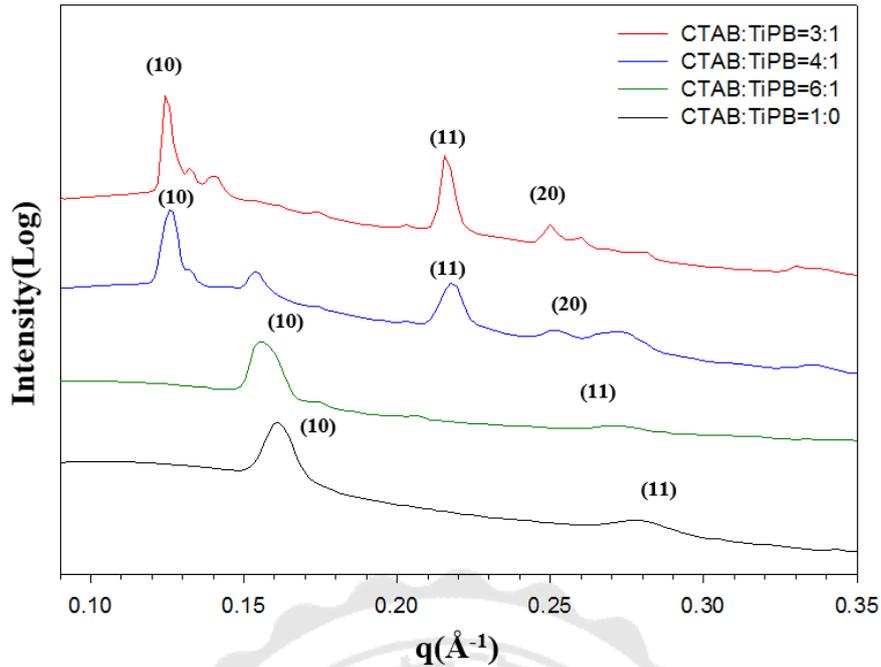


圖 3-4、epPMS 薄膜 SAXS 圖譜

表 3-1、epPMS 不同成份比例之 q 值、晶面間距、晶粒大小

CTAB:TiPB	FWHM(\AA^{-1})	$q_{(10)}$ (\AA^{-1})	$\theta_{(10)}$ (degree)	d (nm)	Domain Size(nm)
3:1	0.00255	0.125	0.878	5.02	435.15
4:1	0.00457	0.126	0.885	4.98	242.81
6:1	0.00858	0.155	1.089	4.05	129.32
1:0	0.00994	0.160	1.124	3.92	111.63

圖 3-5 是 Au@epPMS 在固定聚合物(PEI)下，添加不同比例擴孔劑(TiPB)的 SAXS 圖譜。從圖中可以觀察具有(10)、(11)、(20)繞射峰，且繞射峰間距比值為 $1 : \sqrt{3} : 2$ ，屬於典型二維六角晶型結構，晶粒大小也是隨著擴孔劑增加而變大，證實並不會因為加入奈米金粒子而破壞結構，選用 CTAB : TiPB = 3 : 1(Au)這個比例的薄膜作

為表面增強拉曼(SERS)基材。值得注意的是在添加四氯金酸溶液做離子交換後照光還原成金奈米粒子薄膜 CTAB : TiPB = 3 : 1(Au)的(10)繞射峰為 0.119 \AA^{-1} ; 未含金薄膜 CTAB : TiPB = 3 : 1 的(10)繞射峰為 0.125 \AA^{-1} , q 值會往低角度移動, 表示晶面間距變大。理論上 AuCl_4^- 半徑為 0.288 nm , 並且照光還原成金奈米粒子, 但 Cl^- 離子半徑為 0.168 nm 會使薄膜收縮。不過在 Au@pPMS 實驗中沒有觀察到此現象, Au@ePMS 卻很明顯是收縮。進而在本次實驗中添加 PEI 與 TiPB 的薄膜收縮情形與 Au@pPMS 結果相仿, 所以 PEI 使結構更有韌性也會維持住結構並且抑制照光薄膜收縮的現象; TiPB 會使結構收縮明顯, 也推測 PEI 所造成的效應比 TiPB 來的大。SAXS 圖譜在含有奈米金的薄膜繞射峰值強度會比較大, 也是因為奈米金的貢獻所導致。

在 SAXS 實驗中得知薄膜添加 PEI、TiPB、Au 還是維持二維六角有序排列。隨著 TiPB 比例增加, q 會往小角度移動也間接證明擴孔劑有進入薄膜中, 使層和層間距加大。

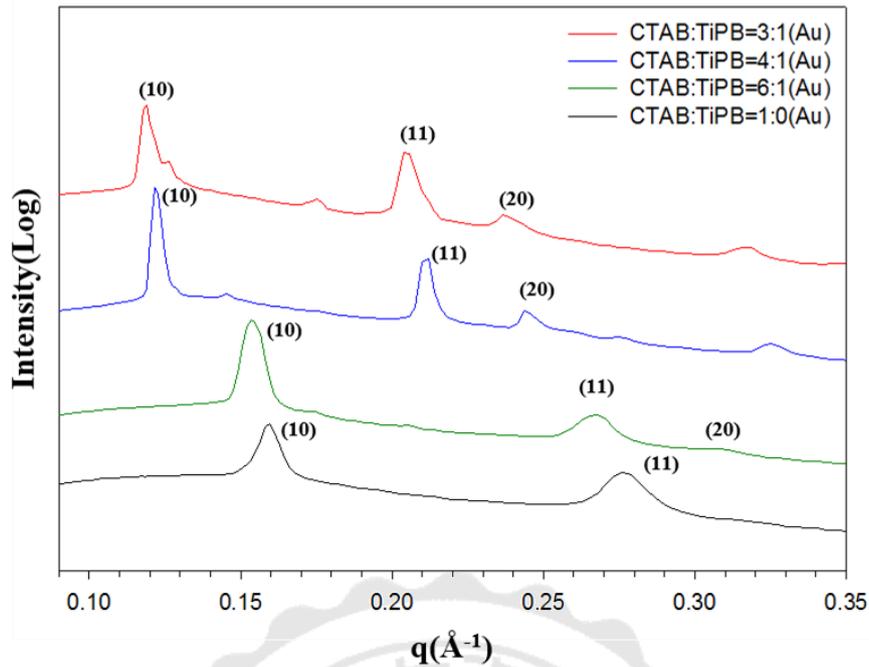


圖 3-5、Au@epPMS 薄膜 SAXS 圖譜

表 3-2、Au@epPMS 不同成份比例之 q 值、晶面間距、晶粒大小

CTAB:TiPB	FWHM(\AA^{-1})	$q_{(10)}$ (\AA^{-1})	$\theta_{(10)}$ (degree)	d (nm)	Domain Size(nm)
3:1 Au	0.00352	0.119	0.836	5.27	315.23
4:1 Au	0.00251	0.121	0.850	5.19	442.08
6:1 Au	0.00682	0.153	1.075	4.10	176.69
1:0 Au	0.00893	0.159	1.117	3.95	124.26

3-2 穿透式電子顯微鏡(TEM)薄膜孔道量測

從穿透式電子顯微鏡分析材料內部的結構，從圖 3-6 觀察到顏色較深色的為奈米金粒子、淺色為二氧化矽，因奈米金的電子密度比二氧化矽高故顏色較深。而孔道也有高有序性排列，這些孔道是

藉由界面活性劑當成模板後二氧化矽水解縮合所構成。在圖 3-7 是在圖 3-6 黃線所畫的範圍對比強度圖譜，觀察 TEM 平均晶面間距計算出來約為 $4.1 \pm 0.2\text{nm}$ 較 SAXS 量測出來的晶面間距小，其原因是 SAXS 在量測薄膜時以濕膜直接量測，但 TEM 是等樣品乾燥後，水分從材料中脫去造成結構些微收縮。

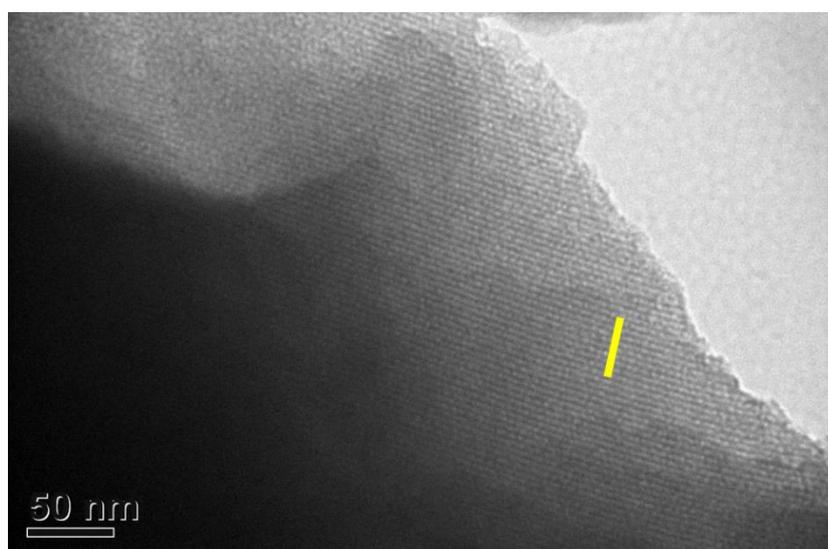


圖 3-6、Au@epPMS 薄膜 TEM 圖譜

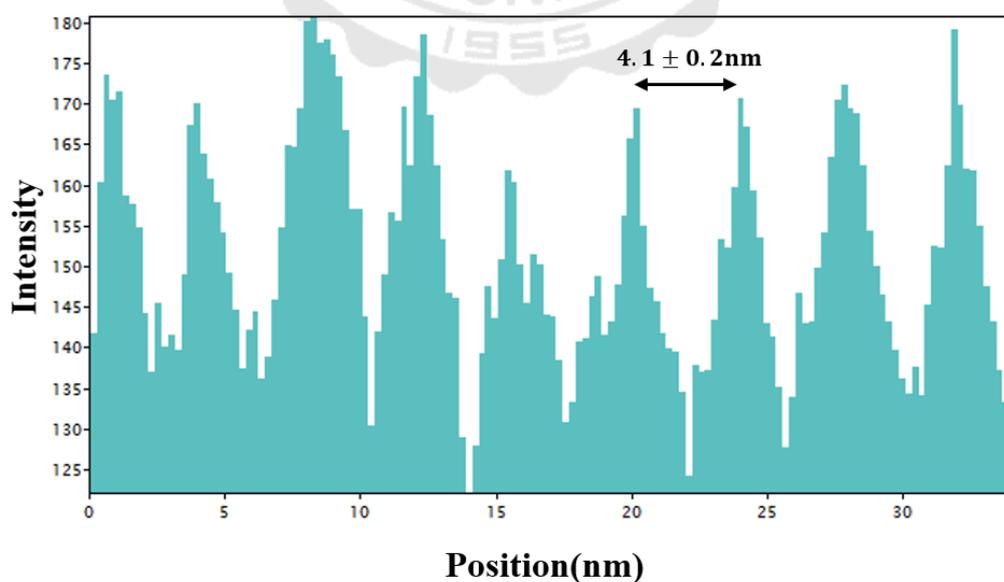


圖 3-7、TEM 中黃色線範圍對比強度圖

3-3 傅立葉紅外光譜(FTIR)官能基分析

圖 3-8 的文獻中紅色線觀察到純粹 PEI 的 FTIR 訊號，可知道在 3271 cm^{-1} 有 N-H 官能基訊號，在黑色線是 PEI 接了其他材料上導致 N-H 官能基訊號振動模式改變而有些微的位移。

圖 3-9 中可以觀察本實驗不同材料的 FTIR 訊號，樣品有先經過烘箱加熱至 115°C 後除去水份再做量測，這個動作是為了降低波數在三千多的水分子 OH 官能基干擾，使 PEI 的 N-H 官能基可以更明顯。as-MCM-41、epPMS、Au@epPMS 在 2850 cm^{-1} 與 2925 cm^{-1} 有 C-H 官能基振動訊號，在 epPMS、Au@epPMS 添加了 PEI 到孔洞材料中，因為 PEI 有 N-H 官能基所以藉由 FTIR 做量測，發現在 3270 cm^{-1} 有脂肪族的 N-H 官能基振動訊號產生、而 2925 cm^{-1} 、 2854 cm^{-1} 為 C-H 的能基振動訊號產生，利用 FTIR 可以證明 PEI 確實有進入到 epPMS、Au@epPMS 基材。

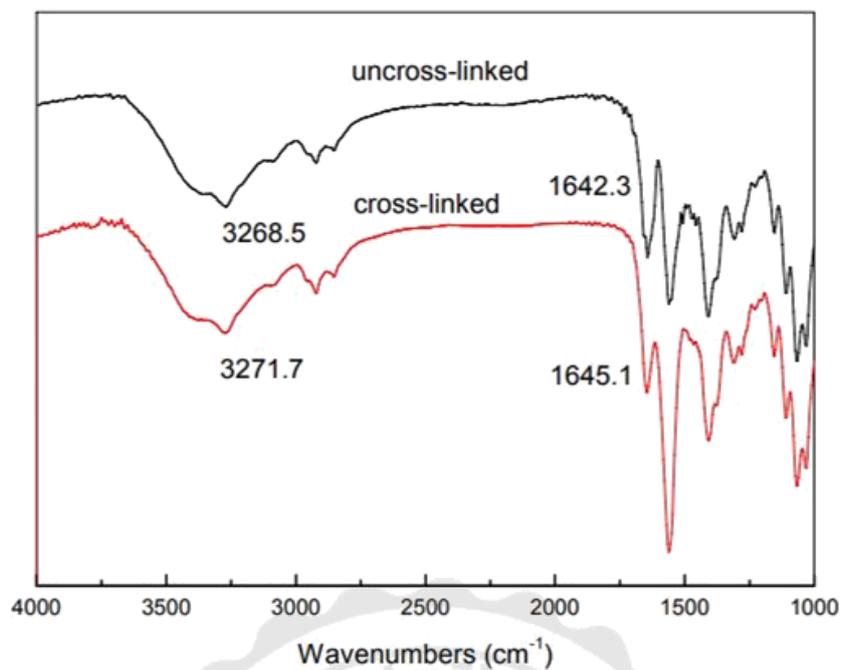


圖 3-8、Poly(ethyleneimine)之 FTIR 圖譜⁴⁹

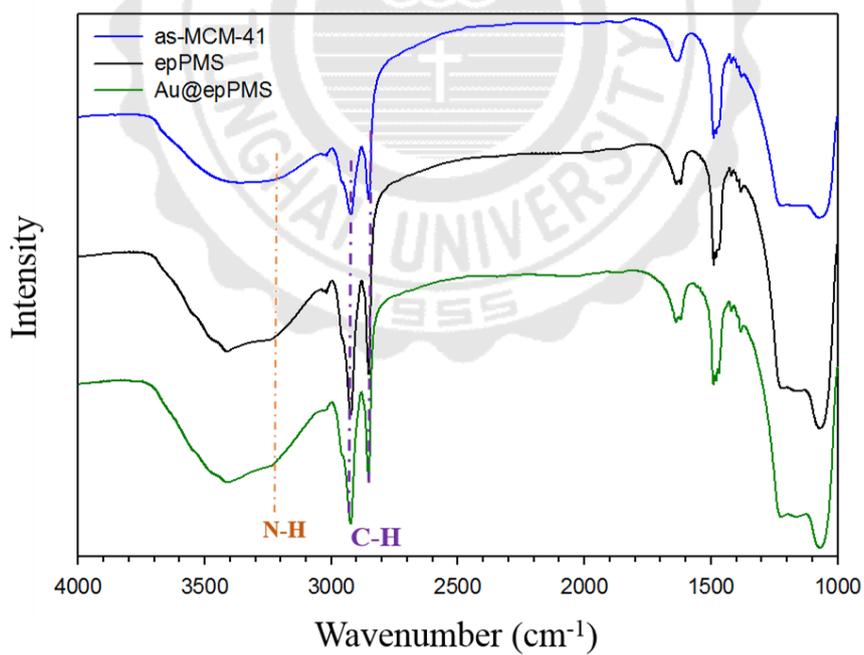


圖 3-9、as-MCM-41、epPMS、Au@epPMS 之 FTIR 圖譜

3-4 拉曼圖譜(Raman)擴孔劑鑑定

圖 3-10 中因為 TiPB 與薄膜訊號峰多數重疊，所以取其中兩根特徵峰做判斷(1003cm^{-1} 、 1604cm^{-1})。epPMS 的 TiPB 訊號峰不明顯，不過 Au@epPMS 中因為奈米金的表面電漿共振而有 TiPB 訊號產生但峰值不大，推測是因為合成中先加入 PEI 抑制了擴孔劑進入微胞導致進去量變少。所以做合成方式的修改做測試為先加入 TiPB 後再加入 PEI 命名為 epPMS-2、Au@epPMS-2。可以觀察到未加金 epPMS-2 產生 TiPB 的訊號，而 Au@epPMS-2 的 TiPB 訊號峰更為明顯，證實 PEI 雖然讓薄膜結構更有韌性，也在其他應用方面薄膜結構完整，但會抑制 TiPB 進入孔到量減少。

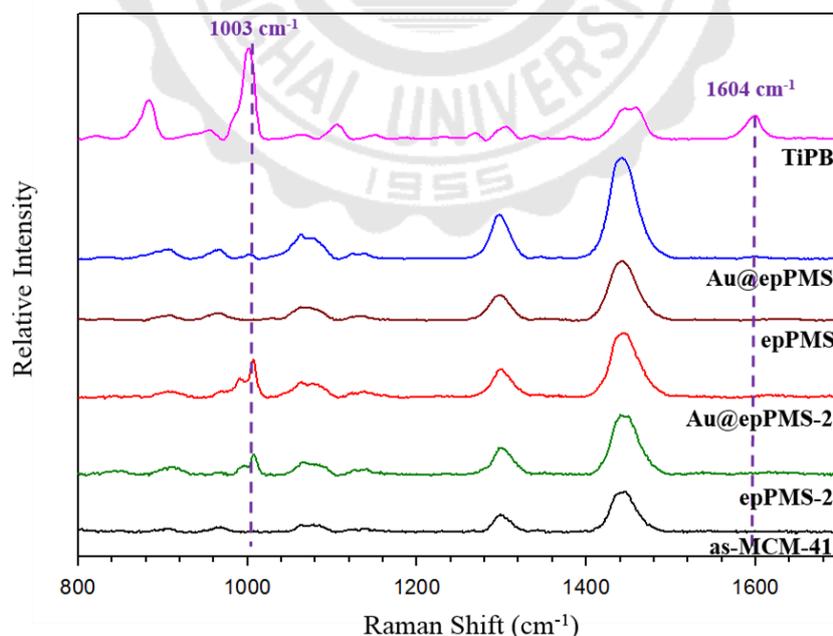


圖 3-10、as-MCM-41、epPMS、Au@epPMS、epPMS-2、

Au@epPMS-2、TiPB 之 Raman 圖譜

3-5 熱重分析(TGA)成份分析

在圖 3-11 是各個成分組成和樣品之熱重分析曲線圖，而實驗溫度範圍：25-800°C 升溫速率為 10°C/min，並在 100°C 持溫十分鐘、800°C 持溫二十分鐘。表 3-3 用 Final/Initial weight(%)計算，是因為要除去水分干擾所以 Initial 溫度為 115°C，接著將複合材料薄膜的各成分兩種成分 A、B 一步步分析其組成，以 as-MCM-41 為例，是 (CTAB+SiO₂)所組成，解聯立方程式(3-2)、(3-3)可獲得 A、B 含量。

$$X + Y = 1 \quad (3-2)$$

$$\frac{X \cdot A_{loss} + Y \cdot B_{remain}}{X(A_{remain} + A_{loss}) + Y(B_{remain} + B_{loss})} \times 100\% = \frac{Final}{Initial} \text{ weight}(\%) \quad (3-3)$$

A_{loss} 、 B_{loss} ：成分 A、B 重量損失百分比

A_{remain} 、 B_{remain} ：成分 A、B 重量殘留百分比

X、Y：為 A、B 成分重量百分比

3-5-1 計算 as-MCM-41 組成

as-MCM-41 主成份為 CTAB 與 SiO₂，由於 CTAB 在 800°C 下會完全分解，殘留下來的 36.02 % 即為 SiO₂ 重量百分比。因此得到各組成百分比為 $W_{CTAB} : W_{SiO_2} = 63.98 : 36.02$ 。

3-5-2 計算 epPMS 組成

epPMS 主成份為 CTAB、SiO₂、PTA、TiPB 與 PEI，由於成份中 CTAB、TiPB 與 PEI 在 800°C 下會完全分解，視為同一個組成；在 800°C 下 epPMS 殘留下來的 39.24 % 即為 SiO₂、PTA 重量百分比；PTA 會殘留 95.31%，可以列出以下方程式：

$$60.76 \text{ wt}\% = W_{(CTAB+TiPB+PEI)} + 0.067W_{PTA} \quad (3-4)$$

$$\frac{W_{SiO_2}}{W_{(CTAB+TiPB+PEI)}} = 0.56 \quad (3-5)$$

$$W_{PTA} = 100 \text{ wt}\% - W_{CTAB} - W_{SiO_2} \quad (3-6)$$

解聯立方程式(3-4)、(3-5)、(3-6)後可以得到各成份組成重量百分比

$$W_{(CTAB+TiPB+PEI)} : W_{SiO_2} : W_{PTA} = 60.36 : 33.80 : 5.84$$

3-5-3 計算 Au@epPMS 組成

Au@epPMS 主成份為 CTAB、SiO₂、PTA、TiPB、PEI 與 Au，由於成份中 CTAB、TiPB 與 PEI 在 800°C 下會完全分解，視為同一個組成；在 800°C 下 Au@epPMS 殘留下來的 54.11% 即為 SiO₂、PTA 與 Au 重量百分比，可以列出以下方程式：

$$54.11 \text{ wt}\% = 0W_{(CTAB+TiPB+PEI)} + W_{SiO_2} + 0.933W_{PTA} + W_{Au} \quad (3-7)$$

$$100 \text{ wt}\% = W_{(CTAB+TiPB+PEI)} + W_{SiO_2} + W_{PTA} + W_{Au} \quad (3-8)$$

$$\frac{W_{SiO_2}}{W_{(CATB+TiPB+PEI)}} = 0.56 \quad (3-9)$$

$$\frac{W_{PTA}}{W_{(CATB+TiPB+PEI)}} = 0.096 \quad (3-10)$$

解聯立方程式(3-7)、(3-8)、(3-9)、(3-10)後可以得到各成份組成重量百分比

$$W_{(CTAB+TiPB+PEI)} : W_{SiO_2} : W_{PTA} : W_{Au} = 45.59 : 25.53 : 4.37 : 24.51$$

由熱重分析(TGA)一步步分解薄膜中各成份，求得金奈米粒子在此薄膜系統中佔了 24.51%。

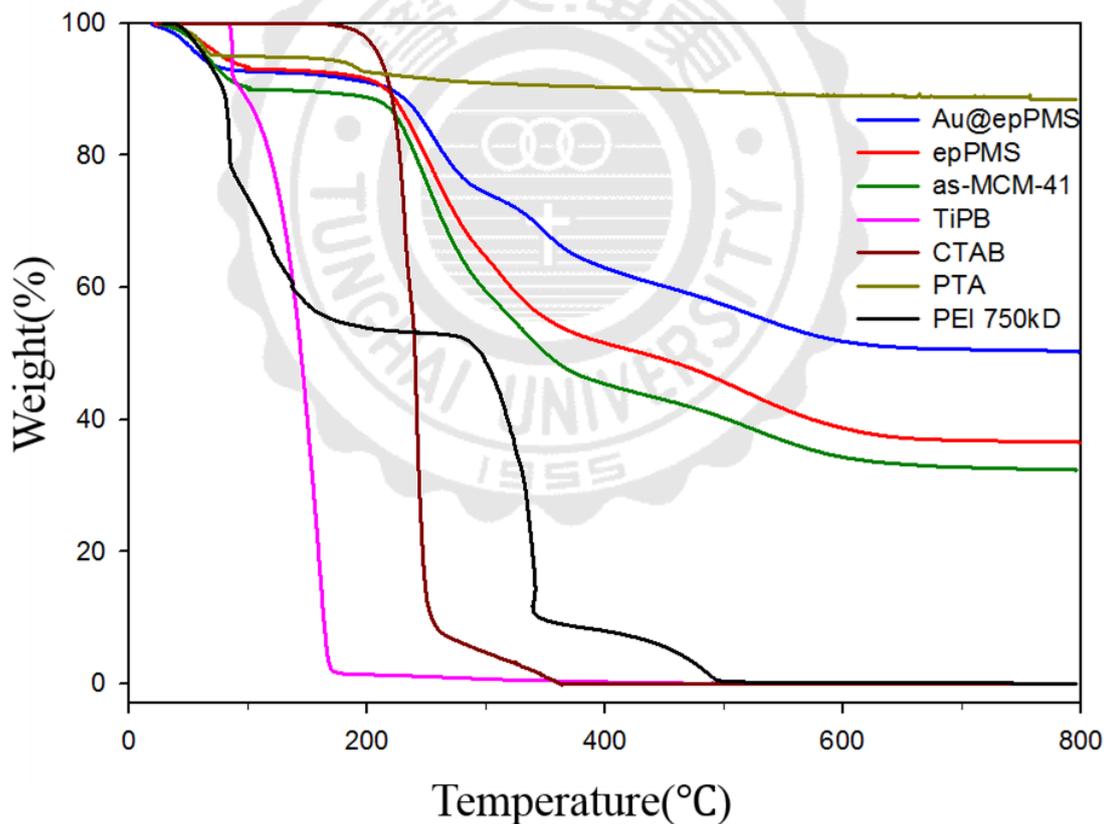


圖 3-11、as-MCM-41、epPMS、Au@epPMS 與各成分之熱重分析曲

線圖譜

表 3-3、各組成及樣品熱重分析，Final/Initial weight(%)是不考慮物理吸附水之殘留重量百分比。

Sample	Initial Temp (°C)	Initial Weight (%)	Final Temp (°C)	Final Weight (%)	Weight loss (%)	Final/Initial Weight (%)
CTAB	115	100	800	0	100	0
PTA	115	94.96	800	88.57	6.39	93.27
PEI	115	68.59	800	0	68.59	0
TiPB	115	82.17	800	0	82.17	0
as-MCM-41	115	89.95	800	32.40	57.55	36.02
epPMS	115	93.04	800	36.51	56.53	39.24
Au@epPMS	115	92.64	800	50.13	42.51	54.11

3-6 表面增強拉曼(SERS)應用

3-6-1 目標分子為 4-硝基苯硫酚(4-NTP)探討

量測條件為雷射光波長 632.8 nm、目鏡 50×、Gratings 為 1200 l/cm，目標分子 4-NTP 分子結構如圖 3-12，在表 3-4 可以知道其振動波數，並且利用相同目標分子 4-NTP 吸附在 epPMS、Au@epPMS 薄膜上拉曼圖譜和其他的薄膜系列做探討⁵⁰⁻⁵¹。

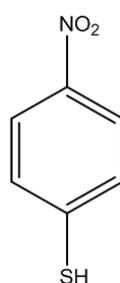


圖 3-12、4-硝基苯硫酚(4-NTP)目標分子結構

表 3-4、4-NTP 分子在 SERS 特稱峰與振振動形態

Raman wavenumber (cm ⁻¹)	SERS assignment of 4-NTP
1100	C-H stretch
1336	NO ₂ stretch
1574	C=C stretch

從圖 3-13 可以觀察到將 4-NTP 吸附在未合金中孔二氧化矽薄膜 (epPMS) 偵測極限只能到達 0.1 mM。

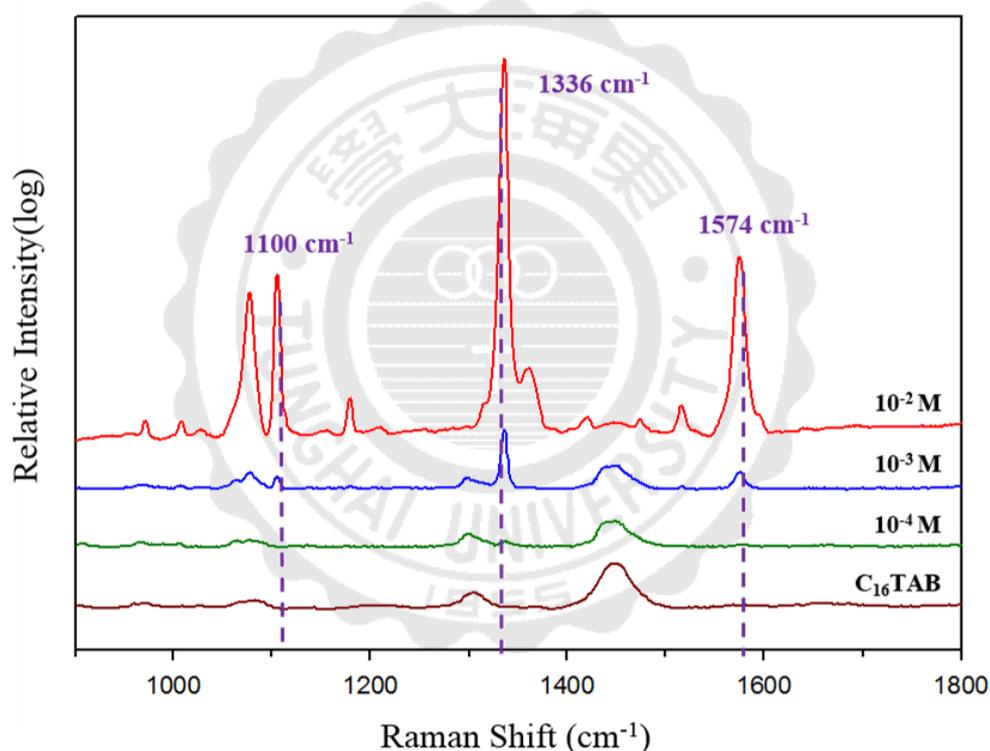


圖 3-13、Raman 光譜(4-NTP 分子吸附在 epPMS)

圖 3-14 搭載了奈米金中孔二氧化矽薄膜(Au@epPMS)，因為奈米金粒子的局域表面電漿共振進而產生電場與化學增強效應改變了分子極化率放大分子訊號，使偵測極限可以達到 1 nM。觀察到低濃

度 4-NTP 有明顯 CTAB 訊號峰是因為電場增強效應的貢獻，由於 CTAB 尚未有像 4-NTP 硫端較強的鍵結吸附在奈米金上面所以沒有化學增強效應，並且距離奈米金相較 4-NTP 來的遠，產生的電場增強效應比 4-NTP 來的弱；反觀圖 3-14 目標分子利用硫端與金作鍵結，吸附在奈米金上，入射光激發奈米金屬電子使電子成為熱電子狀態(Hot-electro state)從金屬的價帶躍遷到分子 LUMO 改變分子極化率使其更符合拉曼振動的極化率，電子藉由分子 LUMO 回到金屬價帶放出拉曼散射進而產生化學增強效應，並且靠近奈米金所產生的熱點使 4-NTP 電場增強效應遠比 CATB 來的大，因為電場與化學增強效應的加成，才使 4-NTP 訊號有很大的增顯幅度。

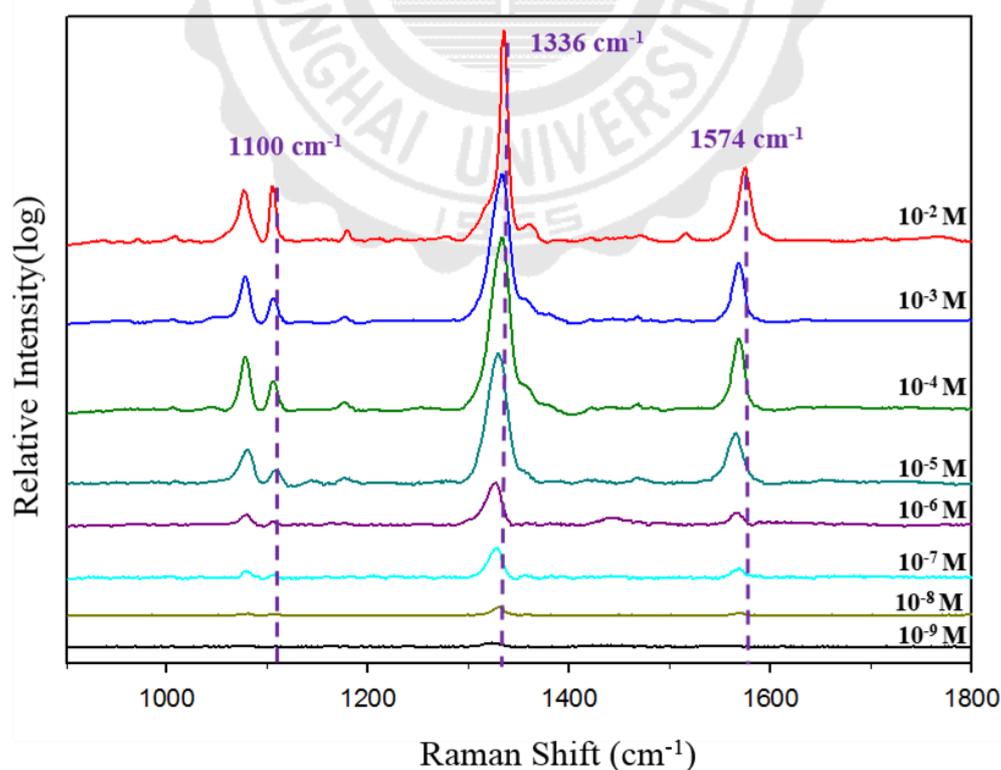


圖 3-14、SERS 光譜(4-NTP 分子吸附在 Au@epPMS)

另一方面利用 Albrecht 所提出理論由式(1-10)做此現象探討

$$\alpha_{\rho\sigma} = A + B + C \quad (1-10)$$

A 項是 Franck-Condon 貢獻只能增強完全對稱振動模式，4-NTP 對稱性較 CTAB 來的佳因此增顯幅度會比 CTAB 強；另外兩項 B、C 項是 Herzberg-Teller 貢獻。B 項可以增強完全對稱振動模式和非完全對稱振動模式，所以此項的貢獻為對稱性 4-NTP 與非對稱性 CTAB 但是貢獻度遠比 A 項來的小；C 項通常是被忽略，因為電子基態和激發態之間能隙太大而不能產生共振拉曼光譜。

由 Albrecht 所提出的式子與化學增強效應的機制相互佐證得到結論：

1. 式(1-10)中 A 項由於 4-NTP 較 CTAB 對稱，所以 4-NTP 產生的化學增強效應較強。
2. 4-NTP 利用硫端與奈米金作鍵結，有 Charge-transfer 效應而改變分子極化率使 4-NTP 更符合拉曼振動，產生化學增強效應。
3. 4-NTP 距離奈米金屬間所產生的熱點較 CTAB 近，所以 4-NTP 電磁場增強效應遠遠比 CTAB 來的大，又加上化學增強效應的貢獻，使 4-NTP 訊號有明顯的增幅。

可以對 4-NTP 訊號特稱峰做積分並且由式(3-11)計算增強係數 (Analytical Enhancement factor, AEF)，知道 Au@epPMS 比 epPMS 目標分子訊號增強幅度，計算 4-NTP 最低濃度 1 nM 的增顯係數為 1.6×10^5 。

$$AEF = \frac{I_{SERS}/M_{SERS}}{I_{RS}/M_{RS}} \quad (3-11)$$

I_{SERS} ：含有奈米金中孔二氧化矽薄膜(Au@epPMS)訊號強度

I_{RS} ：未含有奈米金中孔二氧化矽薄膜(epPMS)訊號強度

M_{SERS} ：含有奈米金中孔二氧化矽薄膜(Au@epPMS)目標分子濃度

M_{RS} ：未含有奈米金中孔二氧化矽薄膜(epPMS)目標分子濃度

用式(1-11)郎謬爾等溫吸附方程式(Langmuir isotherm adsorption equation)做 4-NTP 吸附進 Au@epPMS 薄膜的探討

$$\theta = \frac{\alpha C}{1 + \alpha C} \quad (1-11)$$

θ 為 4-NTP 平衡濃度下吸附量、 α 為 4-NTP 的吸附平衡常數、 C 為 4-NTP 不同濃度。對 1336 cm^{-1} 、 1574 cm^{-1} 做特徵峰面積積分計算出吸附量(θ)，利用 TableCurve 2D v5.01 軟體做曲線配湊求出吸附常數(α)如圖 3-15。

在圖 3-15 中觀察高濃度 10 mM、1 mM、0.1 mM 趨近於一條水平線即為 θ 趨近 1 的飽和吸附量，由式(1-11)中推導出式(3-12)得到高濃度的吸附量為飽和吸附量，並不隨著 4-NTP 濃度降低而改變。

$$\text{當 } \alpha C \gg 1 \quad \therefore 1 + \alpha C \cong \alpha C \quad \rightarrow \quad \theta = \frac{\alpha C}{1 + \alpha C} \cong \frac{\alpha C}{\alpha C} = 1 \quad (3-12)$$

另一方面從 10 μ M 開始當 4-NTP 濃度下降時，吸附量(θ)跟著一起下降，也可從式(1-11)中推導出式(3-13)。

$$\text{當 } \alpha C \ll 1 \quad \therefore 1 + \alpha C \cong 1 \quad \rightarrow \quad \theta = \frac{\alpha C}{1 + \alpha C} \cong \frac{\alpha C}{1} = \alpha C \quad (3-13)$$

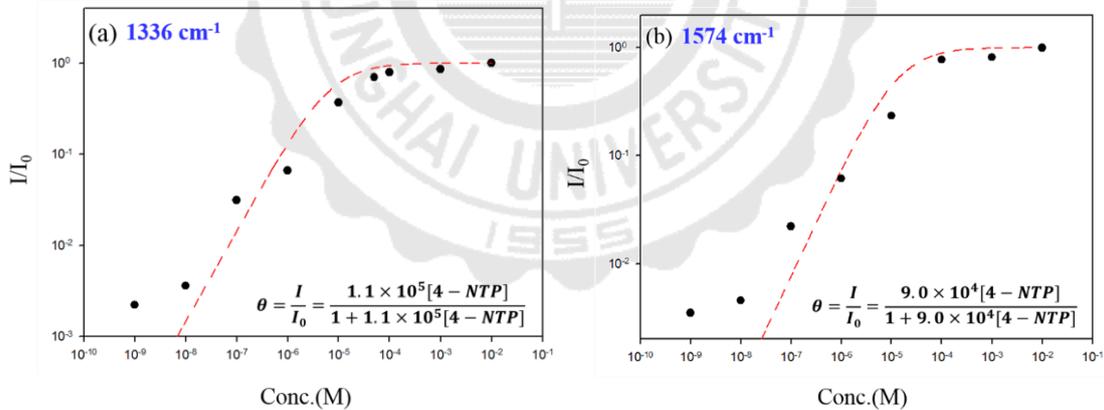


圖 3-15、4-NTP 分子吸附在 Au@epPMS 上的等溫吸附曲線

將求出來的吸附常數(α)帶入吉布式自由能方程式(Gibbs free energy equation)式(3-14)

$$\Delta G = -RT \ln \alpha \quad (3-14)$$

ΔG ：目標分子吸附在材料上的自由能

R：理想氣體常數

T：絕對溫度

α ：目標分子吸附常數

吸附行為是一個動態平衡的反應，也就是說吸附反應和脫附反應速率一樣時達成動態平衡，自由能(ΔG)小於零表示反應會自發，如果自由能(ΔG)負值越大，吸附常數(α)也會越大，並且此平衡反應有利於吸附反應進行。

利用相同目標分子 4-NTP 吸附在實一系列搭載奈米金的中孔二氧化矽薄膜材料，探討特徵峰 1336 cm^{-1} 自由能如表 3-5、表 3-6，歸納出幾點結論：

1. Au@ePMS 是在合成過程僅加入擴孔劑(TiPB)使層和層間距(d-spacing)加大，有利於 4-NTP 進入孔道內，促進吸附反應發生，計算出來吸附常數(α)最大，是此系列表現最優異的薄膜。
2. Au@pPMS 是在合成過程僅加入聚合物(PEI)可以使薄膜韌性增加，有利於縮短撈膜時間，卻會抑制 4-NTP 吸附反應的進行，計算出來吸附常數(α)最小，是此系列表現最差的薄膜。

3. Au@epPMS 是本次實驗主要 SERS 基材，在合成過加入擴孔劑 (TiPB)與聚合物(PEI)使層和層間距(d-spacing)加大並且增加薄膜韌性，縮短撈膜時間，有效改善 Au@pPMS 抑制吸 4-NTP 附行為，計算出來吸附常數(α)介於 Au@ePMS、Au@pPMS 之間。巧合的是吸附常數(α)趨近於 Au@PMS。

表 3-5、4-NTP 分子在不同材料間 1336 cm^{-1} 吸附常數與自由能

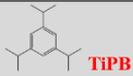
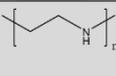
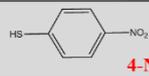
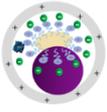
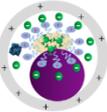
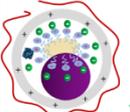
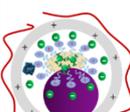
	 TiPB	 PEI	 4-NTP	$\alpha_{1336\text{ cm}^{-1}}$ (M^{-1})	$\Delta G_{1336\text{ cm}^{-1}}$ (Jmol^{-1})
 Au@PMS	—	—	+	7.5×10^4	-2.8×10^4
 Au@ePMS	+	—	+	3.7×10^5	-3.2×10^4
 Au@pPMS	—	+	+	5.1×10^3	-2.1×10^4
 Au@epPMS	+	+	+	1.1×10^5	-2.8×10^4



表 3-6、PMS、ePMS、pPMS、epPMS 間奈米金含量、偵測極限、

吸附常數與自由能⁵⁰⁻⁵¹

	Au@ PMS	Au@ ePMS	Au@pPMS	Au@epPMS
Au nanoparticle (%)	74.4	29.2	22.5	24.42
Detection limit	1×10^{-8} M	5×10^{-11} M	2×10^{-8} M	1×10^{-9} M
AEF (1336 cm^{-1})	3.4×10^5	1.5×10^6	1.6×10^4	1.6×10^5
$\alpha_{1336\text{ cm}^{-1}}$ (M^{-1})	7.5×10^4	3.7×10^5	5.1×10^3	1.1×10^5
$\alpha_{1574\text{ cm}^{-1}}$ (M^{-1})		3.2×10^5	4.0×10^3	9.0×10^4
$\Delta G_{1336\text{ cm}^{-1}}$ (Jmol^{-1})	-2.8×10^4	-3.2×10^4	-2.1×10^4	-2.8×10^4

3-6-2 目標分子為羅丹明 6G (R6G)探討

量測條件為雷射光波長 632.8 nm、目鏡 50×、Gratings 為 1200 l/cm，目標分子 R6G 分子結構與大小如圖 3-16，在表 3-7 可以知道其振動波數，選用 R6G 是因為分子大小比 4-NTP 來的大，接近孔道大小。將較大的目標分子吸附在 epPMS、Au@epPMS 薄膜上量測拉曼圖譜，探討是否也會有增顯的效果。

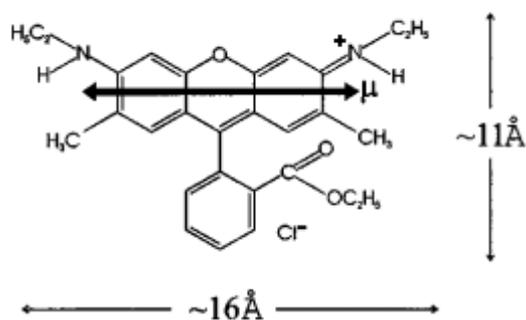


圖 3-16、羅丹明 6G (R6G)目標分子結構與大小⁵²

表 3-7、R6G 分子在 SERS 特稱峰與振振動形態⁵³

Raman wavenumber (cm ⁻¹)	SERS assignment of R6G
1184	XRD, C-H bend, N-H bend
1312	XRb, N-H bend
1364	XRS, C-H bend
1512	XRS, C-N stretch
1577	XRS, N-H bend
1651	XRS, C-H bend

XRD: xanthene ring deformations. XRb: xanthene ring breath. XRS: xanthene ring stretch

R6G 在不同薄膜基材之探討

圖 3-17 觀察到將 R6G 吸附在 epPMS 偵測極限能到達 10 μM ，R6G 的螢光背景值比較高，濃度為 1 μM ，僅觀察到薄膜訊號，R6G 在本次基材拉曼量測上較為困難，須降低積分時間與雷射功率。圖 3-18 在搭載了奈米金中孔二氧化矽薄膜(Au@epPMS)，因為奈米金粒子的局域表面電漿共振進而產生電場增強效應，使偵測極限可以達到 50 nM。可以對 R6G 訊號特稱峰 1512 cm^{-1} 積分並且由式(3-11)算增強係數，計算出 R6G 最低濃度 50 nM 的增顯係數為 75。

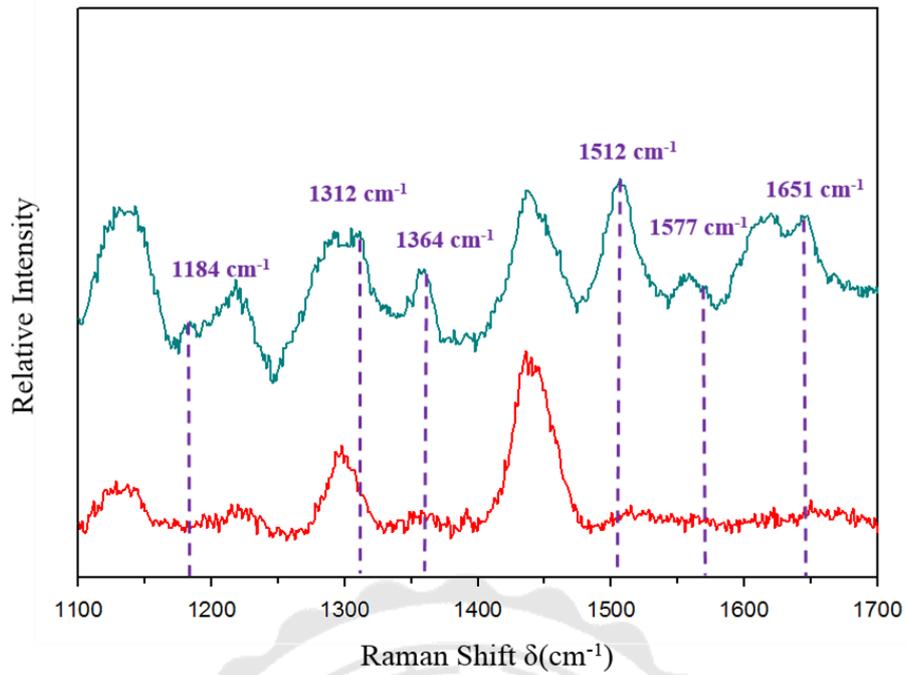


圖 3-17、Raman 光譜(R6G 分子吸附在 epPMS)

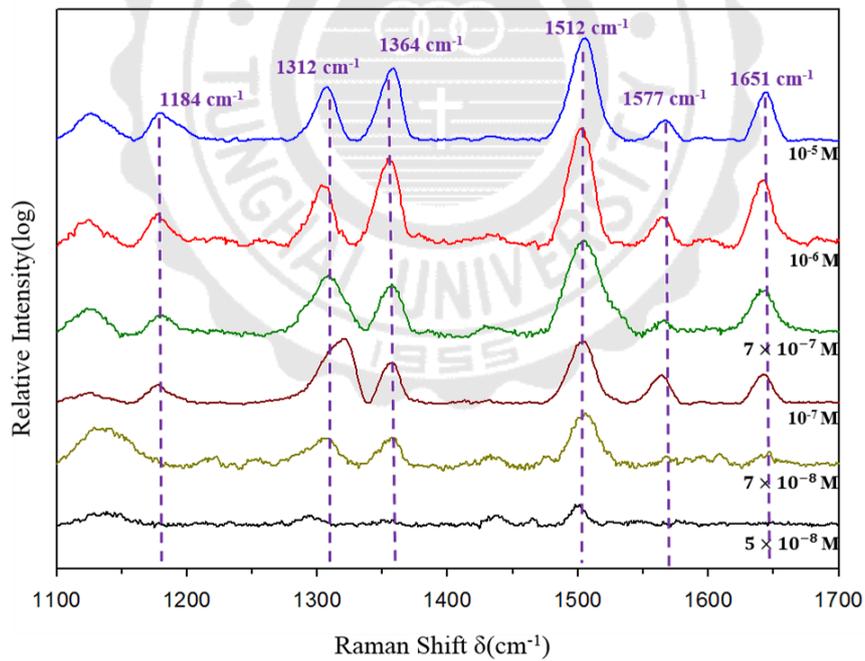


圖 3-18、SERS 光譜(R6G 分子吸附在 Au@epPMS)

圖 3-19 中 R6G 吸附於 pPMS 偵測極限能到達 10 μM 。另一方面

圖 3-20 Au@epPMS 偵測極限可以達到 0.5 μM 。對 R6G 訊號特稱峰

1512 cm^{-1} 積分得到增強係數，計算 R6G 出最低濃度 0.5 μM 的增顯係數為 48。

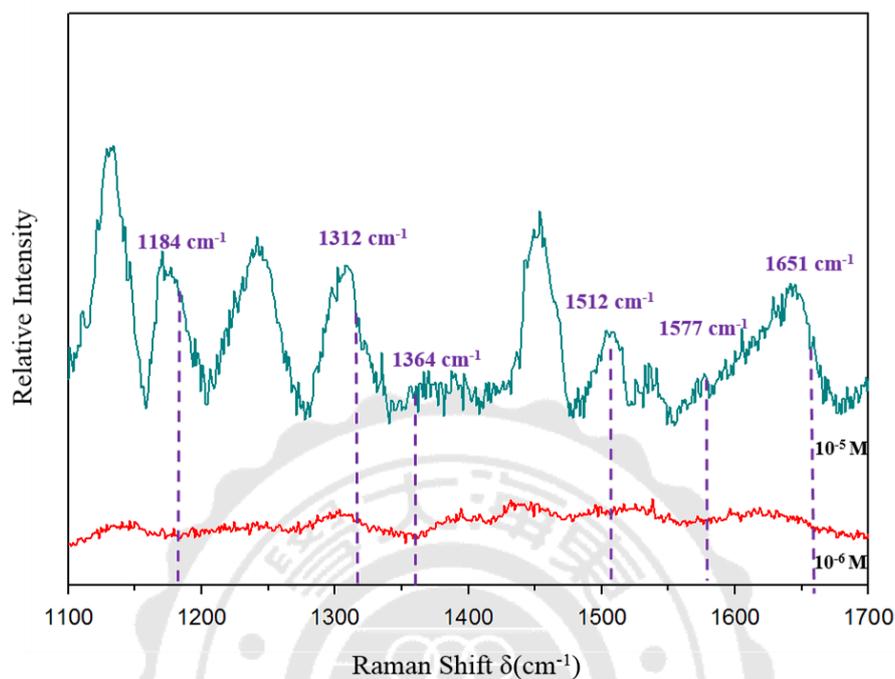


圖 3-19、Raman 光譜(R6G 分子吸附在 pPMS)

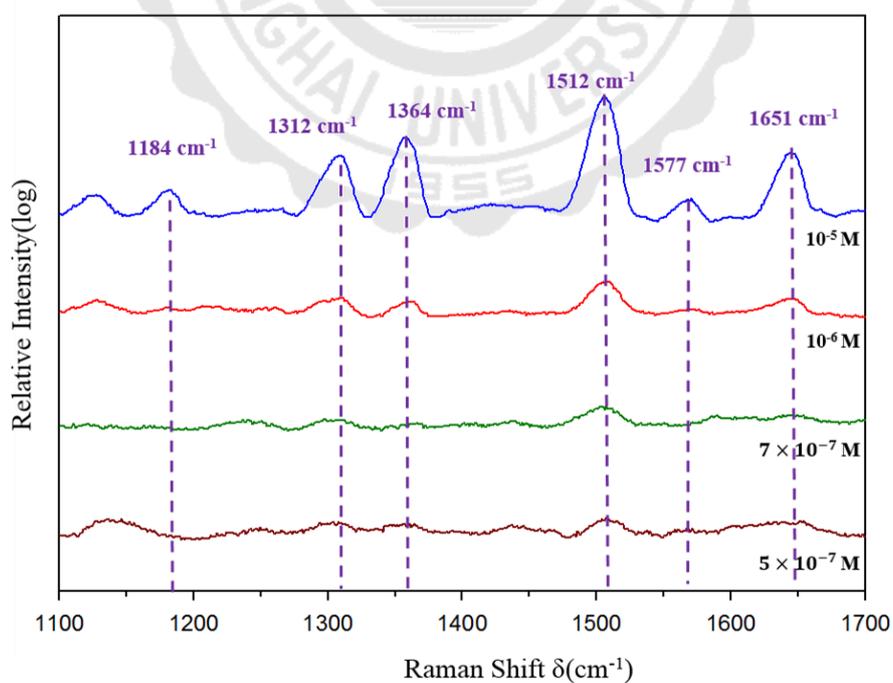


圖 3-20、SERS 光譜(R6G 分子吸附在 Au@pPMS)

利用相同目標分子 R6G 吸附在兩種不同搭載奈米金的中孔二氧化矽薄膜材料做探討，歸納出幾點結論：

1. R6G 只有電磁場增顯並沒有化學增顯的貢獻，所以增顯係數遠小於 4-NTP。

2. R6G 分子大小遠大於 4-NTP 所以更不易進入孔道中且

Au@pPMS 偵測極限與增顯因子都比 Au@epPMS 差，推測 PEI 會將目標分子阻擋於外面而不易進入孔道，再次證實 PEI 會抑制吸附行為，且大分子更容易被阻擋。

3. 此系列薄膜透過增顯因子做判斷，在量測小分子時遠比大分子表現優異，所以對分子大小有良好的選擇性。

四、結論

利用 SAXS 鑑定薄膜為典型二維六角結構，藉由提高 TiPB 比例得知層和層間距變大，間接證明擴孔劑有進入道孔道當中，進一步搭載奈米金進入孔道後，結構也維持二維六角。TEM 也證實晶面間距為 4.1 ± 0.2 nm。FTIR 量測到 N-H 官能基因此證明聚乙炔亞胺存在於薄膜上面。Raman 直接證實 TiPB 存在於薄膜中，不過合成順序會影響擴孔劑進入微胞的數量。TGA 得知各成分間的比例，更進一步得到奈米金在此薄膜系統中佔了 24.51%。

在 SERS 方面利用 Au@epPMS 作為基材，目標分子選用 4-NTP 跟其他系列的薄膜做探討，增顯因子為 1.6×10^5 ，而吸附常數(α) 在 1336 cm^{-1} 為 1.1×10^5 ，偵測極限可達到 1nM。其他薄膜系列做比較，因為添加 PEI 所以比 Au@ePMS 薄膜韌性來好縮短撈膜時間，但在 4-NTP 吸附行為被抑制；另一方面基材中添加 TiPB 可以改善 Au@pPMS 對 4-NTP 吸附行為抑制效果。Au@epPMS 也能有效增顯 R6G 分子，因大分子更不易進入孔道中，經過計算增顯係數知道此分子僅有電磁場增強效應，此薄膜對大小分子有良好選擇性。

Au@epPMS 在氣液接面做成長為高有序性的二維六角結構，合成中不需要經過加熱、鍛燒等等處理，又搭載了高密度的奈米金，是一個良好的 SERS 複合材料，也能有效增顯拉曼訊號。

五、參考文獻

1. Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Kennedy, G. J.; Kresge, C. T.; Roth, W. J.; Schramm, S. E., *Chemistry of Materials* **1994**, 6 (10), 1816-1821.
2. Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S., *Nature* **1992**, 359, 710.
3. Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L., *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114 (27), 10834-10843.
4. Dou, X.; Yamaguchi, Y.; Yamamoto, H.; Doi, S.; Ozaki, Y., *Vibrational Spectroscopy* **1996**, 13 (1), 83-89.
5. McMurdy, J. W.; Berger, A. J., *Applied Spectroscopy* **2003**, 57 (5), 522-525.
6. Lucovsky, G.; Brodsky, M. H.; Chen, M. F.; Chicotka, R. J.; Ward, A. T., *Physical Review B* **1971**, 4 (6), 1945-1949.
7. Bour, D. P.; Shealy, J. R.; Ksendzov, A.; Pollak, F., *Journal of Applied Physics* **1988**, 64 (11), 6456-6459.
8. Gagnon, G.; Houdayer, A.; Currie, J. F.; Azelmad, A., *Journal of Applied Physics* **1991**, 70 (2), 1036-1038.
9. Fleischmann, M.; Hendra, P. J.; McQuillan, A. J., *Chemical Physics Letters* **1974**, 26 (2), 163-166.
10. Jeanmaire, D. L.; Van Duyne, R. P., *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1977**, 84 (1), 1-20.
11. Kerker, M.; Siiman, O.; Bumm, L.; Wang, D.-S., *Appl. Opt.* **1980**, 19 (19), 3253-3255.
12. Kneipp, K.; Wang, Y.; Kneipp, H.; Perelman, L. T.; Itzkan, I.; Dasari, R. R.; Feld, M. S., *Physical Review Letters* **1997**, 78 (9), 1667-1670.
13. Nie, S.; Emory, S. R., *Science* **1997**, 275 (5303), 1102.
14. Porter, M. D.; Lipert, R. J.; Siperko, L. M.; Wang, G.; Narayanan, R., *Chemical Society Reviews* **2008**, 37 (5), 1001-1011.
15. Maher, R. C.; Galloway, C. M.; Le Ru, E. C.; Cohen, L. F.; Etchegoin, P. G., *Chemical Society Reviews* **2008**, 37 (5), 965-979.

16. Kneipp, K.; Kneipp, H.; Kartha, V. B.; Manoharan, R.; Deinum, G.; Itzkan, I.; Dasari, R. R.; Feld, M. S., *Physical Review E* **1998**, *57* (6), R6281-R6284.
17. Chen, H.; Liu, Z.; Li, S.; Su, C.; Qiu, X.; Zhong, H.; Guo, Z., *Theranostics* **2016**, *6* (8), 1096-1104.
18. Lindman, B.; Wennerstrom, H., *Micelles Amphiphile Aggregation in Aqueous Solution*. Springer Verlag, Heidelberg **1980**, 1-83.
19. Mitchell, D. J.; Ninham, B. W., *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **1981**, *77* (4), 601-629.
20. Wan, Y.; Zhao, *Chemical Reviews* **2007**, *107* (7), 2821-2860.
21. Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Fröba, M., *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45* (20), 3216-3251.
22. Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E., *Journal of Colloid and Interface Science* **1968**, *26* (1), 62-69.
23. Pevzner, S.; Regev, O.; Yerushalmi-Rozen, R., *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **1999**, *4* (6), 420-427.
24. Yang, H.; Coombs, N.; A. Ozin, G., *Journal of Materials Chemistry* **1998**, *8* (5), 1205-1211.
25. Luechinger, M.; Pirngruber, G. D.; Lindlar, B.; Laggner, P.; Prins, R., *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, *79* (1), 41-52.
26. Wood, R. W., *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1902**, *4* (21), 396-402.
27. Fano, U., *J. Opt. Soc. Am.* **1941**, *31* (3), 213-222.
28. Hessel, A.; Oliner, A. A., *Appl. Opt.* **1965**, *4* (10), 1275-1297.
29. Ebbesen, T. W.; Lezec, H. J.; Ghaemi, H. F.; Thio, T.; Wolff, P. A., *Nature* **1998**, *391*, 667.
30. Porto, J. A.; García-Vidal, F. J.; Pendry, J. B., *Physical Review Letters* **1999**, *83* (14), 2845-2848.
31. Martín-Moreno, L.; García-Vidal, F. J.; Lezec, H. J.; Pellerin, K. M.; Thio, T.; Pendry, J. B.; Ebbesen, T. W., *Physical Review Letters* **2001**, *86* (6), 1114-1117.
32. Liu, W.-C.; Tsai, D. P., *Physical Review B* **2002**, *65* (15), 155423.
33. Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C., *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107* (3), 668-677.

34. Link, S.; El-Sayed, M. A., *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103* (40), 8410-8426.
35. Radziuk, D.; Moehwald, H., *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17* (33), 21072-21093.
36. Wei, H.; Hossein Abtahi, S. M.; Vikesland, P. J., *Environmental Science: Nano* **2015**, *2* (2), 120-135.
37. Ferraro, J.; Nakamoto, K.; Brown, C. W., *Introductory raman spectroscopy*. 2003. Academic press.
38. Katrin, K.; Harald, K.; Irving, I.; Ramachandra, R. D.; Michael, S. F., *Journal of Physics: Condensed Matter* **2002**, *14* (18), R597.
39. Brolo, A. G.; Irish, D. E.; Smith, B. D., *Journal of Molecular Structure* **1997**, *405* (1), 29-44.
40. Campion, A.; Kambhampati, P., *Chemical Society Reviews* **1998**, *27* (4), 241-250.
41. Tang, J.; Albrecht, A. C., *The Journal of Chemical Physics* **1968**, *49* (3), 1144-1154.
42. Albrecht, A. C., *The Journal of Chemical Physics* **1961**, *34* (5), 1476-1484.
43. Liu, S.; Zhao, X.; Li, Y.; Zhao, X.; Chen, M., *The Journal of Chemical Physics* **2009**, *130* (23), 234509.
44. Mohammadpour, M.; Khodabandeh, M. H.; Visscher, L.; Jamshidi, Z., *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, *19* (11), 7833-7843.
45. Ruggles, J. L.; Holt, S. A.; Reynolds, P. A.; White, J. W., *Langmuir* **2000**, *16* (10), 4613-4619.
46. Simister, E.; Lee, E.; Thomas, R.; Penfold, J., *The Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96* (3), 1373-1382.
47. Nagashree, K. L.; Lavanya, R.; Kavitha, C.; Narayanan, N. S. V.; Sampath, S., *RSC Advances* **2013**, *3* (22), 8356-8364.
48. Jeng, U.-S.; Su, C. H.; Su, C.-J.; Liao, K.-F.; Chuang, W.-T.; Lai, Y.-H.; Chang, J.-W.; Chen, Y.-J.; Huang, Y.-S.; Lee, M.-T., *Journal of Applied Crystallography* **2010**, *43* (1), 110-121.
49. Shen, J.-N.; Yu, C.-C.; Zeng, G.-N.; van der Bruggen, B., *International Journal of Molecular Sciences* **2013**, *14* (2).

50. 王立平,擴大中孔矽材孔徑擔載高密度金奈米粒子應用於表面增強拉曼光譜偵測對硝基苯硫酚, **2015**.

51. 許昱承, 探討擔載奈米金於含聚乙炔亞胺的多氧金屬矽酸鹽在表面增強拉曼光譜之應用, **2016**.

52. Bain, A. J.; Chandna, P.; Butcher, G.; Bryant, J., *The Journal of Chemical Physics* **2000**, *112* (23), 10435-10449.

53. Jensen, L.; Schatz, G. C., *The Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110* (18), 5973-5977.

