

東海大學化學研究所

碩士論文

指導教授：賴英煌 博士

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

Highly ordered and Densely packed Au NPs@ePSS
for detection of 4-nitrothiophenol by Surface
Enhanced Raman Scattering spectroscopy

研究生：王立平

中華民國 104 年 2 月

東海大學碩士班研究生
論文指導教授推薦書

化學系 碩士班 王立平 君所提之論文
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

Highly ordered and Density Au NPs/ePSS for
detection of 4-nitrothiophenol by Surface Enhanced
Raman Scattering spectroscopy

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授 賴英健 (簽章)

103 年 10 月 27 日

東海大學碩士班研究生
論文口試委員審定書

化學系 碩士班 王立平 君所提之論文

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

Highly ordered and Density Au NPs/ePSS for detection
of 4-nitrothiophenol by Surface Enhanced Raman
Scattering spectroscopy

論文口試委員會 召集人 王立平 (簽章)

委 員

鄭有勤
賴英煜

中 華 民 國 103 年 10 月 27 日

摘要

表面增顯拉曼光譜廣泛用於各種領域中，如生醫、材料、分析、免疫等。因此，製備有效的表面增顯拉曼基材，成為近年研究所關注的對象。在本篇研究中，以 TIPB 作為擴孔劑，於氣液界面成長具介觀結構之擴大孔徑二氧化矽薄膜，並運用光催化法於介觀結構中擔載金奈米粒子，創造高密度熱點，並運用於表面增顯拉曼中。

小角度 X 光散射與穿透式電子顯微鏡圖像結果指出此二氧化矽薄膜為二維六角晶型結構(2D hexagonal)，擴孔劑 TIPB 能有效擴大孔徑，金奈米粒子緊密擔載於介觀結構中；X 光繞射圖譜也證實金奈米粒子的存在。

在表面增顯拉曼量測中，此複合材能有效增顯拉曼訊號分子 4-MBA 與 4-NTP，最低偵測極限可到 0.05 nM；而在競爭吸附實驗中，發現 4-NTP 較 4-MBA 易於吸附在此複合材上。

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 TIPB as swelling agent to expand the mesopore structure and synthesis at the air-water interface. The gold nanoparticles (NPs) can be directly reduced along the pre-embedded polyoxometalates (photocatalytic agents) at the channel, thereby, forming highly interconnected metal NPs of uniform particle size in the 2D hexagonally packed SiO₂. In addition, we were able to create hot-spots at the junctions between NPs, to application in SERS spectra.

Results of small angle X-ray scattering (SAXS) and transmission electron microscopy (TEM) indicate that the mesostructure of as-synthesized silica thin film are 2D-hexagonal, *p6mm*. The swelling agent, TIPB can expand the mesostructure effectively. TEM images show the gold NPs were closely packed and uniformly in mesostructure. X-ray diffraction (XRD) results also verify the formation of GNPs.

In SERS measurement, ePSS-GNP can enhance 4-MBA and 4-NTP Raman signal effectively. The 4-NTP can be reached the detection limit of 0.05 nano molar. In competitive adsorption experiment, ePSS-GNP are more likely to adsorb 4-NTP than 4-MBA.

目錄

第 1 章	引言	10
1.1	中孔二氧化矽材料	10
1.1.1	中孔材料自組裝作用力	11
1.1.2	界面活性劑表面堆積參數	14
1.1.3	中孔薄膜生長方式	17
1.2	中孔矽材孔徑調整	18
1.2.1	擴孔劑對中孔矽材孔徑的影響	19
1.3	拉曼散射與表面增強拉曼散射原理	21
1.3.1	散射	21
1.3.2	拉曼散射	22
1.3.3	拉曼散射原理	23
1.4	表面增顯拉曼	28
1.4.1	表面電漿共振	29
1.4.2	電磁場增顯效應 (Electromagnetic enhancement effect)	31
1.4.3	化學增顯效應 (Chemical enhancement effect)	33
1.4.4	熱點 (Hot Spot)	35
1.5	Langmuir 等溫吸附	35
1.5.1	競爭吸附 (Competitive Adsorption)	36

1.6	動機	37
第 2 章	實驗方法與儀器	38
2.1	藥品	38
2.2	實驗條件與合成方法	39
2.2.1	eMCM 薄膜製備	39
2.2.2	ePSS 含多氧金屬酸混合薄膜製備	40
2.2.3	複合薄膜 ePSS-GNP(Gold Nanoparticles)製備	40
2.3	實驗儀器與原理	42
2.3.1	氮氣等溫吸脫附量測	42
2.3.2	穿透式電子顯微鏡	42
2.3.3	熱重分析儀	43
2.3.4	小角度 X 光散射	43
2.3.5	X 光繞射光譜儀	43
2.3.6	拉曼光譜	44
第 3 章	結果與討論	46
3.1	不同擴孔劑比例之介觀結構	46
3.2	氮氣等溫吸脫付量測	47
3.3	臨場小角度 X 光散射探討氣液介面薄膜生長	48
3.3.1	Domain size 分析 ePSS 薄膜成長情形	48

3.3.2 ePSS 薄膜生長之 GISAXS 圖譜分析	50
3.4 熱重分析	56
3.5 穿透式電子顯微鏡量測	59
3.6 廣角度 X 光繞射量測	63
3.7 ePSS-GNP 應用於表面增顯拉曼光譜量測	65
3.7.1 樣品製備	65
3.7.2 ePSS-GNP 對 4-MBA 之表面增顯拉曼量測	66
3.7.3 ePSS-GNP 對 4-NTP 之表面增顯拉曼量測	69
3.7.4 4-MBA 與 4-NTP 對 ePSS-GNP 之競爭吸附	73
第 4 章 結論	77
參考文獻	78

圖表目錄

圖 1-1 中孔矽材合成路徑	10
圖 1-2 在不同酸鹼度條件下，矽酸鹽與界面活性劑頭雜間的作用力。 靜電作用力： S^+I ， S^+XI^+ ， S^-M^+I ， SI^+ ；氫鍵作用力： S^0I^0/N^0I^0 ， $S^0(XI)^0$ 。	13
圖 1-3 M41S 系列；(A) MCM-41，(B) MCM-48，(C) MCM-50。 ...	14
圖 1-4 M41S 系列 X 光繞射圖譜；(A) MCM-41，(B) MCM-48，(C) MCM-50。	15
圖 1-5 界面活性劑表面堆積參數示意圖。	16
圖 1-6 中孔薄膜各種生長方式。	17
圖 1-7 疏水性擴孔劑	20
圖 1-8 以 DMHA 擴大孔洞材料。	20
圖 1-9 不同苯環衍生物做為擴孔劑。	21
圖 1-10.....	24
圖 1-11 四氯化碳拉曼光譜左為反斯托克斯散射，右為斯托克斯散射。	25
圖 1-12 光入射分子產生誘導偶極。	26
圖 1-13 入射光與奈米粒子作用產生表面電漿共振(SURFACE PLASMON RESONANCE)。	30
圖 1-14 電磁場增顯效應示意圖	32

圖 1-15 表面增顯拉曼電荷轉移機制，電子可經由雷射能量共振，直接躍遷至 LUMO 或是經由電荷轉移過程間接躍遷至 LUMO。	34
圖 1-16 電子轉移過程圖	34
圖 1-17 兩金奈米粒子形成熱點之示意圖。	35
圖 2-1 EPSS-GNP 複合薄膜合成路徑示意圖。	41
圖 2-2 布拉格繞射原理	44
圖 3-1 不同 TIPB 比例之小角度繞射圖。	46
圖 3-2 EPSS 氮氣吸脫附量測；(A)吸脫附曲線，(B)表面積曲線，(C)孔徑分布。	48
圖 3-3 EPSS (10)繞射峰之分析。	49
圖 3-4 EPSS 薄膜於氣液介面成長之 GISAXS 圖譜 (A)EPSS 剛開始生長。(B)經過 120 分鐘，已成長完全。(C)加入四氯金酸後立即量測。(D)經過 100 分鐘，四氯金酸已完全吸收。以高壓氬燈照射四氯金酸還原成金奈米粒子，(E)照射 2 分鐘後量測。(F)照射 100 分鐘後量測。	53
圖 3-5 離子交換造成微胞收縮示意圖。	54
圖 3-6 EPSS 薄膜於氣液介面生長之 GISAXS 圖譜積分圖。	55
圖 3-7 熱重損失分析圖譜：溫度範圍 25-800 ^o C，升溫速率 5 ^o C/MIN，0 至 115 ^o C 為吸附水之重量損失。	58

圖 3-8 EPSS-GNP 複合薄膜之 TEM 影像	60
圖 3-9 (A) EPSS-GNP 複合薄膜之 HRTEM 影像，(B) (A) 圖中紅線之線圖譜。	61
圖 3-10 (A) C ₁₆ PMS-GNP 複合薄膜之 TEM 影像，(B) (A) 中黃線之線圖譜。	61
圖 3-11 (A)、(B) EPSS-GNP 之 HRTEM 影像，(C) (B) 圖中黃線之數據譜(LINE PROFILE)。	62
圖 3-12 EPSS-GNP 之 X 光能量散佈(EDX)圖譜。	63
圖 3-13 廣角度 X 光粉末繞射圖譜，(A) EPSS-GNP 複合薄膜，(B) 扣除背景值後所得之圖譜。	64
圖 3-14 拉曼訊號分子。	65
圖 3-15 4-MBA 吸附在 EPSS-GNP 之表面增顯拉曼光譜。	67
圖 3-16 4-MBA 在 EPSS-GNP 上之 EF 圖，(A) EF 對 4-MBA 濃度作圖，(B) 4-MBA 為 100NM 時，其 EF 柱狀圖。	68
圖 3-17 4-MBA 在 EPSS-GNP 上之等溫吸附圖。	69
圖 3-18 4-NTP 吸附在 EPSS-GNP 之表面增顯拉曼光譜。	70
圖 3-19 4-NTP 在 EPSS-GNP 上之 EF 對 4-NTP 濃度作圖。	71
圖 3-20 4-NTP 在 EPSS-GNP 上之等溫吸附圖。	72
圖 3-21 4-MBA 與 4-NTP 之吸附常數比較圖。	72

圖 3-22	4-MBA 與 4-NTP 於 EPSS-GNP 上競爭吸附之 SERS 圖譜； 右圖中藍色虛線為 4-NTP 於 1574cm^{-1} 之特徵峰，粉紅色虛線為 4-MBA 於 1588cm^{-1} 之特徵峰，右方數值為其莫耳數比。.....	74
圖 3-23	(A)4-NTP 與 4-MBA 特徵峰之面積比例與莫耳數比做圖;(B) 覆蓋率與 4-NTP 莫耳數比例作圖。.....	76
表 1-1	中孔結構與表面活性劑堆積參數關係。.....	17
表 1-2	中孔矽材不同孔徑大小合成方法。.....	19
表 1-3	MESITYLENE 做為擴孔劑之 MCM-41 孔洞大小。.....	20
表 2-1	藥品資料與縮寫.....	38
表 3-1	不同 TIPB 比例之晶面間距。.....	47
表 3-2	EPSS 薄膜於氣液介面生長其晶面繞射峰 Q 值與晶面間距 D 值 之變化。*表示反應過程已完成。.....	54
表 3-3	各樣品熱重分析結果，FINAL / INITIAL WEIGHT (%) 為不考慮物 理吸附水後，樣品之殘留重量百分比。.....	58
表 3-4	方法二之 4-NTP，4-MBA 之體積、莫耳數比。.....	65

第1章 引言

1.1 中孔二氧化矽材料

中孔矽材 M41S 系列¹⁻³，是 Mobile 公司於 1992 年所發表，其合成方式是利用界面活性劑形成的微胞做為模板，在矽源水解縮合過程中，自組裝形成有序二氧化矽孔洞結構，如圖 1-1⁴；中孔材料具有高有序孔洞結構、高比表面積、高孔隙體積和高熱穩定性，受到熱烈關注。根據 IUPAC 定義，孔洞大於 50nm 為巨孔 (macroporous) 材料，孔洞小於 2nm 為微孔 (microporous) 材料，中孔材料其孔洞大小介於微孔和巨孔之間(2-50nm)。

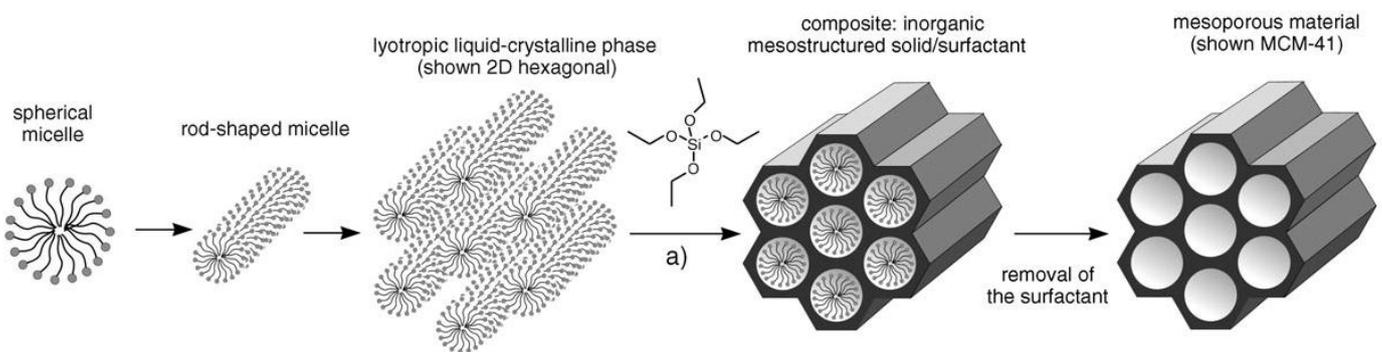


圖 1-1 中孔矽材合成路徑

1.1.1 中孔材料自組裝作用力

合成中孔材料過程中，界面活性劑做為結構引導試劑，與矽酸鹽作用，自組裝成有序結構，不同的界面活性劑有不同的電性，而矽酸鹽在不同 PH 值也會帶有不同電荷，因此界面活性劑與矽酸鹽之間的自組裝作用力可分為六大類⁵，如圖 1-2，S 為界面活性劑、I 為矽酸鹽、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。

一、 S⁺I⁻：鹼性條件下，二氧化矽的矽醇基帶負電，與陽離子型界面活性劑進行自組裝，陽離子界面活性劑與二氧化矽之間以靜電作用力作用，如圖 1-2(a)。

二、 S⁺XI⁺：酸性條件下，二氧化矽的矽醇基帶正電，若使用陽離子型界面活性劑進行自組裝，則須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 1-2(b)。

三、 S⁻M⁺I⁻：鹼性條件下，二氧化矽的矽醇基帶負電，若使用陰離子界面活性劑進行自組裝，則須使用溶液中的陽離子做為架橋，產生負正負的靜電吸引力，如圖 1-2(c)。

四、 SI⁺：酸性條件下，二氧化矽的矽醇基帶正電，若使用陰離子界面活性劑進行自組裝，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 1-2(d)。

五、 S⁰I⁰：若使用非離子型界面活性劑，pH 直在等電點時，二氧

化矽的矽醇基不帶電，界面活性劑與二氧化矽之間以氫鍵為自組裝作用力，如圖 1-2(e)。

六、 $S^0(XI)^0$ ：在酸性條件下，使用非離子型界面活性劑，二氧化矽的矽醇基帶正電，並與溶液中的陰離子進行電荷平衡，再與界面活性劑產生氫鍵作用力，如圖 1-2(f)。

由上述六類可知，界面活性劑與矽酸鹽間的自組裝，主要是由靜電作用力或是氫鍵所達成，改變界面活性劑或是溶液中 pH 值會改變其作用力的方式。

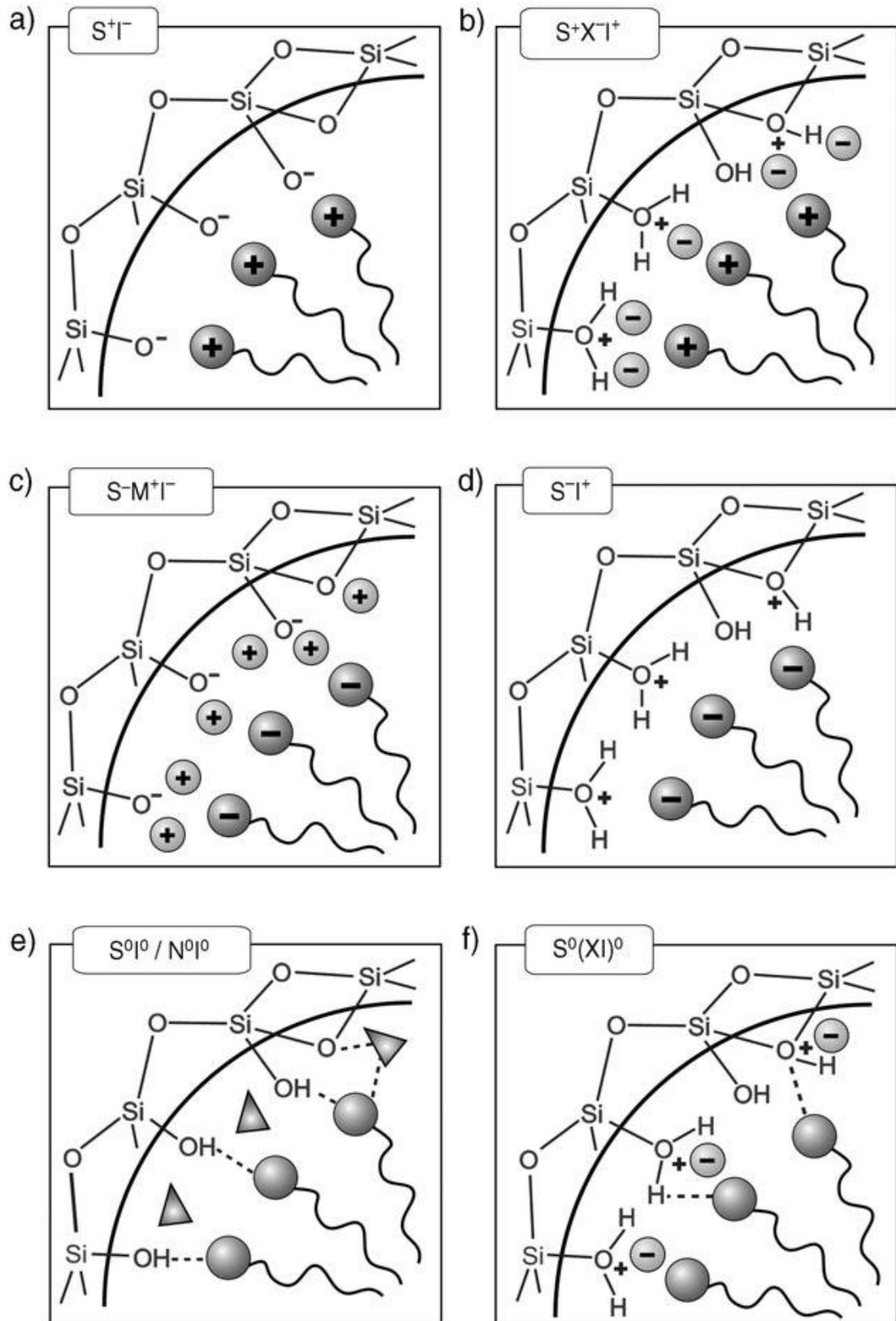


圖 1-2 在不同酸鹼度條件下，矽酸鹽與界面活性劑頭雜間的作用力。

靜電作用力： S^+I^- ， S^+XI^+ ， $S-M^+I^-$ ， $S-I^+$ ；氫鍵作用力： S^0I^0/N^0I^0 ， $S^0(XI)^0$ 。

1.1.2 界面活性劑表面堆積參數

Mobile 公司所合成出的中孔材料 M41S 系列：MCM-41、MCM-48、MCM-50 其結構分別為空間群 $p6mm$ 的二維六角晶型(2D hexagonal)，空間群 $Ia\bar{3}d$ 的立方堆積結構(cubic)，空間群 $p2$ 的層狀結構(lamellar)，如圖 1-3⁶；圖 1-4⁷ 為 M41S 系列 XRD 繞射圖譜，不同的對稱結構會有不同的繞射特徵峰。

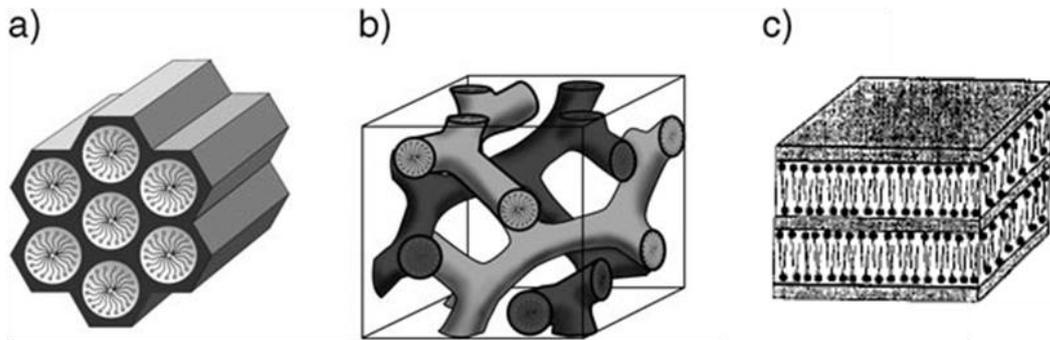


圖 1-3 M41S 系列；(a) MCM-41，(b) MCM-48，(c) MCM-50。

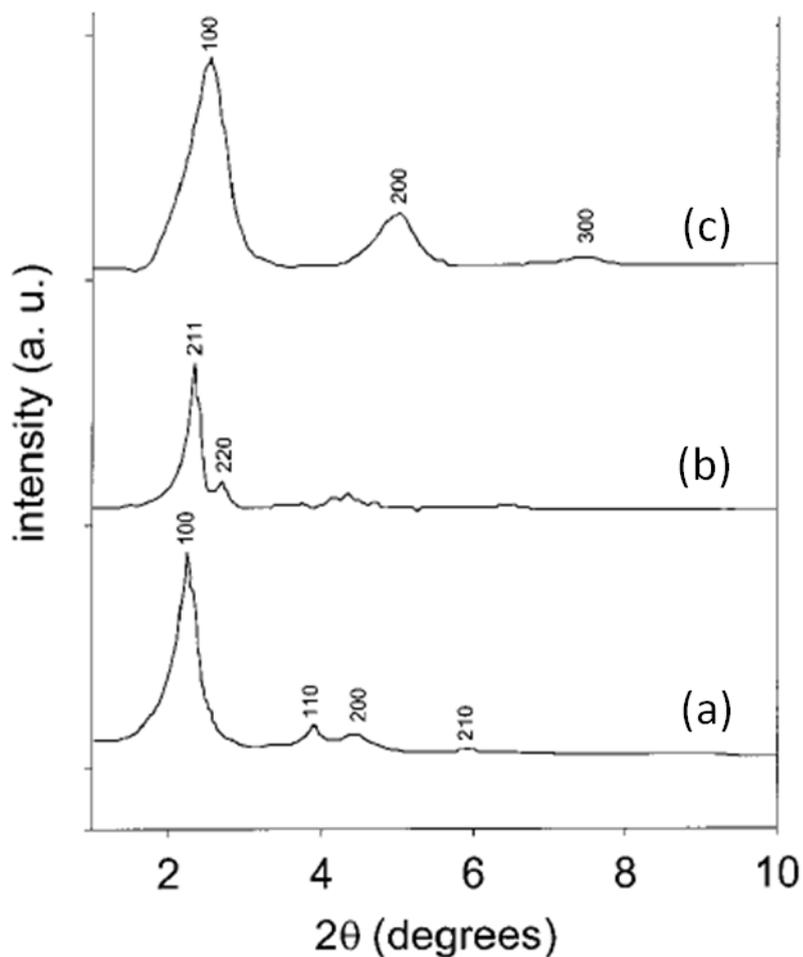


圖 1-4 M41S 系列 X 光繞射圖譜；(a) MCM-41，(b) MCM-48，(c) MCM-50。

中孔材料中結構的預測與解釋，主要以界面活性劑表面堆積參數 (Surfactant packing parameter) 來做說明⁸。其值常以 g 表示， $g = V / (a_0 \times l)$ ， V 代表疏水鍊間所佔體積， a_0 為親水頭基在微胞表面所提供的有效表面積， l 是疏水端的動態鍊長 (kinetic length)，如圖 1-5。 g 值範圍不同，會生成不同結構的中孔材料， $g < 1/3$ 為立方

晶型與三維六角晶型， $1/3 < g < 1/2$ 為二維六角晶型， $1/2 < g < 2/3$ 為雙連續立方晶型， $g = 1$ 則為層狀結構。不同的界面活性劑會有不同的 g 值，影響結構，而不同的合成條件(溫度、濃度、pH 值等)也是影響結構的因素之一，因此在合成不同結構的中孔材料，會使用不同的模板與合成條件來達成需要的中孔材料結構，如表 1-1⁹。

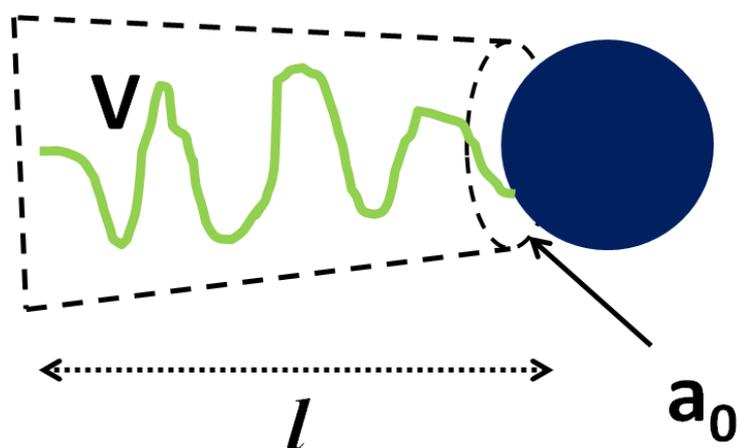


圖 1-5 界面活性劑表面堆積參數示意圖。

表 1-1 中孔結構與表面活性劑堆積參數關係。

$g = V/a_0l \rightarrow$				
$< 1/3$	$1/3 < 1/2$	$1/2 < 2/3$	1	> 1
spherical micelles	cylindrical micelles	3D cylindrical micelles	lamellar micelles	reversed 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-5-1} ($n = 12-18$)	single-chain surfactants with small headgroups, e.g., $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3X$ ($n = 8-18$)	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}	double-chain surfactants with small headgroups or rigid, immobile chains, e.g., $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3X$ ($n = 20, 22$), $C_{16-2-16}$	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)	
		Basic Synthesis MCM-48 (cubic $Ia\bar{3}d$)		
		Acidic Synthesis		
SBA-1 (cubic $Pm\bar{3}n$)	SBA-2 (3D hexagonal $P6_3/mmc$)	SBA-3 (2D hexagonal $p6mm$)	SBA-4 (lamellar structure)	

1.1.3 中孔薄膜生長方式

中孔薄膜具有高度有序性與方向性，有很好的應用潛力。此類薄膜成長方式可分為支撐物成長類型與無支撐物成長類型兩類，圖 1-6 為中孔薄膜材料於基材表面及兩相界面成長示意圖¹⁰。

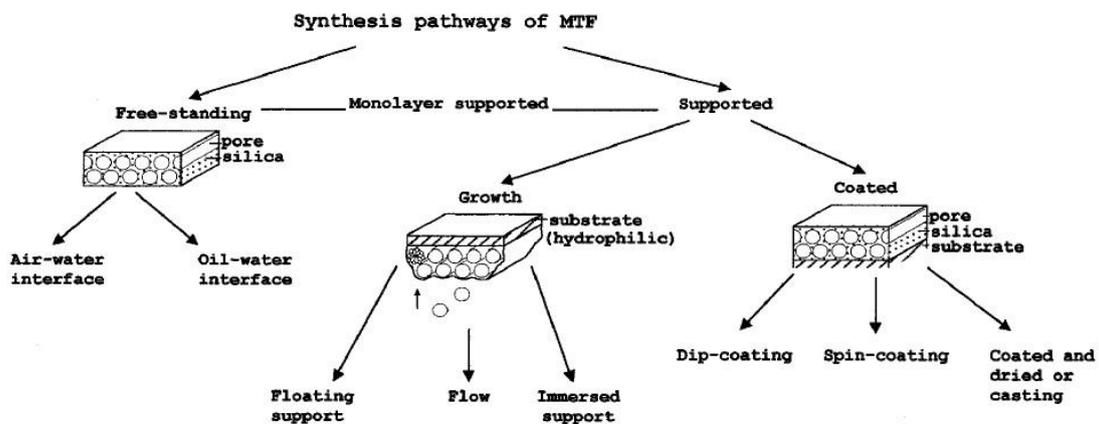


圖 1-6 中孔薄膜各種生長方式。

支撐物成長：

將含界面活性劑為模版的溶膠，塗佈於基材上。運用旋轉及浸泡塗佈技術，微胞以有排序的方式堆積於支撐物上，當溶劑揮發時，誘導模版及無激反應物自組裝生成中孔材料。

無支撐物成長：

薄膜可在氣—液或是不同極性的液—液界面間生長¹¹。在氣液界面中，溶液中的無機物和表面活性劑微胞形成較大的異體狀顆粒，隨著粒子遷移到界面，氣液界面間產生薄膜；無支撐物成長，因是透過自發性的有序結構堆積，跟支撐物成長相比，其效率較高，成膜速度較快。

1.2 中孔矽材孔徑調整

中孔矽材孔徑的調控可藉由使用不同長碳鍊四級胺類界面活性的長度¹²、合成時添加擴孔劑¹³⁻¹⁷、合成時高溫水熱處理¹⁸、使用非離子型界面活性劑¹⁹、使用三分子共聚物(triblock copolymer)做為模板²⁰、合成後處理等，如表 1-2；本文探討擴孔劑對孔徑大小的影響。

表 1-2 中孔矽材不同孔徑大小合成方法。

pore size (nm)	method
2-5	surfactants with different chain lengths including long-chain quaternary cationic salts and neutral organoamines
4-7	long-chain quaternary cationic salts as surfactants
5-8	high-temperature hydrothermal treatment
2-8	charged surfactants with the addition of organic swelling agents such as TMB and midchain amines
4-20	nonionic surfactants
4-11	triblock copolymer surfactants
10-27	secondary synthesis, for example, water-amine postsynthesis
	high molecular weight block copolymers, such as PI- <i>b</i> -PEO, PIB- <i>b</i> -PEO and PS- <i>b</i> -PEO
	triblock copolymers with the addition of swelling agents TMB and inorganic salts
	low-temperature synthesis

1.2.1 擴孔劑對中孔矽材孔徑的影響

作為擴孔劑的化合物，大都為有機分子，包含長碳烷類、芳香族類、和長碳胺類等，其原理為擴大模板微胞分子，來達成擴大孔徑，如圖 1-7。1992 年 Beck 和其工作團隊使用 1, 3, 5-三甲基苯 (mesitylene) 作為擴孔劑²¹，成功的合成出擴大孔徑的 MCM-41 中孔矽材，如表 1-3；1999 年 Jaroniec²² 等人使用長碳中性胺類：十六烷基二甲基叔胺 (DMHA)，做為擴孔劑，成功擴大 MCM-41 孔徑大小，如圖 1-8，其孔徑大小和晶面間距隨者 DMHA 的比例增加而增加；2005 年 Luechinger²³ 等人使用苯和其一系列衍生物(圖 1-9)，作為擴孔劑並量測其孔洞大小，也成功的擴大孔洞，如表 1-4。各式不同種類的擴孔劑的確能有效的擴大孔洞大小。

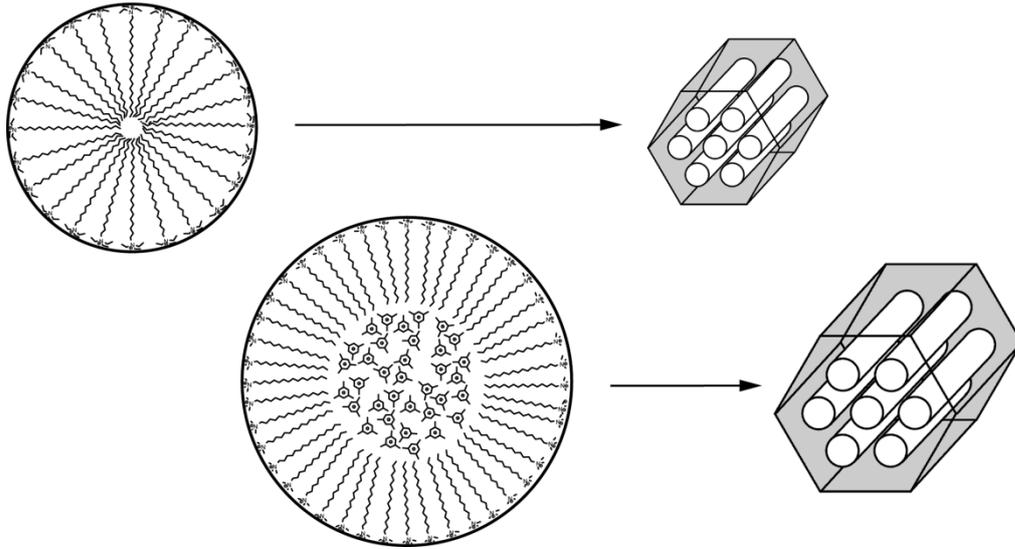


圖 1-7 疏水性擴孔劑

表 1-3 mesitylene 做為擴孔劑之 MCM-41 孔洞大小。

mesitylene/SiO ₂ 莫耳比例	孔徑直徑(nm)
0	4
0.7	4.5
1	5
2.5	6.5

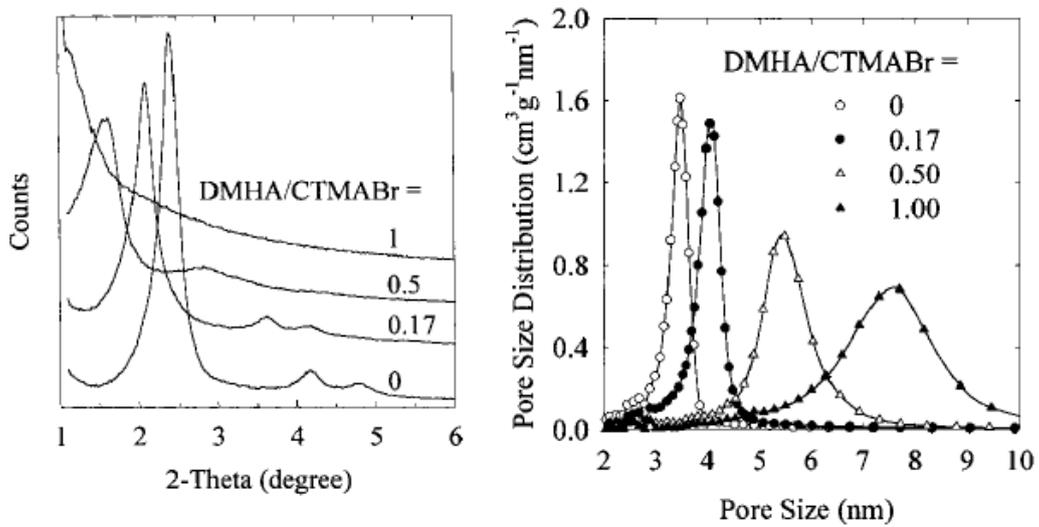


圖 1-8 以 DMHA 擴大孔洞材料。

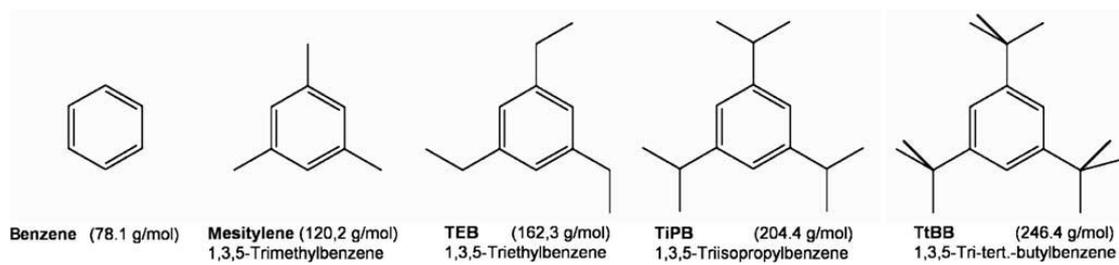


圖 1-9 不同苯環衍生物做為擴孔劑。

表 1-4 不同苯環衍生物做為擴孔劑之氮氣吸脫付結果

Swelling agent	$D_{\text{BdB-FHH}}^{\text{a}}$ adsorption, nm	$D_{\text{BdB-FHH}}^{\text{b}}$ desorption, nm	Total pore volume (t -plot), cm^3/g	BET surface m^2/g
Mesitylene	10.0	9.7	2.65	1180
TEB	6.7	3.7	1.58	1051
TiPB	6.7	5.5	1.43	986
TtBB	4.2	4.5 ^c	1.06	995

^a BdB-FHH average pore size calculated from adsorption branch.

^b BdB-FHH average pore size calculated from desorption branch (assuming cylindrical geometry).

^c Artefact caused by the forced closure of the nitrogen isotherm.

1.3 拉曼散射與表面增強拉曼散射原理

1.3.1 散射

當一行進的光與物質作用時，可能發生幾種情形：反射、穿透、散射。散射是光與物質交互作用所產生的，若散射光沒有能量上的改變，稱之為雷利散射 (Rayleigh scattering)：即以頻率 ν_0 的入射光碰撞

分子，光以原頻率 ν_0 的彈性碰撞做非特定方向散射。1871 年雷利發表光的散射理論：

$$I_{\text{scattering}} \propto \frac{I_{\text{incident}}}{\lambda^4} \quad (1-1)$$

式中 $I_{\text{scattering}}$ 為散射光強度， I_{incident} 為入射光強度， λ 為入射光波長。由上式可知散射光強度與波長的四次方成反比，即短波長的光比長波長更容易散射。雷利散射的適用條件為入射光的波長要比散射物質大很多，這可以充分解釋為什麼天空是藍色的。白天，太陽光經過大氣層，大氣中的分子遠小於可見光波長，與空氣分子發生雷利散射，而藍光波長短(400Å)，其雷利散射更為激烈，被散射的藍光布滿了整個天空，從而使天空呈現藍色。而日落時，太陽幾乎在我們視線的正前方(直射光)，光所要走的距離增加了，因此大部分短波長的可見光都被散射了，而剩下長波長的紅橙光抵達我們的眼睛，因而呈現紅橙色。

以上所探討的均為彈性散射；若光與物質作用產生非彈性碰撞，造成光子能量的增加或減少，稱為拉曼散射，拉曼散射為非彈性散射。

1.3.2 拉曼散射

在 1923 年拉曼(C. V. Raman)和其團隊²⁴，觀察到光散射時顏色的改變：實驗以太陽光做為光源，經紫色濾光片後照射純溶液，於側面

中觀察到非常微弱的綠色光；1928年拉曼使用汞弧燈和濾光片作為單色光源，從分光鏡看散射光，發現散射光在藍光和綠光區間裡，有兩根以上亮線，每一條入射線都有相對應的散射線。一般情況下，散射線的頻率比入射線低，偶爾也觀察到散射線的頻率比入射線高，但強度較弱。此現象稱為拉曼散射(Raman scattering)。同年拉曼發表一篇"A new radiation"在印度物理學雜誌。而各地科學家重複並證實了這個結果，而拉曼也因為這個發現獲得1930年的諾貝爾物理獎。

拉曼光譜能有效偵測分子結構訊息，但由於訊號微弱，受螢光干擾，無良好的光源和偵測器，因此無法普及到各領域的研究，直到1960年雷射的發明，1986年電荷耦合裝置(Charge-coupled Device)的發明，和電腦運算的增進，才普及到各個領域，成為化學分析的一大工具。

1.3.3 拉曼散射原理

拉曼散射分為斯托克斯散射(Stokes scattering)與反斯托克斯散射(Anti-stokes scattering)，當散射光頻率較入射光頻率低時，為斯托克斯散射，當散射光頻率較入射光頻率高時，為反斯托克斯散射。入射光與散射光的能量差牽涉到分子的振動或轉動能階，為非彈性散射。

一入射光(能量為 $h\nu$)照射到分子時，分子從振動能階 $v=0$ 躍遷至虛態，虛態為分子與入射光作用時，暫時躍遷至能階較高且不穩定

的能量狀態，其停留時間約為 $10^{-15} \sim 10^{-14}$ 秒。當分子從虛態回到振動激態 $v = 1$ 時，從光子獲得能量 $h\Delta\nu$ ，而散射光的頻率為 $\nu - \Delta\nu$ ，此為斯托克斯散射。另一種情形，分子從能量較高的振動激態 $v = 1$ ，受到入射光照射，躍遷至虛態後，再回到振動激態 $v = 0$ ，此時分子的振動能階較高能階減少了 $h\Delta\nu$ ，而散射光的頻率變為 $\nu + \Delta\nu$ ，此為反斯托克斯散射，如圖 1-10。

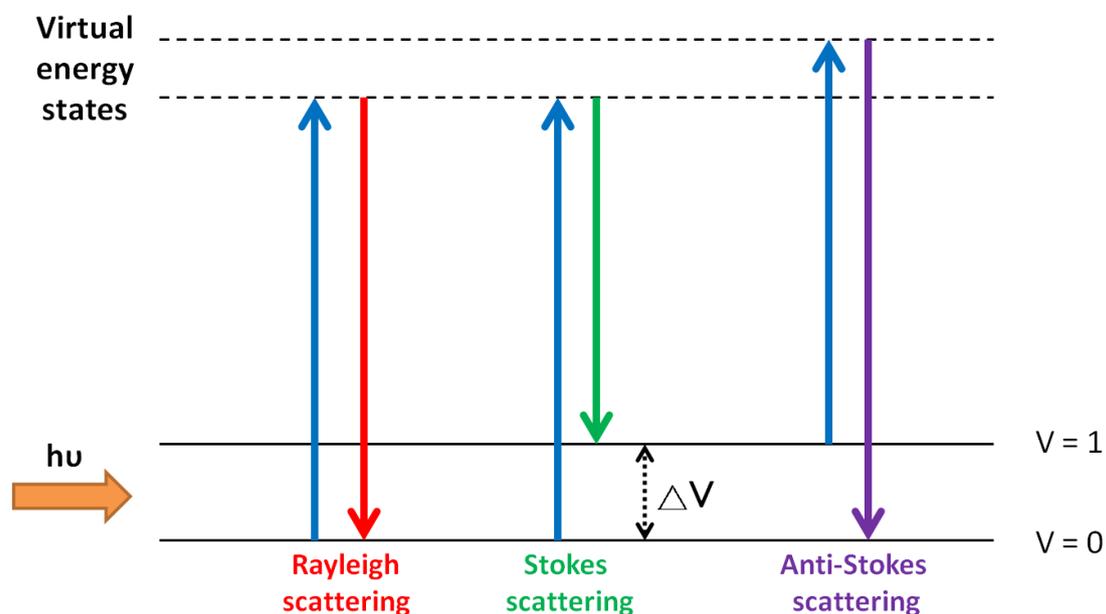


圖 1-10

入射光與散射光的頻率差為拉曼位移(Raman shift)，以 $\Delta\tilde{\nu}$ 表示，以波數(cm^{-1})為單位。斯托克斯散射和反斯托克斯散射都有相同的能量差 $h\Delta\nu$ ，因此兩者拉曼位移的位置會以雷利散射為中心，呈現對稱的情形。散射效應中，大部分的散射光是不會發生頻率改變，因此雷利散射在光譜中的強度是遠大於拉曼散射。在室溫下，根據波茲曼分

佈(Boltzmann distribution)，大部分分子是處於低振動能階態，因此 $v = 0$ 的分子數分布會大於 $v = 1$ 的分布，即斯托克斯散射強度會大於反斯托克斯散射強度，如圖 1-11 以四氯化碳拉曼光譜為例。

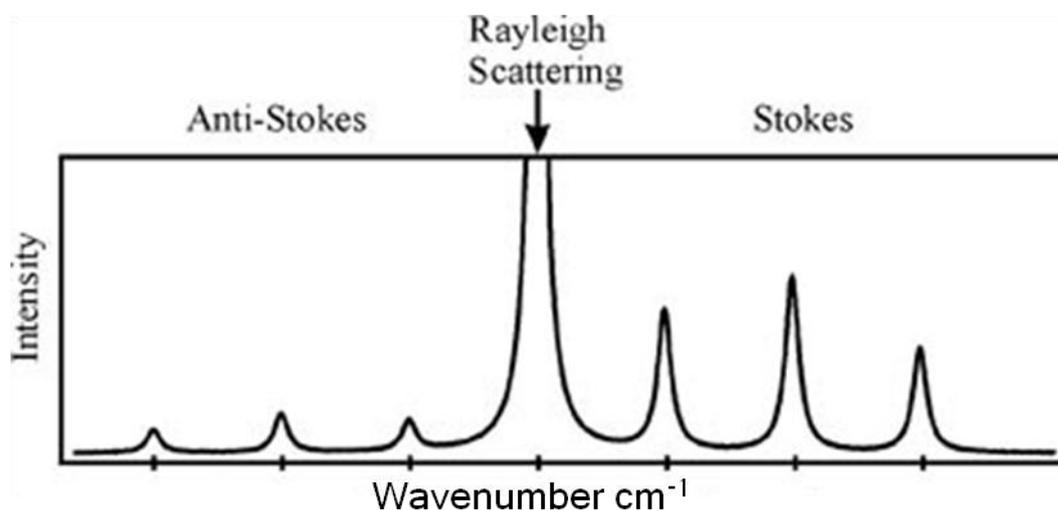


圖 1-11 四氯化碳拉曼光譜左為反斯托克斯散射，右為斯托克斯散射。

若從古典物理探討拉曼散射機制，則為光入射與分子產生交互作用，使分子產生極化(Polarization)，並產生誘導偶極(induced dipole)，接者放出與原入射光頻率相同或不同的散射光，如圖 1-12。

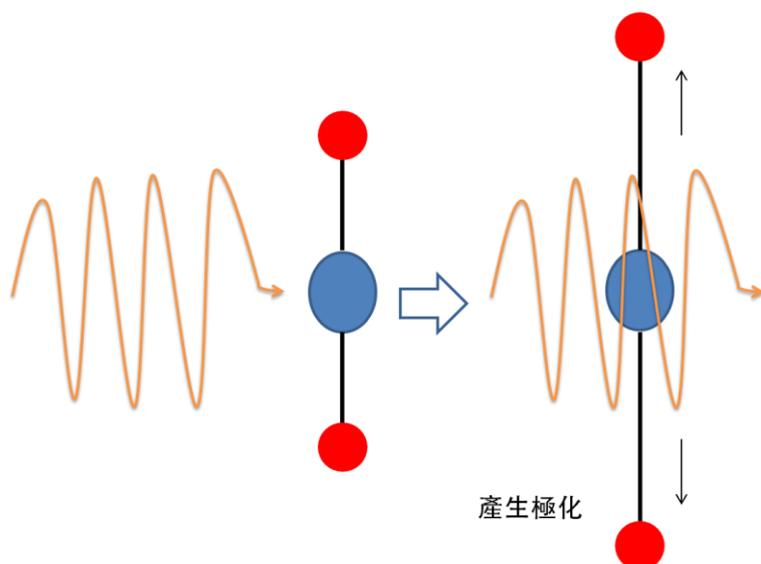


圖 1-12 光入射分子產生誘導偶極。

入射光與分子作用時，入射光電場會施加作用力於分子的電子雲上，使的電子對核產生相對位移，而電場(E)會極化分子，產生電偶極矩(dipole moment; P)。電偶極矩與外加電場和分子的特性有關，關係式如下：

$$P = \alpha E \quad (1-2)$$

式中， α 為分子的極化率(polarizability)，當分子越容易被極化時，其極化率越大；分子的極化率與分子結構和其化學件本質(nature)與位向(direction)有關，也與分子的自由度有關。當一分子有 N 個原子時，其振動自由度為 $3N-6$ (若為線性則為 $3N-5$)，振動的運動模式可由正模座標(normal mode coordinate) Q_i 的組合來表示， $i = 1, 2, \dots, 3N-6$ 。

分子極化後的極性展開如下：

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_i \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i + \text{high order terms} \quad (1-3)$$

原子核位置為時變性，在振動的瞬間以 ν_i 頻率振動。

$$Q_i = Q_i^0 \cos 2\pi\nu_i t \quad (1-4)$$

Q_i^0 為最大振幅， α 以頻率 ν_i 振動。

光電場 E 再簡化的情況下，可表式成 cosine 的函數：

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (1-5)$$

其中 E_0 為光電場振幅， ν_0 為入射光頻率。

由式(1-3)、(1-4)和(1-5)，電偶極矩 P 可表示為：

$$P = \left[\alpha_0 + \sum_i \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i \right] E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (1-6)$$

$$= \left[\alpha_0 + \sum_i \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i^0 \cos 2\pi\nu_i t_0 \right] E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (1-7)$$

由下列三角函數

$$\cos \theta \times \cos \varphi = \frac{1}{2} [\cos(\theta + \varphi) + \cos(\theta - \varphi)] \quad (1-8)$$

帶入(1-7)式可得到：

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \sum_i \frac{1}{2} E_0 Q_i^0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right)_0 [\cos 2\pi t(\nu_0 + \nu_i) + \cos(\nu_0 - \nu_i)] \quad (1-9)$$

由上式可知，散射光有三種頻率，分別為：與入射光相同(ν_0)，反斯托克斯散射($\nu_0 + \nu_i$)和斯托克斯散射($\nu_0 - \nu_i$)。值得注意的是，要 $\frac{\partial\alpha}{\partial Q_i}$ 不等於零時，才會有拉曼散射的產生，也就是說當分子的極化率產生改變時，才會有拉曼散射的產生，反之則沒有；而式中 α_0 遠大於 $\frac{\partial\alpha}{\partial Q_i}$ ，所以雷利散射強度遠大於拉曼散射強度。

1.4 表面增顯拉曼

表面增顯拉曼在 1974 年被 Fleischmann 其工作團隊所發現²⁵，他們發現在粗糙銀電極表面上吸附嘧啶(pyrimidine)，會有很強的拉曼訊號產生，Fleischmann 認為拉曼訊號的增強是因為粗糙銀電極所造成的表面積增加，Jeanmaire²⁶、Van、Moskovits、Creighton 等人並不認為如此強的訊號增顯僅僅是因為表面積增加造成散射體數目增加所導致，他們提出分子與金屬表面作用和電場增強機制來解釋。在 1980 年代後，經由實驗發現，分子吸附在奈米級(10-100nm)粗糙金屬(Au、Ag、Cu)結構表面上，才能有效發生表面增顯拉曼現象。表面增顯拉曼可分為電磁場增顯效應與化學增顯效應兩部分來探討。

1.4.1 表面電漿共振

當電磁波通過金屬奈米粒子，粒子上的電子受到入射電磁波交流電場的驅動而產生振盪。當電磁波的波長接近金屬奈米粒子表面電漿共振波長(λ_{sp})時，會因表面電漿共振而有相當大的現象，如圖 1-13。

對單一球型金屬奈米粒子，其電偶極矩 μ 與外加電場 E 的關係為：

$$\mu = \alpha \varepsilon_m E \quad (1-10)$$

式中 α 為 Clausius-Mossotti 耦極極化率：

$$\alpha = \varepsilon_0 V (1 + \kappa) \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + \kappa \varepsilon_m} \right) \quad (1-11)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i \quad (1-12)$$

ε_0 為真空介電係數， ε_m 為粒子周圍物質介電常數， ε 為金屬塊材與光頻率相關介電函數， V 為奈米子體積， κ 為粒子形狀幾何因子，粒子為球型時 $\kappa = 2$ 。

由式 1-11 可知，當 $\varepsilon + \kappa \varepsilon_m = 0$ ，且其虛部極小可忽略，外加電場造成的耦極極化率最大，即：

$$\varepsilon_r|_{SPmax} = -\kappa \varepsilon_m \quad (1-13)$$

金屬的介電函數 ε_r 由 Drude 自由電子模型可得：

$$\epsilon_r = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (1-14)$$

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_e}} \quad (1-15)$$

式中 ω_p 為金屬塊材的電漿頻率， N 為金屬中電子密度， m_e 為電子質量。由式 1-13 和 1-14 可得：

$$\epsilon_r|_{SPmax} = -\kappa\epsilon_m = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (1-16)$$

則表面電漿共振波長 λ_{sp} 為：

$$\lambda_{sp} = 2\pi c \sqrt{\frac{\epsilon_0 m_e (\epsilon_\infty + \kappa\epsilon_m)}{Ne^2}} \quad (1-17)$$

由上式可知，表面電漿共振波長 λ_{sp} 與粒子幾何形狀 κ 、周圍物質介電常數 ϵ_m 還有金屬本身特性都有關係。

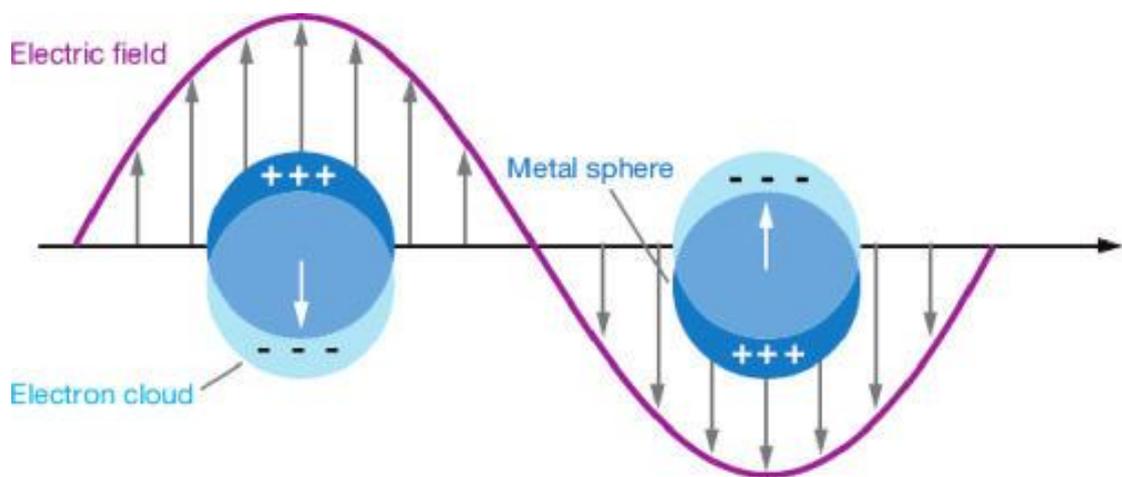


圖 1-13 入射光與奈米粒子作用產生表面電漿共振(surface plasmon resonance)。

1.4.2 電磁場增顯效應 (Electromagnetic enhancement effect)

表面增顯拉曼散射的強度²⁷可用下列公式表示：

$$I_{\text{SERS}} = N' \cdot I(\nu_L) |A(\nu_L)|^2 \cdot |A(\nu_S)|^2 \cdot \sigma_{\text{ads}}^R \quad (1-24)$$

式中 N' 為分子吸附數目， $I(\nu_L)$ 為雷射光強度， σ_{ads}^R 為拉曼散射截面積， $A(\nu_L)$ 和 $A(\nu_S)$ 分別為激發光電場增強因子和散射光電場增強因子。

電場增強因子的滿足條件與表面電漿共振條件有關：假設一金屬圓型奈米球體，半徑為 r (r 遠小於入射光波長)，其介電常數為複數 ε ，粒子周圍介電常數為 ε_m ，則距離奈米粒子距離 d 時其電場強度為 E_M ， E_M 為入射光電場 E 與金屬球誘發之電場 E_{SP} 的累加：

$$E_M = E + E_{\text{SP}} \quad (1-25)$$

$$E_{\text{SP}} = r^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E \frac{1}{(r+d)^3} \quad (1-26)$$

即滿足表面電漿共振條件： $\varepsilon = -2\varepsilon_m$ 時，誘發電場 E_{SP} 為最大。

電場增強因子 $A(\nu)$ 為入射電場 E 和 E_M 的比值：

$$A(\nu) = \frac{E_M}{E} = \frac{E \left(1 + \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \frac{r^3}{(r+d)^3} \right)}{E} = \left[1 + \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \left(\frac{r}{r+d} \right)^3 \right] \quad (1-27)$$

$$\cong \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \left(\frac{r}{r+d} \right)^3 \quad \text{when } \varepsilon = -2\varepsilon_m \quad (1-28)$$

由上式可知，當滿足表面電漿共振條件： $\varepsilon = -2\varepsilon_m$ 時，電場增強因子 $A(\nu)$ 會有最大值。

當同時考慮激發光電場增強因子 $A(\nu_L)$ 和散射光電場增強因子 $A(\nu_S)$ ，則斯托克斯訊號強度 $G(\nu_S)$ 的增強因子為：

$$G(\nu_S) = |A(\nu_L)|^2 \cdot |A(\nu_S)|^2 \cong \left| \frac{\varepsilon(\nu_L) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\nu_L) + 2\varepsilon_m} \right|^2 \left| \frac{\varepsilon(\nu_S) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\nu_S) + 2\varepsilon_m} \right|^2 \left(\frac{r}{r+d} \right)^{12} \quad (1-29)$$

$$G(\nu_S) \cong |E|^4 \left(\frac{r}{r+d} \right)^{12} \quad \text{when } \varepsilon(\nu_L) = \varepsilon(\nu_S) \quad (1-30)$$

由式 1-30 可知在滿足表面電漿共振的條件下，激發電場和散射電場會明顯增強，且增強因子與金屬奈米粒子的局部電場四次方成正比並與距離的十二次方成反比。

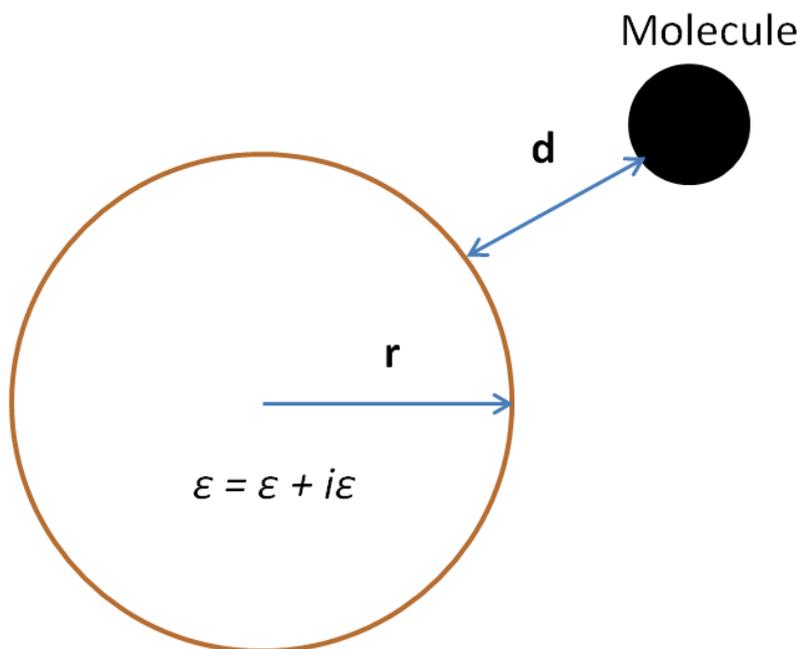


圖 1-14 電磁場增顯效應示意圖

1.4.3 化學增顯效應 (Chemical enhancement effect)

理論上，電磁場增顯效應不會選擇性增強分子的拉曼訊號，但實驗發現，在相同實驗條件下，偵測 CO 及 N₂，發現兩分子的極化率差不多但是增強幅度卻相差 100 倍，證實除了電磁場增顯效應外，還有其他增顯效應。

化學增顯效應²⁸為分子吸附在金屬表面，造成分子極化率的改變，此種極化率的改變會增強或是減弱拉曼的訊號；當吸附物與金屬形成鍵結，其激發態較基態更接近共振條件時，且產生電荷轉移 (charge-transfer)，則拉曼訊號會因為共振條件的滿足而增強。化學增顯效應並不侷限在與金屬形成鍵結的分子上，但當要滿足電荷轉移時，則需要鍵結的形成。一般來說化學增顯與電磁場增顯是協同作用，無法分開的。

圖 1-15 顯示可能的電荷轉移機制²⁹，而電子轉移過程如圖 1-16 可分為四個步驟³⁰：

- 1、入射光子激發金屬電子成為熱電子(hot-electro state)。
- 2、熱電子經由金屬的價帶躍遷到分子的 LUMO (Lowest unoccupied molecular orbital)。
- 3、造成分子的振動模式改變後，電子從分子的 LUMO 躍遷回金屬軌

域。

4、電子由激發態回到基態並放出拉曼散射。

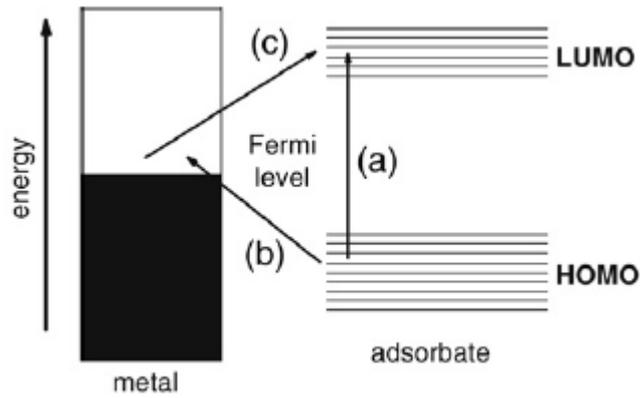


圖 1-15 表面增顯拉曼電荷轉移機制，電子可經由雷射能量共振，直接躍遷至 LUMO 或是經由電荷轉移過程間接躍遷至 LUMO。

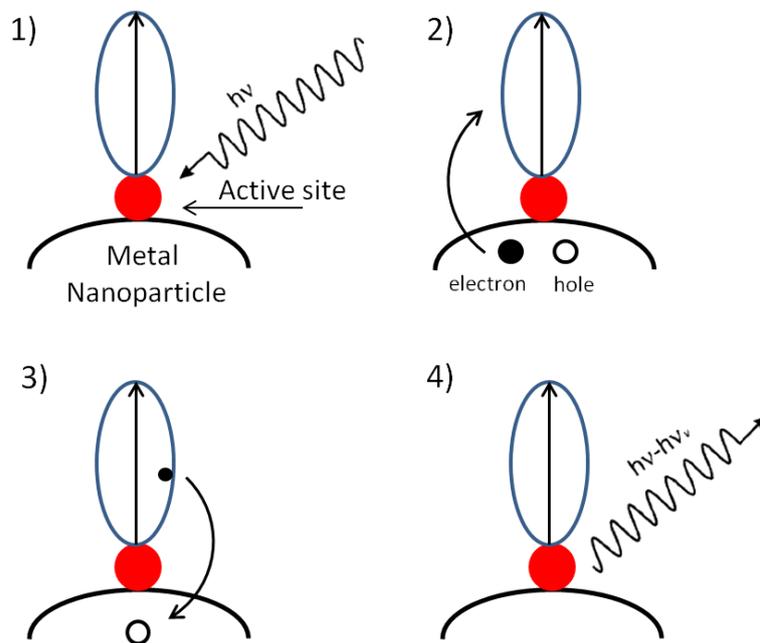


圖 1-16 電子轉移過程圖

1.4.4 熱點 (Hot Spot)

當兩奈米金屬球，距離非常近時(小於金屬球半徑)，受到入射光的激發，會在兩金屬球間產生非常強的局部電場，此局部電場的範圍稱為熱點(Hot spot)，其尺寸大約幾個奈米，能有效的增顯拉曼訊號，隨著兩金屬球距離的增加，增強效應也呈指數性的下降，如圖 1-17³¹；熱點的增顯效應與兩金屬球大小，形狀，周圍環境介電常數，入射光波長，金屬球距離有關。

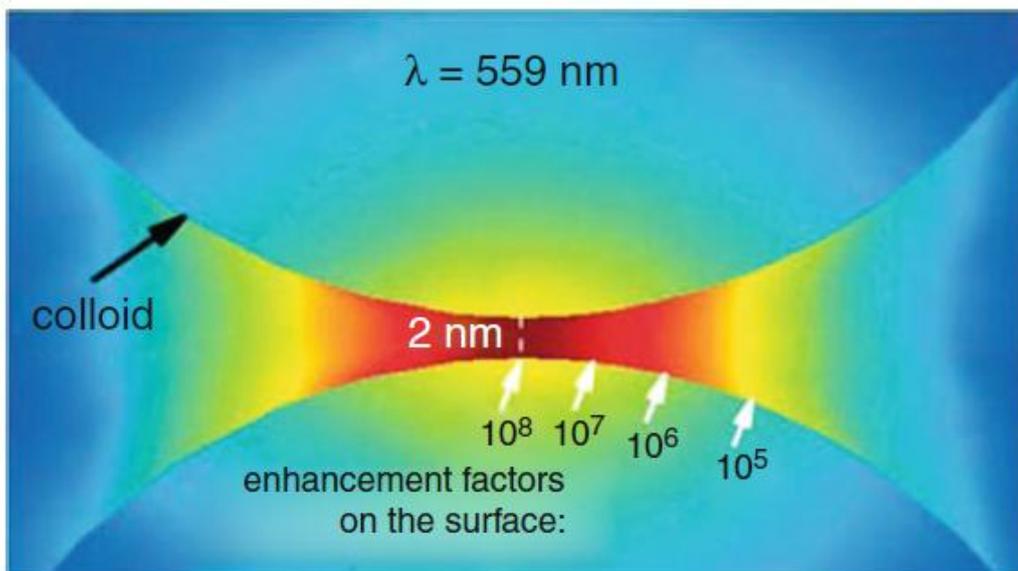


圖 1-17 兩金奈米粒子形成熱點之示意圖。

1.5 Langmuir 等溫吸附

Langmuir 等溫吸附是應用較廣的吸附模型，其基本假設如下：

1. 固體表面具有分佈均勻的活性位(Active site)，每一個活性位只能吸附一個分子。

2. 各吸附位對吸附物之親和力相同。
3. 固體表面吸附之最大容量為單層吸附。
4. 吸附能不受其他被吸附物或吸附位置之影響。
5. 已吸附分子之活性位將不會影響鄰近活性位的吸附行為。

根據 Langmuir 的理論，吸附為一種動態平衡，當吸附速率等於脫付速率時，則吸附反應達到平衡。所以依據上述假設之動力學原理，可推出 Langmuir 等溫方程式：

$$\theta = \frac{\alpha C}{1 + \alpha C} \quad (1-31)$$

θ ：表面覆蓋率

α ：Langmuir 吸附常數

C ：吸附物濃度

1.5.1 競爭吸附 (Competitive Adsorption)

當同時有兩種吸附物 A 和 B 要競爭吸附活性位，其基本假設如下：

1. 每個活性位只能吸附一個分子，無法同時吸附 A 和 B。
2. 吸附分子之間彼此沒有交互作用力。

假設總覆蓋率為一，則未被覆蓋率為 $1 - \theta_A - \theta_B$ ，根據 Langmuir 理論，可以推導出競爭吸附的 Langmuir 等溫方程式：

$$\theta_A = \frac{\alpha_A C_A}{1 + \alpha_A C_A + \alpha_B C_B} \quad (1-32)$$

$$\theta_B = \frac{\alpha_B C_B}{1 + \alpha_A C_A + \alpha_B C_B} \quad (1-33)$$

1.6 動機

由上述文中可知，當奈米粒子較大時，會有較好的表面增顯拉曼效應；中孔矽材有好的比表面積和孔徑一致性，若使用擴孔劑擴大孔徑，以創造較大的孔道，並在其中擔載奈米粒子，由於奈米粒子被限制在孔道內，粒子間彼此靠的很近以形成大量熱點，會是很好的拉曼基質；本篇研究以氣液界面合成擴大孔徑的二維六角平面對稱中孔矽材，擔載高密度金奈米粒子，作為拉曼基材，量測拉曼訊號分子 4-mercaptobenzoic acid 與 4-nitrothiophenol，預期會有很好的表面增顯拉曼效應，並比較 4-MBA 與 4-NTP 兩拉曼分子於複合材料中之競爭吸附行為。

第2章 實驗方法與儀器

2.1 藥品

本實驗所用藥品為，四乙基矽(98%)、十六烷基三甲基溴化胺(98%)，1,3,5-三異丙基苯(97%)、鹽酸(32%)、磷鎢酸、異丙醇(99.5%)，四氣金酸(99.9%)，藥品詳細資料在表 2.1。實驗用水為二次去離子水，比阻抗值為 $18.2\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

表 2-1 藥品資料與縮寫

中文名稱	英文名稱	化學式與簡寫	CAS No.
四乙基矽	Tetraethyl orthosilicate	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ TEOS	1978-10-4
十六烷基三 甲基溴化胺	Cetyltrimethylammonium Bromide	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3$ Br CTAB	57-09-0
1,3,5-三異 丙基苯	1,3,5-Triisopropylbenzene	$\text{C}_6\text{H}_3[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_3$ TIPB	717-74-8
鹽酸	Hydrochloric acid	HCl	7647-01-0
磷鎢酸	Phosphotungstic acid	$\text{H}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ PTA	12067-99-1

四氯金酸	Gold(III) chloride trihydrate	HAuCl ₄ · 3H ₂ O HAuCl ₄	16961-25-4
異丙醇	Isopropanol	CH ₃ COHCH ₃	67-63-0

2.2 實驗條件與合成方法

2.2.1 eMCM 薄膜製備

eMCM 薄膜合成方法參考 J.L. Ruggles^{32,33} 的製備，擴孔劑的選擇參考 G.D. Pringruber³⁴ 的文獻。此合成方法以陽離子界面活性劑 CTAB 為模板，以 TIPB 作為擴孔劑，在 HCl 提供的酸性條件下，加入 TEOS 進行水解縮合反應，反應中伴隨著 SiO₂、TIPB、CTAB 微胞的自組裝，最後，在氣液界面上形成具有二維六角晶型結構之二氧化矽薄膜。詳細實驗步驟如下，取 CTAB 0.8g 倒入含有 HCl 的水溶液中，攪拌十五分鐘後，加入 TIPB，再攪拌四個小時後，維持攪拌狀態加入 TEOS，並攪拌十分鐘後，將溶液倒入培養皿中，加蓋，在常溫下熟成 24 小時。取出生長於氣液界面之二氧化矽薄膜。使用的反應物莫耳比為 $H_2O : CTAB : TIPB : HCl : TEOS = 100 : 0.085 : X : 0.94 : 0.276$ 。CTAB 比 TIPB 的莫耳比為 4:0, 4:1, 4:2, 4:4 時 $X = 0, 0.0213, 0.0425, 0.085$ ；如表 2-2。

2.2.2 ePSS 含多氧金屬酸混合薄膜製備

多氧金屬酸混合薄膜，enlarged Polyoxometalate-silicate-surfactant (ePSS) film，在 eMCM 的製備過程中，額外加入 PTA。取 CTAB 0.8g 倒入含有 HCl 的水溶液中，攪拌十五分鐘後，加入 TIPB，再攪拌四個小時後，加入 PTA 水溶液，攪拌十分鐘後，維持攪拌狀態加入 TEOS，並攪拌十分鐘後，將溶液倒入培養皿中，加蓋，在常溫下熟成 24 小時。取出生長於氣液界面之二氧化矽薄膜。使用的反應物莫耳比為 $\text{H}_2\text{O} : \text{CTAB} : \text{TIPB} : \text{HCl} : \text{TEOS} : \text{PTA} = 100 : 0.085 : 0.0425 : 0.94 : 0.276 : 3.87 \times 10^{-5}$ 。

2.2.3 複合薄膜 ePSS-GNP(Gold Nanoparticles) 製備

在氣液界面生成的混合薄膜 ePSS 熟成 14 小時後，使用針筒於氣液界面處，緩慢注入 2 毫升 HAuCl_4 水溶液，靜置六個小時後，於薄膜上方加入 500 微升異丙醇，接者在薄膜上方，以 300W 高壓 Xe 燈照射 1.5 小時，使 HAuCl_4 還原成金奈米粒子，此薄膜為 ePSS-GNP；合成示意如圖 2-1。

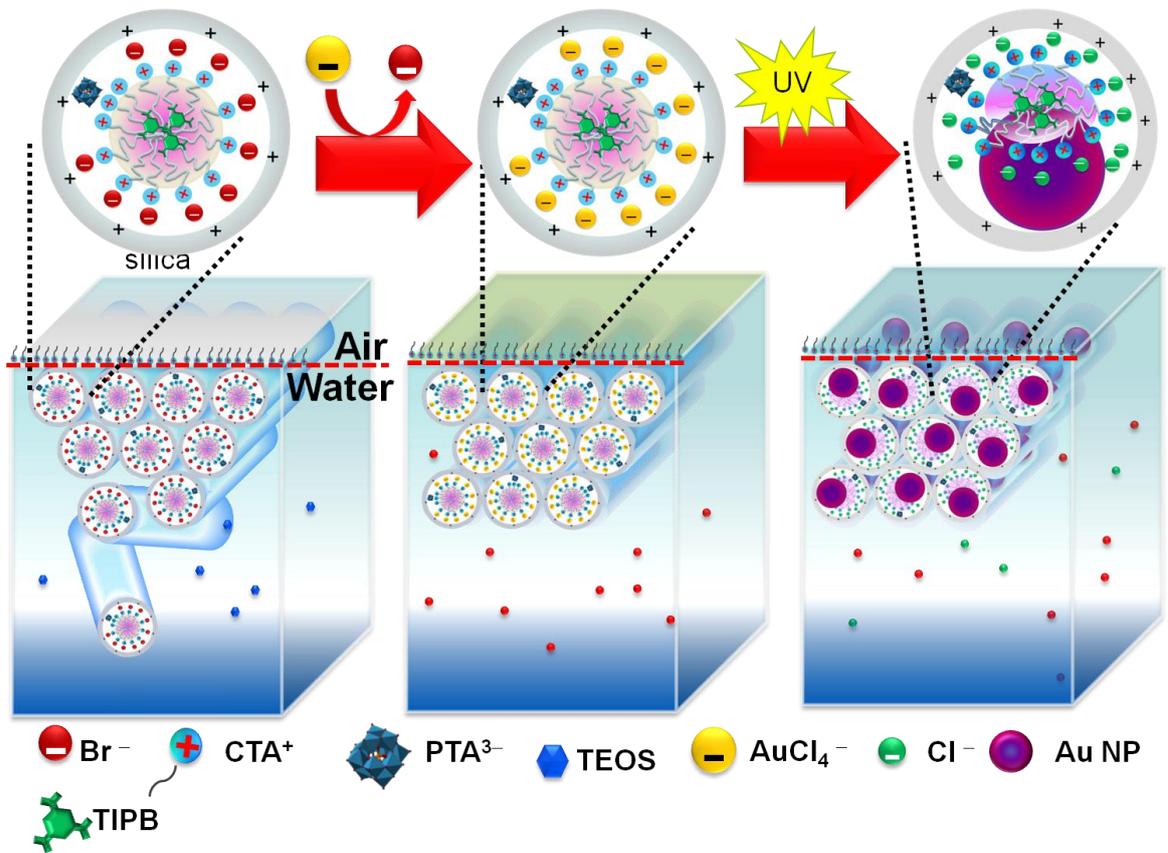


圖 2-1 ePSS-GNP 複合薄膜合成路徑示意圖。

2.3 實驗儀器與原理

2.3.1 氮氣等溫吸脫附量測

氮氣等溫吸脫附(N₂ Adsorption/ Desorption)是在溫度 77K 下量測樣品對氮氣的等溫吸附和脫附，待測的樣品須先在溫度 393K 下真空處理六小時後，再置於儀器分析槽中進行氮氣等溫吸附和脫附。利用氮氣等溫吸脫附，可以得到樣品的孔洞大小 (pore size)、孔洞體積 (pore volume)、表面積 (surface area)。

2.3.2 穿透式電子顯微鏡

穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM)是由電子束打至試片，再放大成像，因此，TEM 樣品的薄度，必需達到電子束能穿透的等級；TEM 的原理為利用電磁透鏡(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。

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 120KV 與 200KV。

2.3.3 熱重分析儀

熱重分析儀 (Thermogravimetric analysis, TGA)的原理為量測樣品隨溫度上升時的重量變化；當樣品溫度隨著時間持續升高，其組成物質開始蒸發，裂解或氧化，樣品重量也隨之變化，因此此方法須要高準確的重量，溫度與時間的變化分析。

本實驗所使用之熱重分析儀為 Exstar 6000 TG/DTA 6200，樣品載盤為 Pt 材質。

2.3.4 小角度 X 光散射

小角度 X 光散射(Small Angle X-ray Scattering, SAXS)是利用 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，研究物質的奈米級結構。

2.3.5 X 光繞射光譜儀

X 光繞射光譜儀 (X-ray Diffraction spectroscopy, XRD)用來鑑定物質之結晶晶態，結構鑑定，成份分析和粒徑大小分析，其原理為 X 光的繞射：當 X 光入射到樣品時，在某些入射角時，樣品的相鄰結晶面散射波彼此相位相同，且 X 光所走的入徑差為波長的整數倍時，發生建設性干涉，產生繞射，稱為布拉格定律 (Bragg's Law)，如式 2-X，不同的晶體結構，晶面間距不同，繞射角度也不同。

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

d: 鄰近結晶面(hkl)之間距

θ : 入射光與晶面之夾角

λ : X 光波長

n: 任意整數

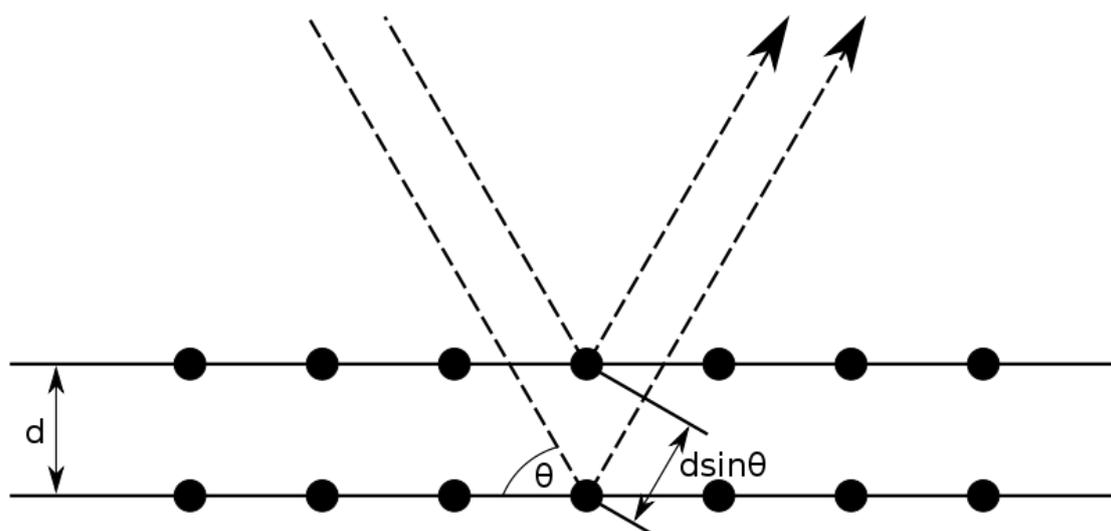


圖 2-2 布拉格繞射原理

2.3.6 拉曼光譜

拉曼光譜(Raman spectra)為光子與物質碰撞所造成的非彈性散射光譜；入射光照射樣品後，其基態、轉動激發態、振動激發態受入射光影響，躍遷至激發虛擬態能階，虛擬態能階不穩定，會迅速返回穩定能階態，並放出散射光，若散色射光能量等於入射光能量，則為彈性散射，又稱雷利(Rayleigh)散射；若散射光能量不等於入射光能量，

則為非彈性散射，非彈性散射可分為兩種：斯托克斯(Stokes)散射，虛態電子能階態較初始能階態高時，此時散射光能量比入射光能量低；反斯托克斯(Anti-stokes)散射，虛態電子能階態較初始能階低時，此時散射光能量比入射光能量高。

拉曼光譜藉由偵測樣品的拉曼位移(Raman shift)，即入射光與散射光能量差，得知不同分子的特徵振動、轉動能階圖譜。

第3章 結果與討論

3.1 不同擴孔劑比例之介觀結構

本篇論文在合成擴大孔徑介觀結構二氧化矽薄膜時，使用不同比例的 TIPB 作為擴孔劑，以尋找最合適的比例做進一步的應用；如圖 3-1，未加入 TIPB 的 MCM-41 薄膜，其(10) 晶面間距為 4.19nm，隨者 TIPB 擴孔劑添加的比例越高，其(10)晶面間距也隨之增大；而當 CTAB 比上 TIPB 分別為 2:1 與 1:1 時，可觀測到其 q 值相差非常小，推測當比例達到 2:1 時，TIPB 擴大孔徑的能力已達到飽和，且比例為 2:1 其特徵繞射峰較 1:1 更為明顯，表示結構更為有序，因此我們選擇 CTAB 比上 TIPB 為 2:1 的比例做為後續應用的莫耳比，並命名為 ePSS (enlarged Polyoxometalate-silicate-surfactant)

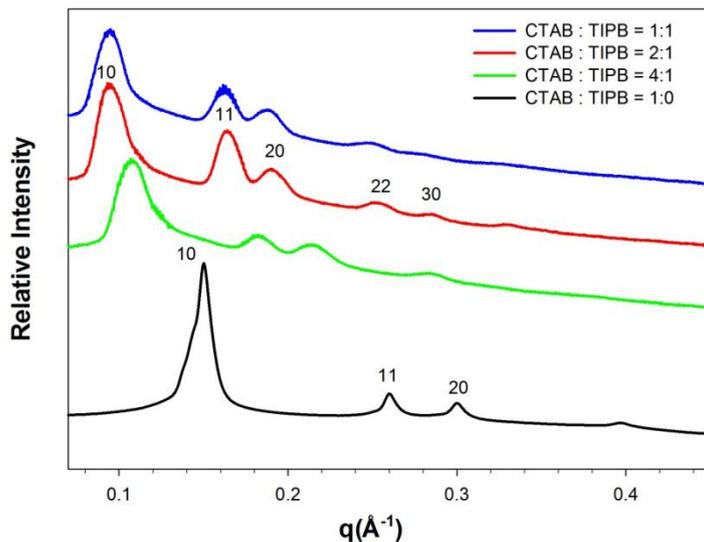


圖 3-1 不同 TIPB 比例之小角度繞射圖。

表 3-1 不同 TIPB 比例之晶面間距。

CTAB:TIPB 莫耳比	q 值(\AA^{-1})	(10)晶面間距(nm)
1:0	0.15	4.19
4:1	0.107	5.87
2:1	0.094	6.68
1:1	0.093	6.76

3.2 氮氣等溫吸脫付量測

由氮氣等溫吸脫附曲線，可以測量表面積，孔洞體積與孔徑分布；由圖 3-2(a)在相對壓力 0.4 - 0.7 時有一遲滯曲線，為中孔矽材毛隙作用所造成之現象，可說明此材料為中孔材料，而根據圖 3-2(b)的截距與斜率，可計算出其表面積為 $1052.5\text{m}^2/\text{g}$ ，孔洞大小為 29.5\AA ；根據本實驗室數據，勘入 PTA 之 MCM-41 中孔矽材(PSS)，其表面積為 $826.1\text{m}^2/\text{g}$ ，孔洞大小為 18.0\AA ，與 PSS 相比，ePSS 的孔徑與表面積皆有明顯的擴大，證實 TIPB 在本合成方法中有擴大孔徑的效果。

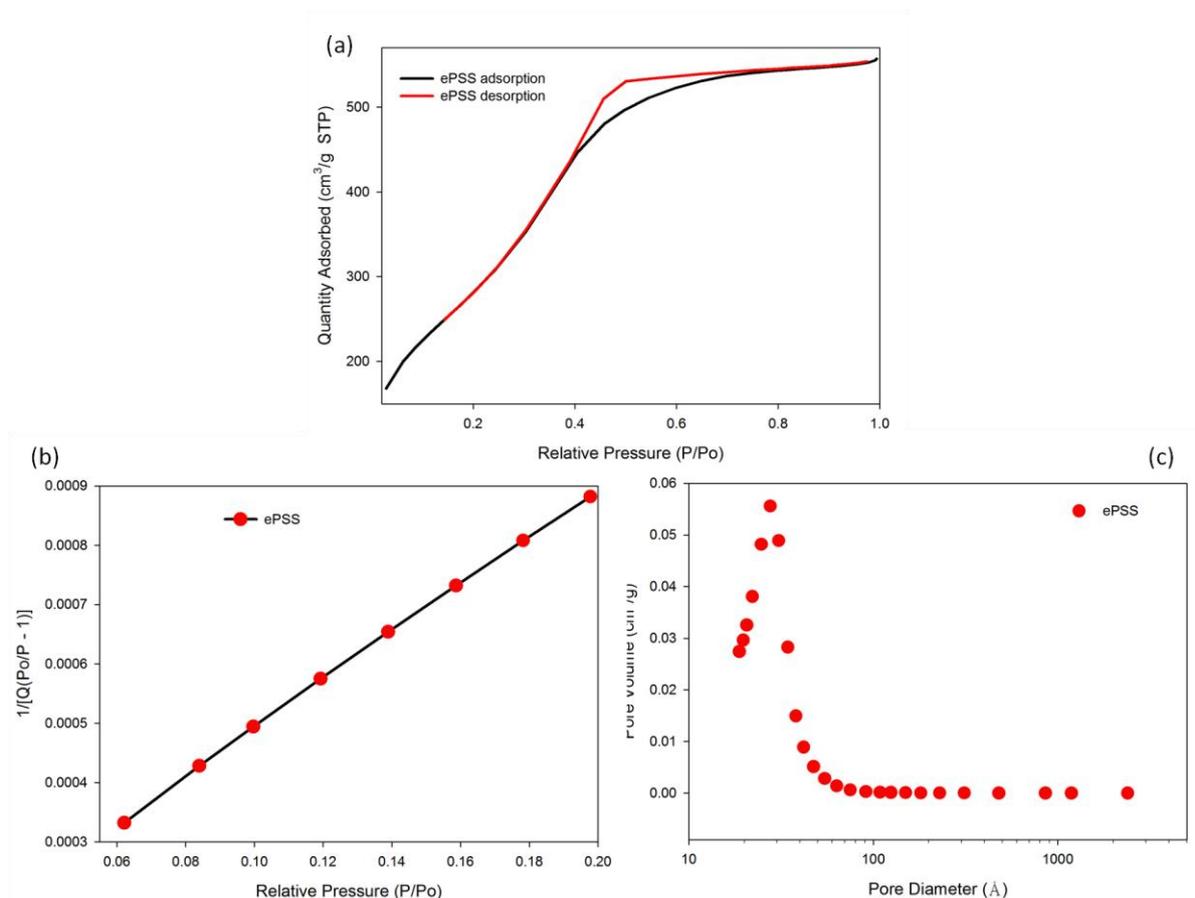


圖 3-2 ePSS 氮氣吸脫附量測；(a)吸脫附曲線，(b)表面積曲線，(c)孔徑分布。

3.3 臨場小角度 X 光散射探討氣液介面薄膜生長

以臨場小角度 X 光散射，探討 ePSS 生成動力學；ePSS 於氣液界面中生長，待生長完全後，加入四氯金酸，等吸收完全後，以高壓氬燈照射四氯金酸還原成金奈米粒子，並探討其繞射峰的改變。

3.3.1 Domain size 分析 ePSS 薄膜成長情形

ePSS 薄膜於氣液界面生長時，由 GISAXS 儀器偵測二維圖譜，

並分析其繞射峰之半高寬，運用 Debye-Scherrer equation，可計算其 domain size 大小：

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

K為常數 0.9， λ 為 X 光波長， β 為繞射峰之半高寬， θ 為布拉格繞射角。

圖 3-3(a)為 ePSS 薄膜成長完成後之 GISAXS 圖，我們取(10)之繞射峰作為分析，由圖 3-3(b)和(c)可發現，隨著時間的增加，半高寬明顯變小，domain size 明顯變大，表示 ePSS 漸漸成長，當到達八十分鐘後，其半高寬和 domain size 無明顯變化，ePSS 薄膜已成長完全；(10) domain size 由一開始的 11nm 到成長完全後來到 200nm。

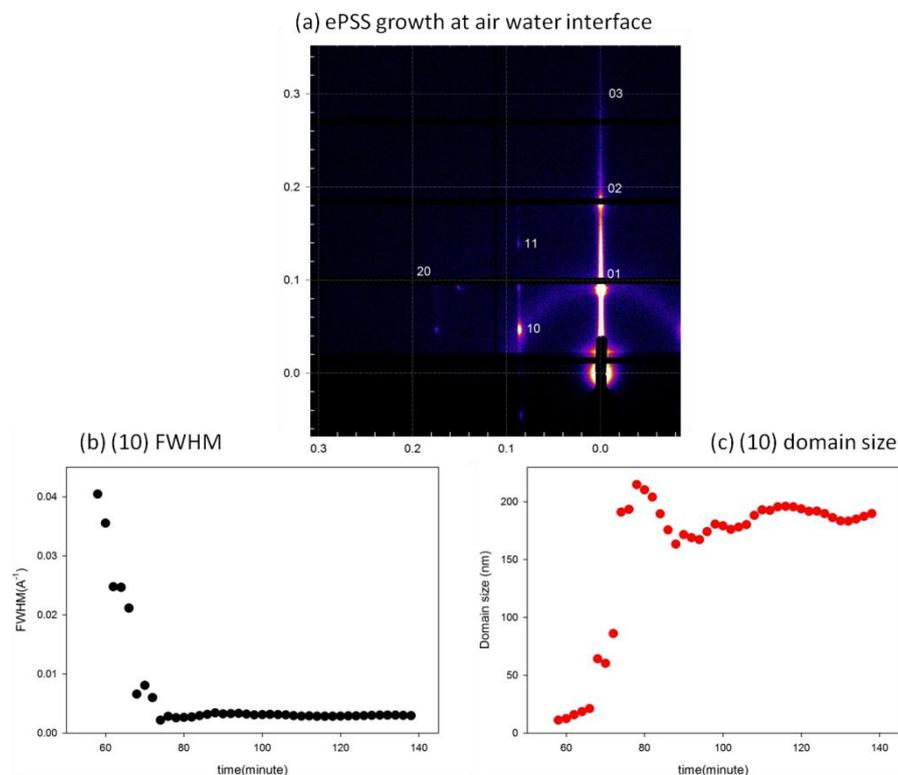


圖 3-3 ePSS (10)繞射峰之分析。

3.3.2 ePSS 薄膜生長之 GISAXS 圖譜分析

圖 3-4 為 ePSS 薄膜生長之 GISAXS 圖譜，圖(a)為薄膜剛開始生長，此時由於薄膜結構還未成長，因此沒有任何繞射峰。圖(b)為經過 120 分鐘成長後，ePSS 薄膜生長完全，可觀測到典型的二維六角晶型(2D hexagonal)繞射峰，分別為(01)、(02)、(10)、(11)之晶面繞射，說明了加入 TIPB 後，在擴大孔徑之於，其二維六角晶型結構沒有受到破壞。當加入四氯金酸後，如圖(c)，原本為結構有序性較高的繞射點，轉變為明顯的繞射環，表示四氯金酸的加入會破壞結構有序性；ePSS 受到四氯金酸加入的影響，於 q 值位於 0.33\AA^{-1} 處產生一繞射峰，並產生另一組二維六角晶型繞射峰，即兩組(01)、兩組(02)、兩組(10)；當加入四氯金酸經過 100 分鐘，四氯金酸完全作用後，在較低 q 值的(01)、(02)、(10)繞射峰消失，剩下在較高 q 值的(01)、(02)、(10)繞射峰，即 ePSS 薄膜結構收縮；圖(e)和(f)分別為以高壓氬燈照射 2 分鐘和 100 分鐘後的圖譜，隨者照射時間的增加，ePSS 的二維六角晶型繞射峰會稍微往較低的 q 值移動，代表 ePSS 薄膜結構稍微的擴大，而 q 值位於 0.33\AA^{-1} 處的繞射峰則隨者照射時間的增加而減弱。

圖 3-65 為對圖 3-4 作積分所得的結果，分別對應著圖 3-4 的(b)、(c)、(d)、(e)、(f)；當 ePSS 薄膜生長完成，如圖 3-5(b)，其(10)、(11)、(20)

晶面繞射峰 q 值分別為 0.099、0.172、0.195 \AA^{-1} ，而晶面間距分別為 6.35、3.65、3.22nm；(10)與(11)晶面間距比為 1.73 屬於典型二維六角晶型結構。圖(c)當加入四氯金酸後，於 $q = 0.32 \text{\AA}^{-1}$ 處產生一繞射峰，原本的(10)、(20)繞射峰強度減弱，且在 $q = 0.135、0.270 \text{\AA}^{-1}$ 處，產生新的(10)、(20)繞射峰；當四氯金酸完全被 ePSS 吸收後，圖(d)，原本位於 $q = 0.099$ 和 0.172\AA^{-1} 的(10)、(20)繞射峰完全消失，而新的(10)、(20)繞射峰也從 $q = 0.135、0.270 \text{\AA}^{-1}$ 稍微往較低 q 質移動到 $q = 0.129、0.257 \text{\AA}^{-1}$ ，比較圖 3-5 (b) 和 (d) 和表 3-2 可發現，晶面間距 d_{10} 由原本的 6.35nm 在加入四氯金酸並完全作用後，收縮到 4.87nm；當照光還原後，如圖 3-5 (f)，其繞射峰 q 值並無明顯變動，二維六角繞射峰還完整保持著，這說明了照光還原後晶面間距 d_{10} 為 5.07nm，且其結構還是二維六角晶型排列。

本實驗所觀察到的收縮現象，可由界面活性劑堆積參數解釋：四氯金酸注入後， AuCl_4^- 離子與 CTAB 旁的 Cl^- 和 Br^- 離子置換；由文獻可知³⁵ AuCl_4^- 與 Cl^- 之離子半徑分別為 0.288nm 與 0.168nm， AuCl_4^- 之離子半徑明顯大於 Cl^- ，當置換後，較大的陰離子造成微胞的曲率增加，親水頭基表面積 a_0 明顯增加，微胞變小，結構收縮，如圖 3-5；當 AuCl_4^- 離子還未完全作用時，只有部分的結構收縮，造成混相的發生，隨著時間的增加， AuCl_4^- 完全作用，結構收縮完全，剩下在較高 q 值

的二維六角晶型繞射峰。

在加入四氯金酸時，於 $q = 0.32 \text{ \AA}^{-1}$ 所形成的繞射峰，推論為 AuCl_4^- 與 CTAB 上帶正電之四級胺鹽類，彼此的靜電作用力所造成的現象，當照光還原後，四氯金酸還原成金奈米粒子，四氯金酸濃度顯著下降，而繞射峰強度也明顯下降。

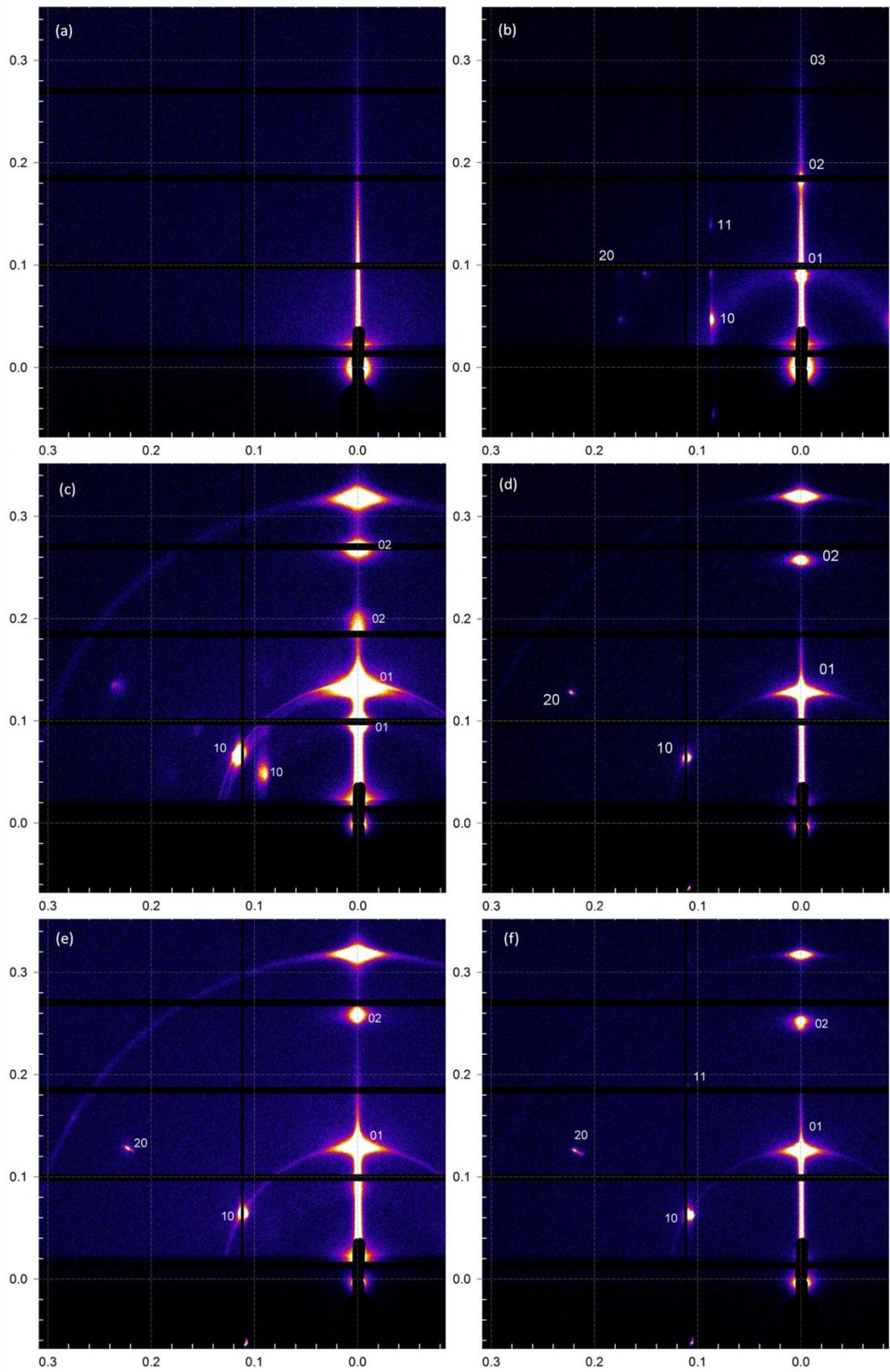


圖 3-4 ePSS 薄膜於氣液介面成長之 GISAXS 圖譜 (a)ePSS 剛開始生

長。(b)經過 120 分鐘，已成長完全。(c)加入四氯金酸後立即量測。
 (d)經過 100 分鐘，四氯金酸已完全吸收。以高壓氬燈照射四氯金酸
 還原成金奈米粒子，(e)照射 2 分鐘後量測。(f)照射 100 分鐘後量測。

表 3-2 ePSS 薄膜於氣液介面生長其晶面繞射峰 q 值與晶面間距 d 值
 之變化。*表示反應過程已完成。

sample	(10) Å ⁻¹	(11) Å ⁻¹	(20) Å ⁻¹	(10) Å ⁻¹	(11) Å ⁻¹	(20) Å ⁻¹
	d ₁₀ nm	d ₁₁ nm	d ₂₀ nm	d ₁₀ nm	d ₁₁ nm	d ₂₀ nm
ePSS	0.099	0.172	0.195			
	6.35	3.65	3.22			
ePSS-HAuCl ₄	0.099		0.195	0.135		0.270
	6.35		3.22	4.65		2.33
ePSS-HAuCl ₄ *				0.129		0.257
				4.87		2.44
ePSS- Photoreduction				0.129		0.257
				4.87		2.44
ePSS- photoreduction *				0.124	0.218	0.249
				5.01	2.88	2.52

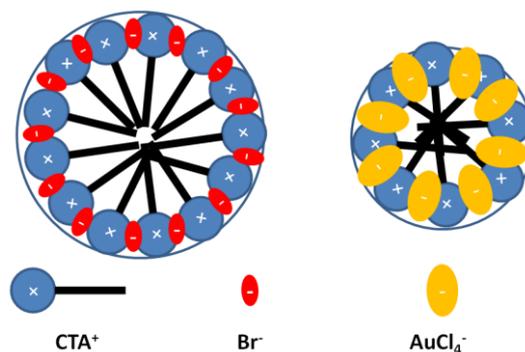


圖 3-5 離子交換造成微胞收縮示意圖。

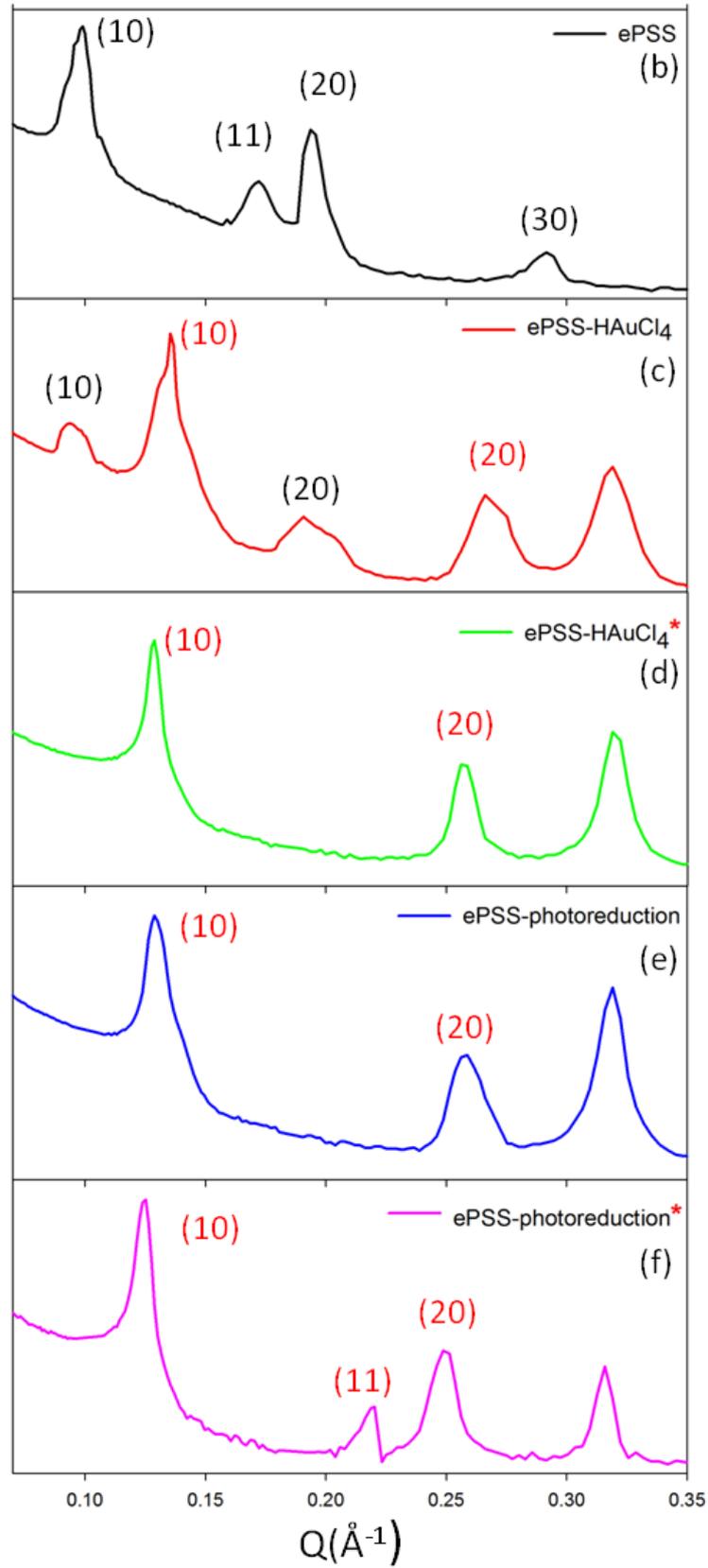


圖 3-6 ePSS 薄膜於氣液介面生長之 GISAXS 圖譜積分圖。

3.4 熱重分析

圖 3-7 為各樣品之熱重分析曲線圖，實驗升溫速率為 5 °C/min，溫度範圍為 25-800 °C，並於 100°C 和 800°C 時各持溫十與二十分鐘，熱重損失計算，如表 3-3，結果顯示，界面活性劑 CTAB 在 200 °C 至 500 °C 間有大幅重量損失，這是碳氫鍊與銨鹽的分解，當溫度達 800 °C 時，CTAB 殘餘重量為零，完全分解；而擴孔劑 TIPB 分解溫度更低，在 90°C 至 190°C 間，TIPB 已經被完全分解，由於 TIPB 與 CTAB 在溫度達 800 °C 之前即會完全分解，因此在計算重量百分比時，會將兩者合起來計算；PTA 在 115 °C 後損失了 3.97%，主要是由 PTA 結晶水分解所致，由結果觀察可知，ePSS 重量損失較 eMCM 低，這是因為 ePSS 在合成時多了 PTA 的成份，而 PTA 在 800 °C 的重量損失僅損失 3.97%，所以 ePSS 的重量損失整體較低。同樣的，ePSS-GNPs 樣品與 ePSS 相比，重量損失又更低，因為其成分多出了金奈米粒子，金奈米粒子於 800 °C 幾乎不會有重量損失，所以 ePSS-GNPs 複合薄膜整體重量損失較 ePSS 更低。

為了進一步估算複合材料中成份的重量百分比，我們假設，第一，複合材料由 100-800 °C 之重量損失由 CTAB、TIPB 和 PTA 所造成，第二，假設在複合材料合成過程中，CTAB 和 TIPB 不會損失。如表 3-3，為了去除吸附水的干擾，我們以 Final / Initial weight(%)作為計算，將

各式複合材料分為兩種成份 A、B 來處理，例如 eMCM 成份分為 (CTAB + TIPB) 和二氧化矽，ePSS 成份分為 eMCM 和 PTA，ePSS-GNPs 成份分為 ePSS 和金奈米粒子； A_{loss} 為 A 之重量損失百分比， A_{remain} 為 A 之殘留重量百分比，B 也是如此，A、B 之重量百分比以 X、Y 表示，則：

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

$$\frac{X \times A_{\text{remain}} + Y \times B_{\text{remain}}}{X(A_{\text{remain}} + A_{\text{loss}}) + Y(B_{\text{remain}} + B_{\text{loss}})} \times 100\% = \frac{\text{final}}{\text{initial}} \text{ weight (\%)} \quad (3-2)$$

解聯立方程式後，即可獲得 A、B 之含量比。

首先計算 eMCM 的重量百分比組成，eMCM 主要為 CTAB，TIPB 和二氧化矽所構成，其中 CTAB 和 TIPB 在 800°C 即完全分解，剩下二氧化矽；eMCM 殘留之重量為 39.78%，即為二氧化矽的重量百分比，(CTAB + TIPB) 的重量百分比則為 60.22%，則 $W_{\text{SiO}_2} : W_{(\text{CTAB}+\text{TIPB})} = 39.78 : 60.22$ 。

接著計算 ePSS 的重量百分比組成，ePSS 由 eMCM 和 PTA 所組成，PTA 800°C 後殘留之重量百分比為 95.62%，ePSS 800°C 後殘留之重量百分比為 40.90%，為二氧化矽和 PTA 所組成，失去的重量百分比為 CTAB、TIPB 和少量 PTA 所貢獻，計算結果可得 W_{SiO_2} ：

$$W_{(\text{CTAB}+\text{TIPB})} : W_{\text{PTA}} = 0.3934 : 0.5910 : 0.0155。$$

計算 ePSS-GNP 複合薄膜重量百分比組成，ePSS-GNP 由 CTAB、TIPB、二氧化矽、PTA 和金奈米粒子所組成，ePSS-GNP 在 800 °C 殘留之重量百分比為 53.97%，將 A、B 代入 ePSS、GNPs(gold nanoparticles)，可得 ePSS-GNP 之重量百分比組成為 W_{SiO_2} ：

$$W_{(\text{CTAB}+\text{TIPB})} : W_{\text{PTA}} : W_{\text{GNPs}} = 0.3062 : 0.46 : 0.0121 : 0.2217。$$

熱重分析結果顯示，當加入新成份的，PTA、GNP 時，重量損失便減少，這是因為添加的新成份在 800 °C 範圍內，熱穩定性高，也證實這些添加物能有效的與二氧化矽材結合，形成新的複合材。

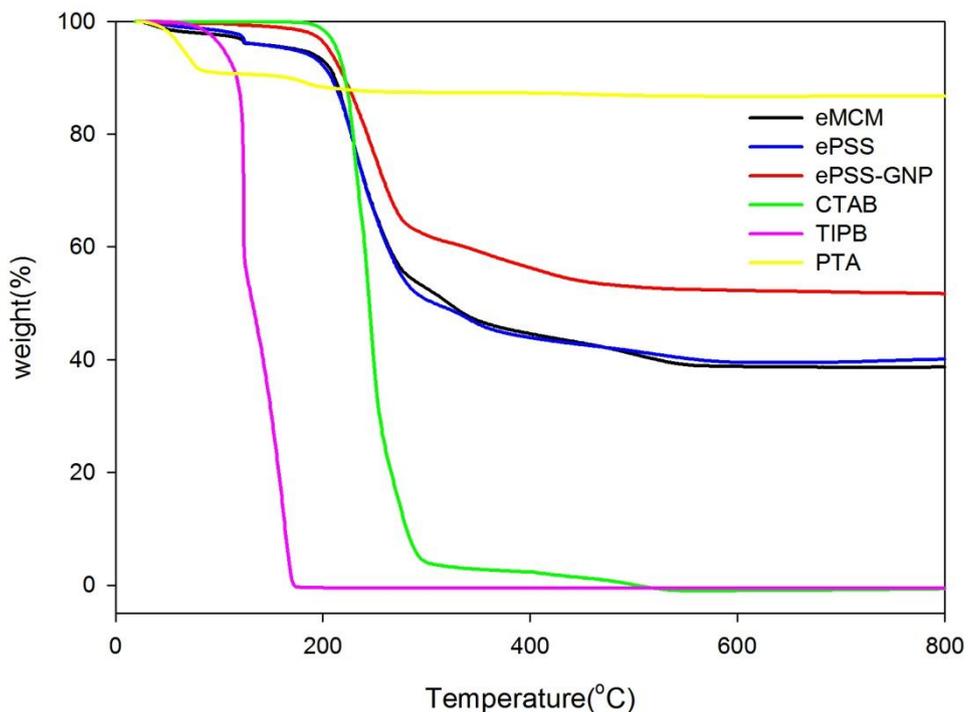


圖 3-7 熱重損失分析圖譜：溫度範圍 25-800 °C，升溫速率 5 °C/min，0 至 115 °C 為吸附水之重量損失。

表 3-3 各樣品熱重分析結果，Final / Initial weight (%) 為不考慮物理

吸附水後，樣品之殘留重量百分比。

Sample	Initial Temp (°C)	Initial weight (%)	Final temp (°C)	Final weight (%)	Weight loss (%)	Final/initial weight (%)
CTAB	115	99.87	800	0	99.87	0
TIPB	115	90.92	800	0	90.92	0
PTA	115	90.68	800	86.71	3.97	95.62
eMCM	115	97.21	800	38.67	58.54	39.78
ePMS	115	97.88	800	40.03	57.85	40.90
ePMS-GNP	115	99.48	800	53.69	45.79	53.97

3.5 穿透式電子顯微鏡量測

圖 3-8 為 ePSS-GNP 複合材料薄膜進行穿透式電子顯為圖像，結果可見，延平行薄膜方向有層狀排列，具有高度有序性，且有序性延展範圍長；圖 3-9 為 ePSS-GNP 之 HRTEM 圖譜，可清楚見到其有序的層狀排列，圖譜中較深色之影像為金奈米粒子，而較淺色之影像為二氧化矽，金奈米粒子電子密度較二氧化矽高，故呈現較深色；ePSS-GNP 之平均晶面間距為 $4.2 \pm 0.2\text{nm}$ ，與 ePSS-GNP 的 GISAXS 圖譜資料比對，ePSS-GNP 其(10) q 值在照光完全後為 0.124 \AA^{-1} ，換算成 d 值為 5.01nm ，可發現有些微收縮，推測是因為 GISAXS 樣品是在氣液介面生長並直接量測，而 TEM 樣品則是等待樣品乾燥後量測，由於水分子從中孔矽材的脫去，而造成結構的收縮。ePSS-GNP 與 C₁₆PMS-GNP 互相比較，C₁₆PMS 為未加入 TIPB 擴孔劑，而其他

成份均一樣的中孔矽材，見圖 3-9、圖 3-10，可發現， $C_{16}PMS-GNP$ 之晶面間距為 $3.2 \pm 0.2nm$ 而 $ePSS-GNP$ 之晶面間距為 $4.2 \pm 0.2nm$ ，證實加入 TIPB 擴孔劑是能有效的擴大孔徑。

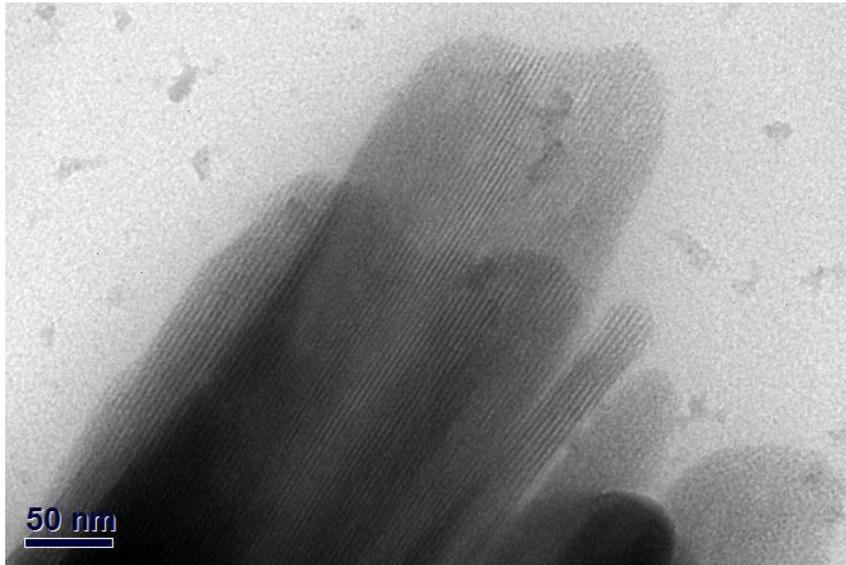


圖 3-8 ePSS-GNP 複合薄膜之 TEM 影像

為了瞭解金奈米粒子，在孔道分布情形和大小，還有確認金奈米粒子存在於孔道結構中，我們進行高解析度穿透電子顯微鏡與 X 光能量散佈(EDX)分析量測；HRTEM 結果如圖 3-11，由圖 3-9(a)可觀察到，金奈米粒子以高密度分布於 ePSS 孔道結構中。圖 3-9(b)顯示，金奈米粒子延著二維結構之孔道分佈，圖 3-9(c)為(b)之黃線數據譜(line profile)，顯示金奈米粒子間呈現有序的排列，粒子間彼此分佈有一定的間距。

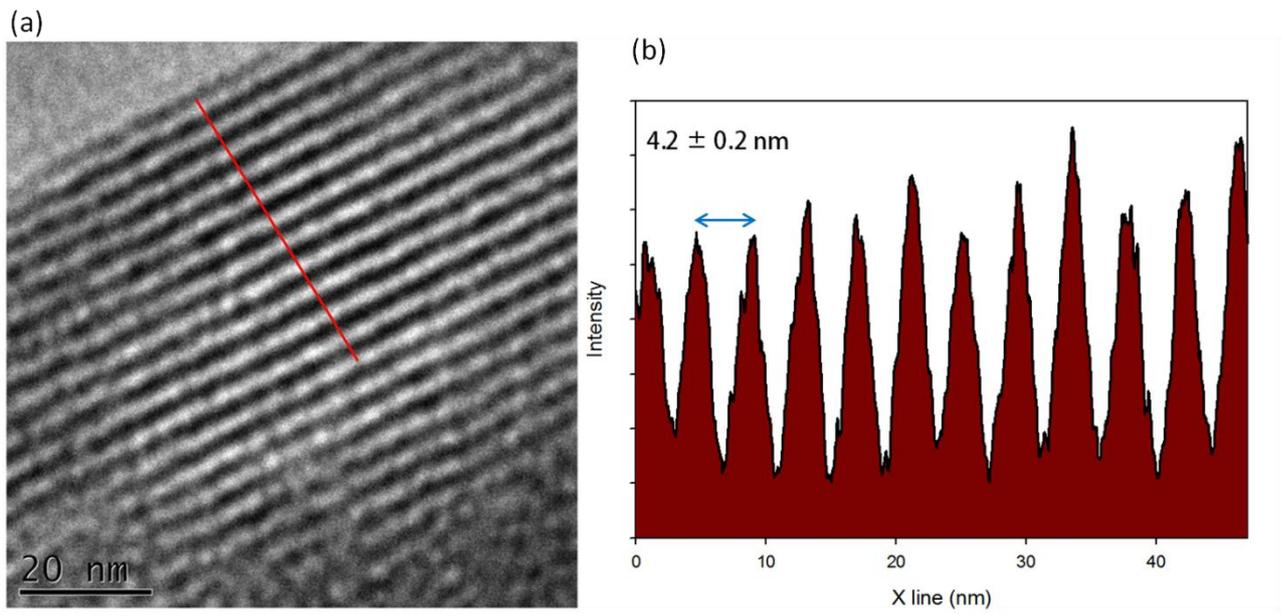


圖 3-9 (a) ePSS-GNP 複合薄膜之 HRTEM 影像，(b) (a) 圖中紅線之線圖譜。

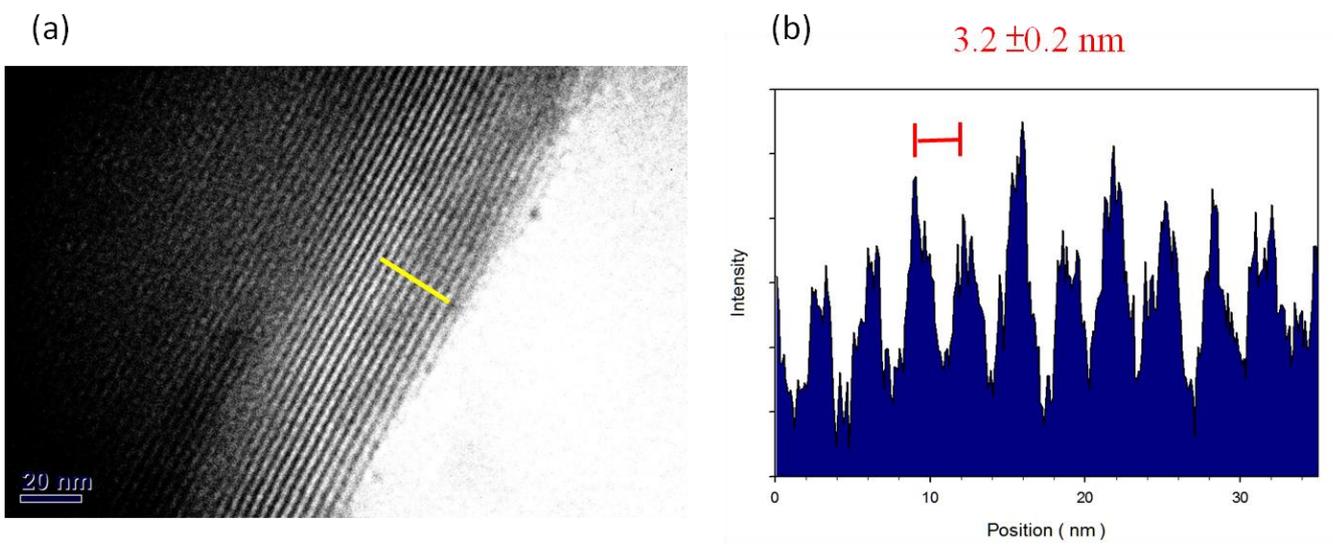


圖 3-10 (a) C₁₆PMS-GNP 複合薄膜之 TEM 影像，(b) (a) 中黃線之線圖譜。

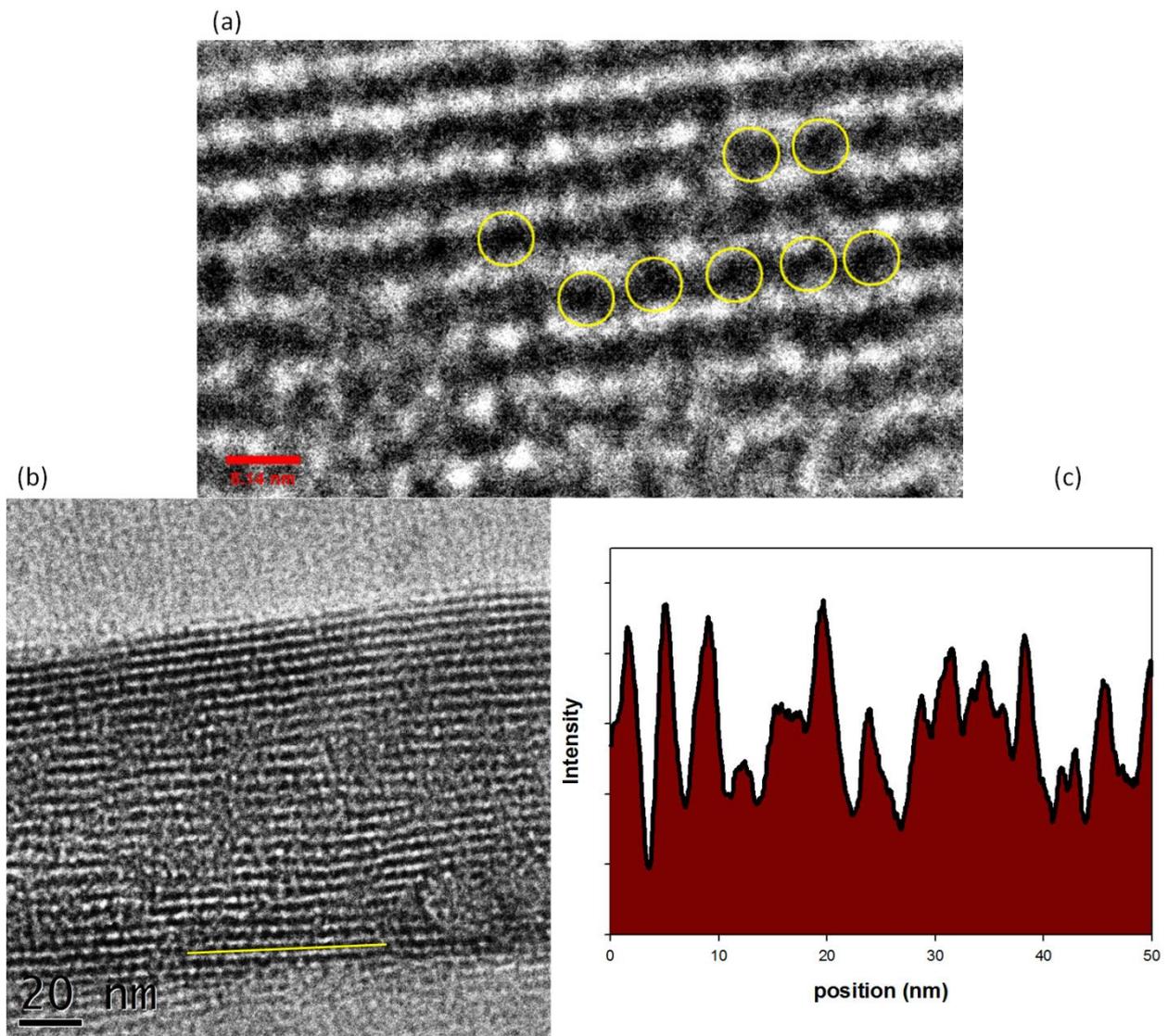


圖 3-11 (a)、(b) ePSS-GNP 之 HRTEM 影像，(c) (b)圖中黃線之數據譜(line profile)。

X 光能量散佈圖，圖 3-12 顯示，ePSS-GNP 薄膜材料中的元素組成：Si、O 以及金奈米粒子 Au，證實金奈米粒子分散於 ePSS 薄膜中。(圖 3-12 中，Cu 之訊號源自於試片基材，銅網)。

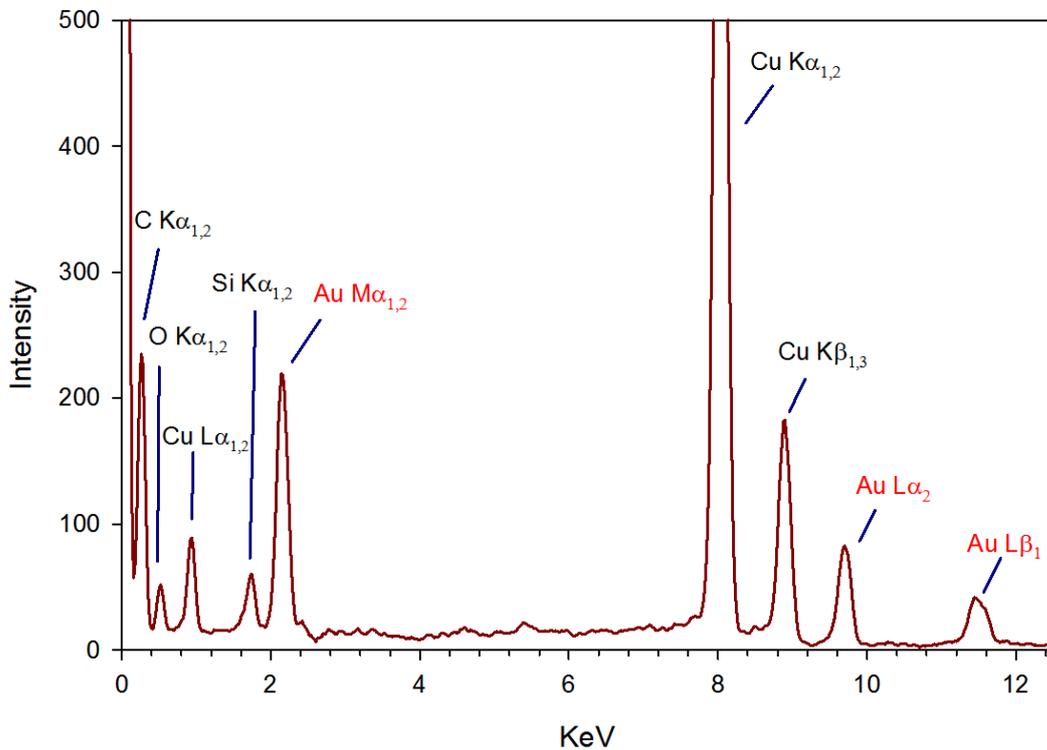


圖 3-12 ePSS-GNP 之 X 光能量散佈(EDX)圖譜。

3.6 廣角度 X 光繞射量測

我們量測廣角度 X 光繞射，以證實金奈米粒子分佈於 ePSS，並且藉由繞射峰半高寬的分析，對金奈米粒子體積大小進行估算，XRD 結果如圖 3-13，圖(a)中紅色線為金的標準繞射訊號峰，分別在 38.2° 、 44.4° 和 64.6° 處對應著金的(111)、(200)、(220)晶格面；圖(a)灰色線為 ePSS 的 XRD 圖譜，由於 ePSS 不含金奈米粒子，所以並無繞射訊號峰的產生，但會有 ePSS 特有的背景訊號產生；ePSS-GNP 在 38.2° 、 44.4° 和 64.6° 處各有寬廣的繞射峰，扣除 ePSS 所產生之背景訊號，

更明顯的觀測到金奈米粒子的特徵峰，如圖 3-13(b)；藉由 Debye-Scherrer equation，可計算各晶面之晶粒大小 (crystalline size)，由 Debye-Scherrer 公式可知繞射峰半高寬越寬，則所計算出之晶粒大小越小；ePSS-GNP 於(111)、(200)、(220)之半高寬分別為 0.803、2.813、4.554，對應者晶粒大小為 10.36nm、3.02nm、2.05nm。在 TEM 圖像上可觀測到，部分金奈米粒子彼此非常接近，形成類似棒狀奈米金，由 XRD(111)晶面估算之大小為 10.36nm，推測此奈米棒是由 (111)所延伸堆疊而成。

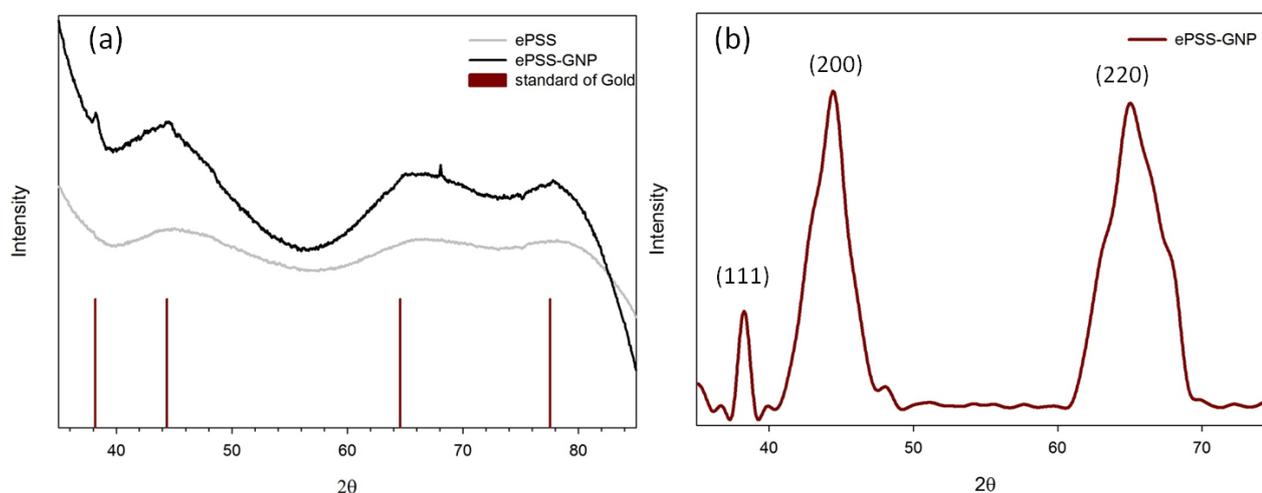


圖 3-13 廣角度 X 光粉末繞射圖譜，(a)ePSS-GNP 複合薄膜，(b)扣除背景值後所得之圖譜。

3.7 ePSS-GNP 應用於表面增顯拉曼光譜量測

3.7.1 樣品製備

本實驗中以 4-mercaptobenzoic acid (4-MBA)與 4-nitrothiophenol (4-NTP)做為拉曼訊號分子，如圖 3-14；方法一，取 0.01g 乾燥後的 ePSS-GNP 粉末，加入 1 ml 各濃度的 4-NTP 或 4-MBA，攪拌 24 小時後烘乾。方法二，取 0.01g 乾燥後的 ePSS-GNP 粉末，同時加入 0.1 mM 不同體積比的 4-NTP 和 4-MBA 溶液，如表 3-4，攪拌 24 小時候烘乾。製備好的樣品置於拉曼光譜儀量測，所使用的雷射光波長為 632.8nm，經由物鏡到樣品的功率為 0.2mW。

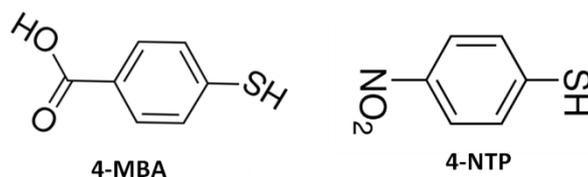


圖 3-14 拉曼訊號分子。

表 3-4 方法二之 4-NTP，4-MBA 之體積、莫耳數比。

4-NTP : 4-MBA(莫耳數比)	4-NTP 體積(ml)	4-MBA 體積(ml)
1 : 0	1	0
1 : 1/3	0.75	0.25
1 : 1	0.5	0.5
1 : 3	0.25	0.75

1 : 10	0.1	1
1 : 20	0.05	1
0 : 1	0	1

3.7.2 ePSS-GNP 對 4-MBA 之表面增顯拉曼量測

如圖 3-15，在拉曼光譜上 1078 與 1588 cm^{-1} 之特徵峰，為 4-MBA 苯環上 C-H 及 S-H 伸縮振動與苯環上 C-C 伸縮振動和 C-H 平面彎曲所造成之特徵峰。在圖 3-15 中之 1 mM(ePSS)之圖譜，為未含金奈米粒子之 ePSS 薄膜所泡製的樣品，作為對照組；可發現，同樣都是 1 mM 的 4-MBA 濃度，在有表面增顯拉曼的作用下，其 4-MBA 特徵峰之訊號強度，明顯優於一般 4-MBA 拉曼訊號，證實 ePSS-GNP 為一有效的表面增顯拉曼複合材；隨著 4-MBA 濃度的下降，其特徵峰的強度也逐漸下降，其對 4-MBA 的偵測極限可達到 0.1 μM 。

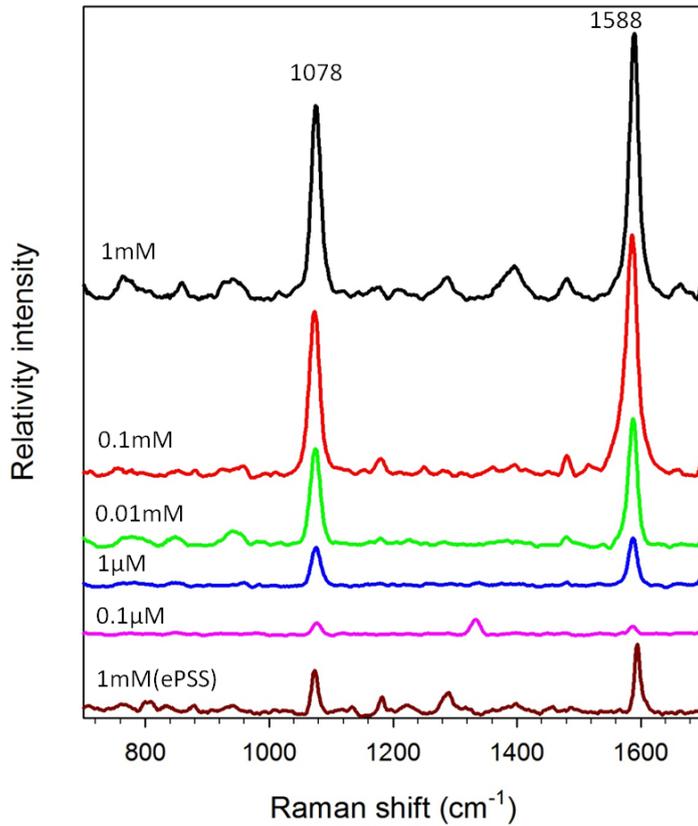


圖 3-15 4-MBA 吸附在 ePSS-GNP 之表面增顯拉曼光譜。

為了檢測 ePSS-GNP 作為 SERS 基材使訊號增強的幅度，我們對訊號峰積分並運用下列公式計算增強係數(Enhancement factor, EF)：

$$EF = \frac{I_{SERS} \times C_{SERS}}{I_{RS} \times C_{RS}} \quad (3-3)$$

I_{SERS} ：SERS 訊號強度

I_{RS} ：Raman 訊號強度

C_{SERS} ：目標 SERS 分子濃度

C_{RS} ：目標分子 Raman 濃度

由圖 3-16 可發現，隨著 4-MBA 濃度下降，其 1078cm^{-1} 與 1588cm^{-1}

之增顯係數顯著的上升，表示隨著濃度下降，其表面增顯拉曼的效果越好，當 4-MBA 濃度達到 $0.1\mu\text{M}$ 時，其增顯係數達到 $1419(1078\text{cm}^{-1})$ 和 $730(1588\text{cm}^{-1})$ 。

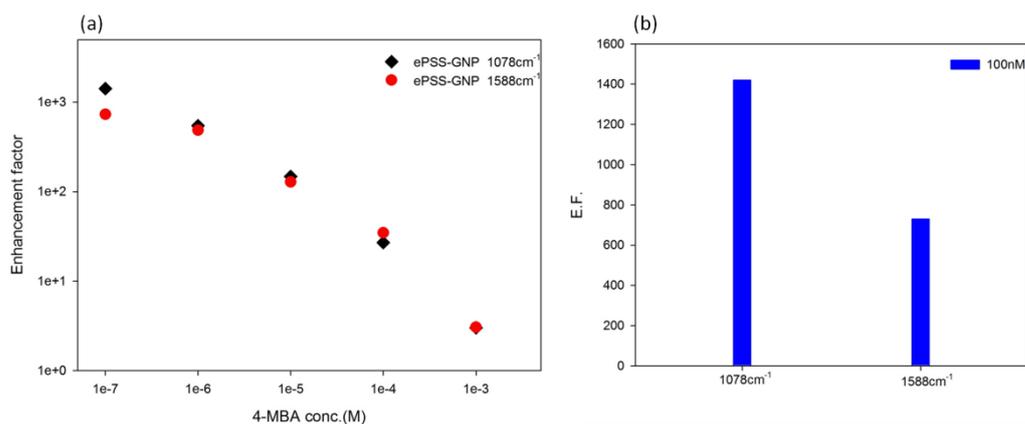


圖 3-16 4-MBA 在 ePSS-GNP 上之 EF 圖，(a)EF 對 4-MBA 濃度作圖，(b)4-MBA 為 100nM 時，其 EF 柱狀圖。

我們藉由等溫吸附方程式(Langmuir equation)，來探討 4-MBA 在 ePSS-GNP 上的吸附情形，其公式如下：

$$\theta = \frac{\alpha \times C}{1 + \alpha \times C} \quad (3-4)$$

θ 是表面覆蓋分子數正比於拉曼訊號強度， C 是濃度。對訊號峰積分，並對訊號強度及 4-MBA 濃度作圖 3-17，並對數據擬合，得到吸附常數 1078cm^{-1} 之訊號峰其 α 值為 1.1×10^5 ， 1588cm^{-1} 之訊號峰其 α 值為 9.4×10^4 ；4-MBA 之吸附常數之後會與 4-NTP 一起討論。

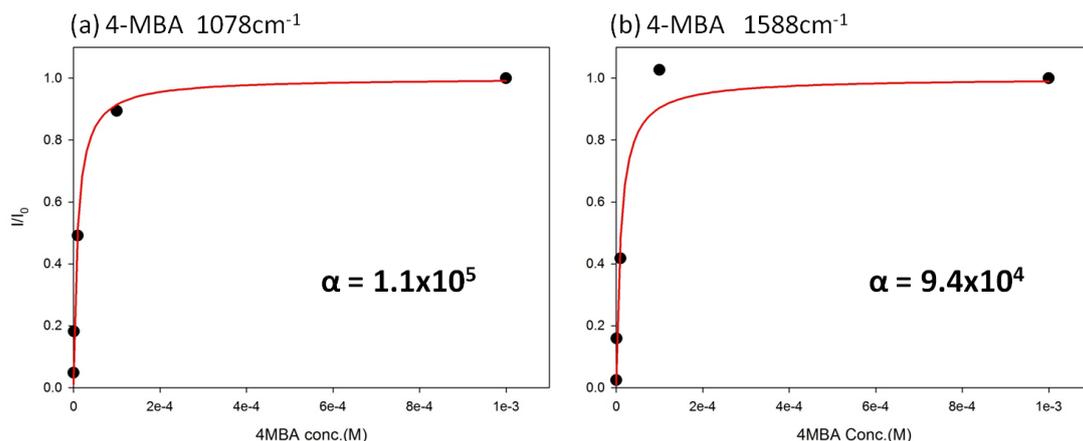


圖 3-17 4-MBA 在 ePSS-GNP 上之等溫吸附圖。

3.7.3 ePSS-GNP 對 4-NTP 之表面增顯拉曼量測

如圖 3-18 為 4-NTP 在 ePSS-GNP 上之 SERS 圖譜，圖中 1078cm^{-1} 、 1336cm^{-1} 、 1574cm^{-1} 分別對應 C-S 之伸縮振動 ν_{7a} 、 NO_2 之伸縮振動、苯環上之 ν_{8a} 振動³⁶；在圖 3-18 中之 1 mM(ePSS) 為未含金奈米粒子之 ePSS 薄膜所泡製的樣品，作為對照組；一樣的，比較濃度為 0.1 mM 4-NTP 濃度之拉曼圖譜，可發現在有表面增顯拉曼散射作用下，其 4-NTP 拉曼特徵峰，明顯的強於單純的拉曼訊號，而在偵測極限方面，ePSS-GNP 可偵測 4-NTP 達 0.05 nM，證實 ePSS-GNP 為一良好的 SERS 複合材。

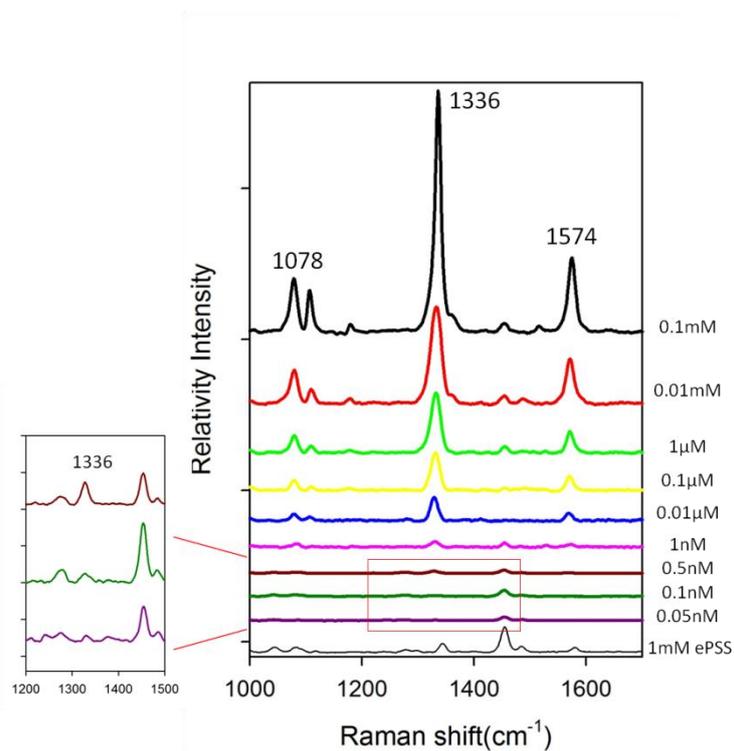


圖 3-18 4-NTP 吸附在 ePSS-GNP 之表面增顯拉曼光譜。

在探討 ePSS-GNP 對 4-NTP 之 SERS 增顯係數，分別對 1078cm^{-1} 、 1336cm^{-1} 、 1574cm^{-1} 之 4-NTP 拉曼特徵峰積分，並對 4-NTP 濃度作圖，如圖 3-19，隨著 4-NTP 濃度的下降，其增顯係數成指數性的上升，表示 4-NTP 濃度越低，其 SERS 增顯效果越好；但在低濃度時，觀察 1336cm^{-1} 拉曼訊號峰之增顯係數，4NTP 濃度為 0.1nM 與 0.05nM 時，其增顯係數分別為 1.7×10^6 與 1.5×10^6 ，表示其增顯係數達到飽和，增顯係數不會再因濃度下降而增加，而是接近一個定值；當 4NTP 濃度為 0.05 nM 時，其增顯係數達到 1.5×10^6 (1336cm^{-1})。

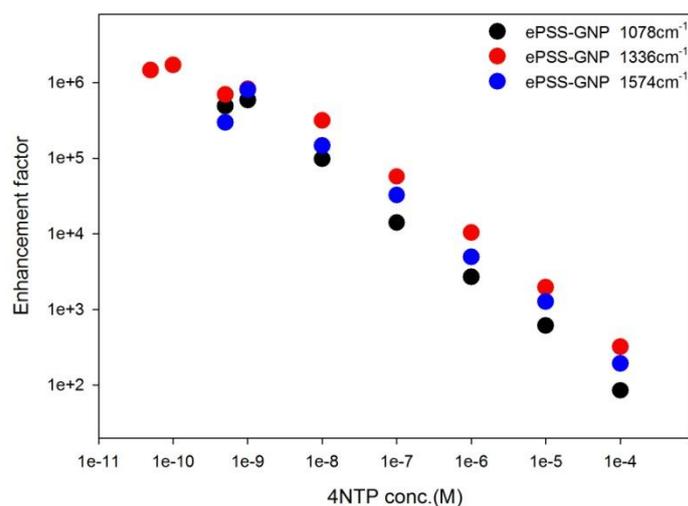


圖 3-19 4-NTP 在 ePSS-GNP 上之 EF 對 4-NTP 濃度作圖。

接著由等溫吸附方程式，探討 4-NTP 在 ePSS-GNP 上之吸附情形，如圖 3-20，由 Langmuir equation 可以得到 4-NTP 各個特徵峰對 ePSS-GNP 之吸附常數 α ，在 4-NTP 特徵峰 1078cm^{-1} 、 1336cm^{-1} 、 1574cm^{-1} 對於 ePSS-GNP 之吸附常數分別為 2.6×10^5 、 3.7×10^5 、 3.2×10^5 ，其吸附常數均在同一個數量級。

比較 4-MBA 與 4-NTP 對 ePSS-GNP 之吸附常數 α ，如圖 3-21，可發現 4-NTP 之吸附常數明顯大於 4-MBA，表示對於 ePSS-GNP，4-NTP 較 4-MBA 易於吸附到 ePSS-GNP 上，而在偵測極限上，4-NTP 能偵測到 0.05 nM，明顯優於 4-MBA 的 100 nM。

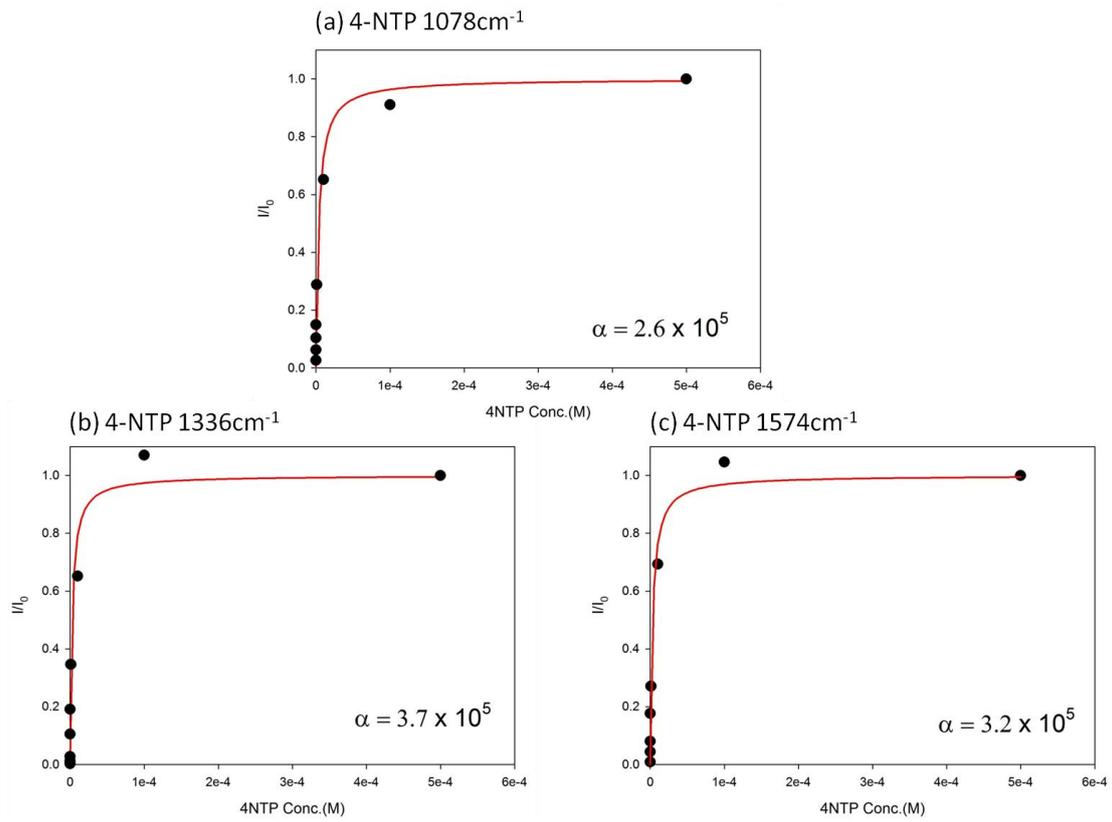


圖 3-20 4-NTP 在 ePSS-GNP 上之等溫吸附圖。

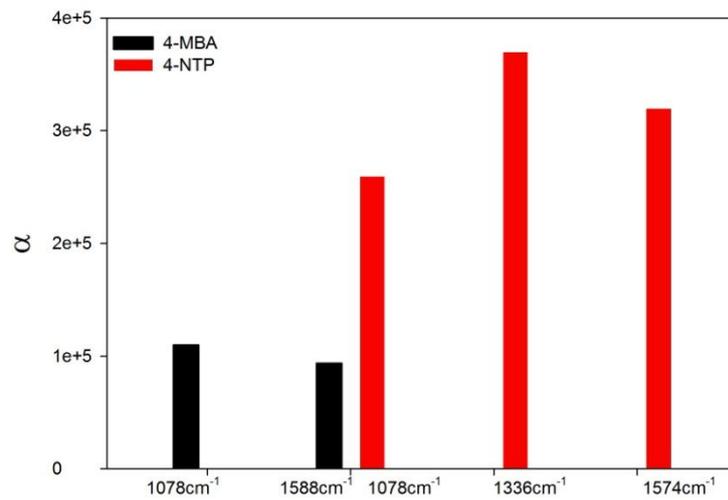


圖 3-21 4-MBA 與 4-NTP 之吸附常數比較圖。

3.7.4 4-MBA 與 4-NTP 對 ePSS-GNP 之競爭吸附

探討 4-MBA 與 4-NTP 在 ePSS-GNP 上之競爭吸附，以 4-MBA 於 1588cm^{-1} 之特徵峰，和 4-NTP 於 1574cm^{-1} 之特徵峰作為比較，兩者均是苯環上之伸縮振動，如圖 3-22(詳細體積與濃度見表 3-4)；當比較相同濃度單純的 4-NTP 與 4-MBA 之特徵峰時(圖 3-22 之黑色線與暗紅色線)，由積分面積可得到 4-NTP 1574cm^{-1} 之積分面積為 8.8×10^4 ，4-MBA 1588cm^{-1} 之面積為 4.6×10^4 ，其比值為 1.9，代表在相同體基莫爾濃度下，4-NTP 1574cm^{-1} 之訊號強度，為 4-MBA 1588cm^{-1} 訊號強度的 1.9 倍，造成這種強度上的差異可能與 4-NTP 和 4-MBA 對 ePSS-GNP 的吸附能力有關，4-NTP 對於 ePSS-GNP 之吸附常數明顯大於 4-MBA，4-NTP 較易吸附於 ePSS-GNP 上。

隨著 4-NTP 之比例越來越低， NO_2 之伸縮振動拉曼訊號越來越弱，4-MBA 之訊號才越來越強；當 4-NTP : 4-MBA = 1 : 1 時，因 4-NTP 訊號峰較強，還無法清楚觀察到 4-MBA 之特徵峰，當比例來到 1 : 3 時，4-MBA 特徵峰明顯出現，但其訊號強度還是較 4-NTP 特徵峰弱，直到比例達到 1 : 10 時，4-MBA 訊號強度才強於 4-NTP。

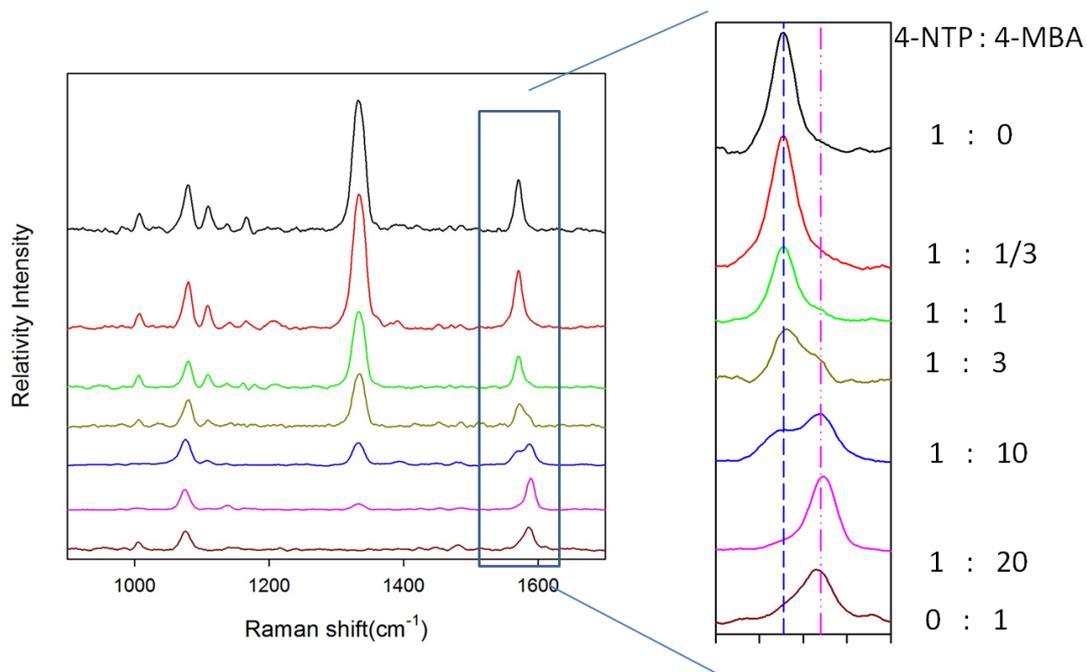


圖 3-22 4-MBA 與 4-NTP 於 ePSS-GNP 上競爭吸附之 SERS 圖譜；

右圖中藍色虛線為 4-NTP 於 1574cm^{-1} 之特徵峰，粉紅色虛線為

4-MBA 於 1588cm^{-1} 之特徵峰，右方數值為其莫耳數比。

我們對 4-MBA 與 4-NTP 之特徵峰積分並分析，計算 4NTP 之特徵峰積分面積除以 4-MBA 之特徵峰積分面積，並對 4-NTP/4-MBA 之莫耳比例作圖，如圖 3-23(a)，可發現當浸泡莫耳數比為 1 時，4-NTP 特徵峰面積為 4-MBA 之 8.1 倍，4-NTP 訊號明顯強於 4-MBA；圖 3-23(b)以表面增顯拉曼強度作為覆蓋率 θ (式 3-5)並與 4-NTP 濃度比例作圖。

$$\theta = \frac{I_{4\text{NTP}}}{I_{4\text{NTP}} + I_{4\text{MBA}}} \quad (3-5)$$

當 4-NTP 與 4-MBA 之浸泡時的莫耳數比為 1:6.7 時，覆蓋率為

0.5，表示在浸泡時，4-NTP 可能優先吸附上 ePSS-GNP 基材上，當 4-NTP 與 4-MBA 競爭吸附於 ePSS-GNP 時，由於 4-NTP 較易吸附上，造成 ePSS-GNP 之活性位較多 4-NTP 分子而較少 4-MBA 分子，因此造成其拉曼強度上的差異。

ePSS-GNP 在 4-NTP 與 4-MBA 之競爭吸附行為時，4-NTP 會較優先的被吸附於基材上，此結果與 4-NTP 和 4-MBA 之吸附常數比較結果一致。造成此種吸附行為的差異可以用酸解離常數來解釋(pKa)；4-NTP 和 4-MBA 結構上的差異為其苯環上一號位分別為硝基與羧基，在拉電子能力上，硝基較羧基強，造成 4-NTP 和 4-MBA 酸解離常數的不同；4-NTP 和 4-MBA 與 ePSS-GNP 之化學吸附，是由硫金鍵之鍵結所造成，要形成鍵結，4-NTP 與 4-MBA 的巰基之氫離子必須先解離才能形成，4-NTP 與 4-MBA 在水中 25°C 之 pKa 值分別為 4.4 與 5.8，表示 4-NTP 之巰基較 4-MBA 易解離，並且較易與 ePSS-GNP 形成硫金鍵結。

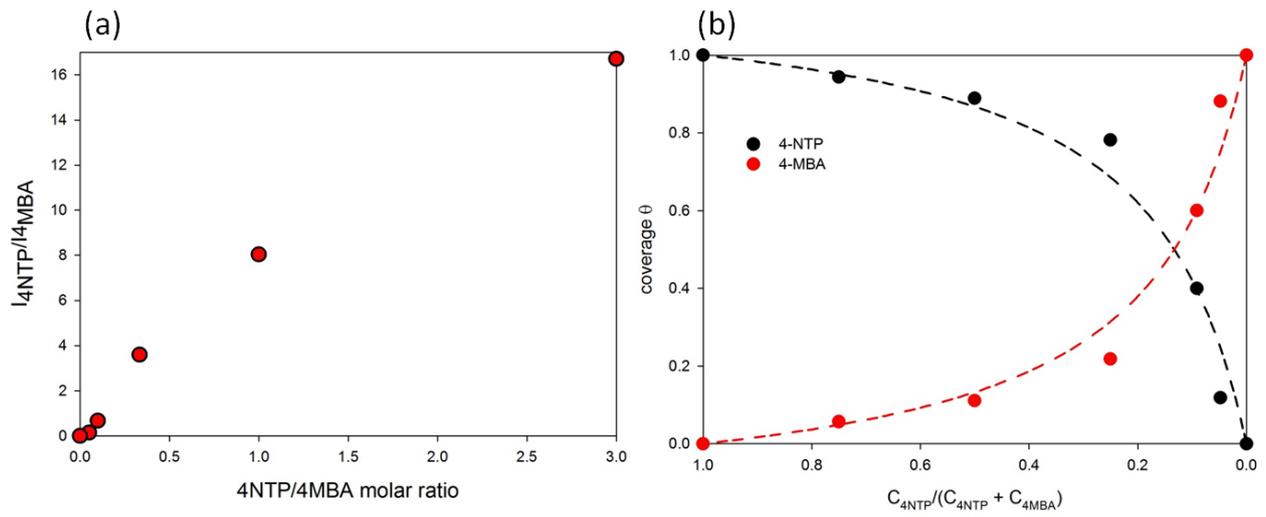


圖 3-23 (a)4-NTP 與 4-MBA 特徵峰之面積比例與莫耳數比做圖;(b)

覆蓋率與 4-NTP 莫耳數比例作圖。

第4章 結論

本研究以 TIPB 作為擴孔劑，有效的在氣液介面合成出擴大孔徑之中孔材料 ePSS，並於其中擔載高密度金奈米粒子。由 GISAXS 顯示 ePSS-GNP 之(10)晶面間距為 5.01nm，其繞射峰為典型的二維六角結構，而 $q = 0.32 \text{ \AA}^{-1}$ 之繞射點，證實 HAuCl_4 位於介觀結構中。TEM 圖譜顯示其晶面間距為 $4.2 \pm 0.2 \text{ nm}$ 大於未加入 TIPB 之 C_{16}PMS ($3.2 \pm 0.2 \text{ nm}$)，金奈米粒子緊密堆疊於薄膜通道中，並平均分佈於薄膜內；XRD 圖譜顯示金奈米粒子大小約為 2~3nm 並沿著(111)面延伸約 10 奈米。利用 ePSS-GNP 偵測 4-MBA 之 SERS 量測，4-MBA 濃度可偵測到 100nM，增顯係數可達到 1419(Raman shift 1078 cm^{-1})，而在偵測 4-NTP 之 SERS 量測，4-NTP 濃度可偵測到 0.05nM，增顯係數可達到 10^6 以上；在 4-MBA 與 4-NTP 之競爭吸附上，與其吸附係數結果一致，4-NTP 吸附係數較大，較 4-MBA 易吸附於 ePSS-GNP 上。

由本篇論文可知，ePSS-GNP 為一良好的 SERS 複合材，能在氣液介面快速合成，合成過程不需經過熱處理，且能有效增顯 SERS 訊號。

参考文献

- 1 Yanagisawa, T.; Shimizu, T.; Kuroda, K.; Kato, C. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1990**, *63*, 988.
- 2 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. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 10834.
- 3 Zhang, X.; Zhang, C.; Guo, H.; Huang, W.; Polenova, T.; Francesconi, L. C.; Akins, D. L. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 19156.
- 4 Monnier, A.; Schüth, F.; Huo, Q.; Kumar, D.; Margolese, D.; Maxwell, R. S.; Stucky, G. D.; Krishnamurty, M.; Petroff, P.; Firouzi, A.; Janicke, M.; Chmelka, B. F. *Science* **1993**, *261*, 1299.
- 5 Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Fröba, M. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 3216.
- 6 Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **1992**, *359*, 710.
- 7 Burkett, S. L.; Davis, M. E. *MRS Online Proceedings Library* **1994**, *371*, null.
- 8 Huo, Q.; Margolese, D. I.; Stucky, G. D. *Chemistry of Materials* **1996**, *8*, 1147.
- 9 Wan, Y.; Zhao *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 2821.
- 10 Pevzner, S.; Regev, O.; Yerushalmi-Rozen, R. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **1999**, *4*, 420.
- 11 Huo, Q.; Zhao, D.; Feng, J.; Weston, K.; Buratto, S. K.; Stucky, G. D.; Schacht, S.; Schüth, F. *Advanced Materials* **1997**, *9*, 974.

- 12 Jana, S.; Mochizuki, A.; Namba, S. *Catalysis Surveys from Asia* **2004**, 8, 1.
- 13 Ruggles, J. L.; Gilbert, E. P.; Holt, S. A.; Reynolds, P. A.; White, J. W. *Langmuir* **2003**, 19, 793.
- 14 Lettow, J. S.; Han, Y. J.; Schmidt-Winkel, P.; Yang, P.; Zhao, D.; Stucky, G. D.; Ying, J. Y. *Langmuir* **2000**, 16, 8291.
- 15 Blin, J. L.; Su, B. L. *Langmuir* **2002**, 18, 5303.
- 16 Jana, S. K.; Nishida, R.; Shindo, K.; Kugita, T.; Namba, S. *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, 68, 133.
- 17 Park, B.-G.; Guo, W.; Cui, X.; Park, J.; Ha, C.-S. *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, 66, 229.
- 18 Kim, S. S.; Karkamkar, A.; Pinnavaia, T. J.; Kruk, M.; Jaroniec, M. *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, 105, 7663.
- 19 Yu, C.; Fan, J.; Tian, B.; Stucky, G. D.; Zhao, D. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, 13368.
- 20 Templin, M.; Franck, A.; Du Chesne, A.; Leist, H.; Zhang, Y.; Ulrich, R.; Schädler, V.; Wiesner, U. *Science* **1997**, 278, 1795.
- 21 Kruk, M. *Accounts of Chemical Research* **2012**, 45, 1678.
- 22 Sayari, A.; Yang, Y.; Kruk, M.; Jaroniec, M. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, 103, 3651.
- 23 Luechinger, M.; Pirngruber, G. D.; Lindlar, B.; Laggnier, P.; Prins, R. *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, 79, 41.
- 24 Alfredsson, V.; Anderson, M. W. *Chemistry of Materials* **1996**, 8, 1141.
- 25 Fleischmann, M.; Hendra, P. J.; McQuillan, A. J. *Chemical*

Physics Letters **1974**, 26, 163.

26 Jeanmaire, D. L.; Van Duyne, R. P. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1977**, 84, 1.

27 Katrin, K.; Harald, K.; Irving, I.; Ramachandra, R. D.; Michael, S. F. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2002**, 14, R597.

28 Kerker, M.; Wang, D. S.; Chew, H. *Appl. Opt.* **1980**, 19, 3373.

29 Campion, A.; Kambhampati, P. *Chemical Society Reviews* **1998**, 27, 241.

30 Brolo, A. G.; Irish, D. E.; Smith, B. D. *Journal of Molecular Structure* **1997**, 405, 29.

31 Etchegoin, P. G.; Le Ru, E. C. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, 10, 6079.

32 Ruggles, J. L.; Holt, S. A.; Reynolds, P. A.; White, J. W. *Langmuir* **2000**, 16, 4613.

33 Simister, E. A.; Lee, E. M.; Thomas, R. K.; Penfold, J. *The Journal of Physical Chemistry* **1992**, 96, 1373.

34 Nagashree, K. L.; Lavanya, R.; Kavitha, C.; Narayanan, N. S. V.; Sampath, S. *RSC Advances* **2013**, 3, 8356.

35 Vedrairie, S.; Hou, R.; Norton, P. R.; Lagugné-Labarthet, F. *Opt. Express* **2014**, 22, 13308.

36 Roobottom, H. K.; Jenkins, H. D. B.; Passmore, J.; Glasser, L. *Journal of Chemical Education* **1999**, 76, 1570.