

東海大學化學研究所

碩士論文

指導教授：賴英煌 博士

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顯拉曼光
譜之應用

Investigation of load gold polyoxometalate-
silicate-surfactant template containing polyethylenimine
for Surface Enhanced Raman Scattering spectroscopy

研究生：許昱承

中華民國 105 年 7 月

摘要

表面增顯拉曼光譜廣泛用於各種領域中，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，成為近幾年研究所關注的對象。在本研究中，以聚乙烯亞胺(Polyethyleneimine, PEI)作為增加結構韌性利於縮短撈膜時間，於氣液界面成長具介孔結構之二氧化矽薄膜，並運用光催化法於介孔結構中擔載金奈米粒子，創造熱點，並運用於表面增顯拉曼中。

利用小角度 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)，金奈米粒子擔載於介孔結構中；傅立葉紅外光譜也證實薄膜中含有聚乙烯亞胺。在表面增顯拉曼測量中，此複合薄膜能有效增顯拉曼訊號分子 4-Nitrothiophenol (4-NTP)，最低偵測極限 20 nM 。

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 Polyethyleneimine (PEI) as increasing the structural tenacity 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, interconnected metal NPs of uniform particle size in the 2D hexagonally packed SiO_2 . In addition, we were create hot-spot 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. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) results also film containing Polyethyleneimine. In SERS measurement, Au@pPMS can enhance 4-NTP Raman signal effectively. The 4-NTP can be reach the detection limit of 20 nano molar.

目錄

摘要 I

Abstract II

目錄 III

圖表目錄 VI

第一章、緒論	1
1-1 前言	1
1-2 拉曼散射與表面增強拉曼散射原理	3
1-2-1 散射 (Scattering)	3
1-2-2 拉曼散射發現 (Raman scattering)	3
1-2-3 拉曼散射類型 (Scattering type)	5
1-2-4 表面增強拉曼(Surface Enhanced Raman Scattering)	5
1-2-5 電磁場增強效應 (Electromagnetic enhancement effect)	6
1-2-6 表面電漿共振 (surface plasmaon resonance)	8
1-2-7 化學增強效應 (chemical enhancement effect)	10
1-2-8 熱點效應 (Hot spot)	12
1-3 中孔性二氧化矽材料 (Mesoporous silica material)	13

1-3-1 中孔二氧化矽材料自組裝作用力 (Mesoporous silica Self-assembly)	14
1-3-2 界面活性劑表面堆積參數 (Surfactant packing parameter) ..	17
1-3-3 中孔薄膜生長方式 (Mesoporous silica grow way)	20
1-4 朗繆爾等溫吸附 (Langmuir Isothermal adsorption).....	21
1-5 研究動機及目的	22
第二章、實驗方法與儀器	23
2-1 實驗藥品	23
2-2 實驗流程	24
2-3 實驗步驟及樣品製備	24
2-3-1 中孔型二氧化矽薄膜製備	25
2-3-2 含多氧金屬酸化合物混合薄膜製備	26
2-3-3 製備奈米金屬混合薄膜	27
2-4 儀器及原理	28
2-4-1 小角度 X 光散射.....	28
2-4-2 穿透式電子顯微鏡	30
2-4-3 熱重分析儀.....	30

2-4-4 傅立葉紅外光譜	31
2-4-5 拉曼光譜.....	31
第三章、 結果與討論	32
3-1 小角度 X 光散射對介觀結構之探討.....	32
3-1-1pPMS 含有 PEI ($M_w \sim 25,000$).....	32
3-1-2pPMS 含有 PEI ($M_w \sim 750,000$).....	39
3-2 穿透式電子顯微鏡量測.....	46
3-3 熱重分析損失分析.....	47
3-4 FTIR 官能基分析.....	50
3-5 應用於表面增顯拉曼光譜量測.....	52
第四章、 結論	58
第五章、 參考文獻.....	59

圖表目錄

圖目錄

第一章

圖 1-1、入射光與散射光能量差示意圖。	5
圖 1-2、電磁場增顯效應機制。	8
圖 1-3、入射光與奈米粒子作用產生表面電漿共振現象示意圖。	8
圖 1-4、表面增顯拉曼電荷轉移機制，電躍遷至 LUMO 路徑。	11
圖 1-5、電子躍遷過程示意圖。	12
圖 1-6、兩奈米粒子間形成熱點之示意圖。	13
圖 1-7、MCM41 中孔性材料合成路徑。	14
圖 1-8、在不同酸鹼條件下，矽酸鹽與界面活性劑之間作用力。	16
圖 1-9、M41S 系列；(a) MCM-41，(b) MCM-48，(c) MCM-50。	17
圖 1-10、M41S 系列 X 光繞射圖譜；(a) MCM-41，(b) MCM-48，(c)MCM-50。	18
圖 1-11、界面活性劑堆積參數示意圖。	19
圖 1-12、中孔薄膜各種成長方式。	20

第二章

- 圖 2- 1、左圖為 as-MCM-41、右圖為 pMS 於氣液介面成長薄膜之取樣圖。25
- 圖 2- 2、Au@pPMS 複合薄膜於氣液介面合成之路徑示意圖。28
- 圖 2- 3、BL23A 小角度 X 光散射光束配置示意圖^{34,35}。30

第三章

- 圖 3- 1、(a)PEI ($M_w \sim 25kD$) pMS (b)Au@p_{25kD} PMS 的 SAXS 繞射圖。34
- 圖 3- 2、p_{25kD}MS 不同莫耳比的 2D SAXS 圖譜。34
- 圖 3- 3、PEI ($M_w \sim 25kD$) 不同莫耳比 Au@pPMS 的 SAXS 圖譜。36
- 圖 3- 4、p_{25kD}MS、Au@p_{25kD}PMS 薄膜成長不同溫度之 SAXS 圖譜。38
- 圖 3- 5、(a)PEI ($M_w \sim 750kD$) pMS (b)Au@p_{750kD}PMS 的 SAXS 繞射圖。40
- 圖 3- 6、p_{750kD}MS 不同莫耳比的 SAXS 圖譜。41
- 圖 3- 7、不同 PEI ($M_w \sim 750kD$)莫耳比 Au@pPMS 的 SAXS 圖譜。43

圖 3- 8、PEI($M_w \sim 750kD$)薄膜成長不同溫度之 SAXS 圖譜。	45
圖 3- 9、(a) PEI($M_w \sim 25kD$)薄膜之 TEM 影像，(b)圖(a)中線 段之對比強度圖譜。.....	46
圖 3- 10、as-MCM-41、pMS、Au@pPMS、以及 PEI($M_w \sim 25kD$) 之熱重損失質量分析圖譜。.....	49
圖 3- 11、PEI($M_w \sim 25kD$)、as-MCM-41、pMS 的 Raman 光譜 圖，雷射波長為 632.8 nm (a)掃描範圍 $400 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ (b) 掃描範圍 $2400 \sim 3800 \text{ cm}^{-1}$ 。.....	51
圖 3- 12、PEI 之 FTIR 圖譜 ³⁷ 與其結構式。.....	51
圖 3- 13、as-MCM-41、p _{750kD} MS、p _{25kD} MS 之 FTIR 圖譜。	51
圖 3- 14、4-NTP 拉曼訊號分子。.....	53
圖 3- 15、4-NTP 吸附在 p _{25kD} PMS 之拉曼光譜圖，雷射波長為 632.8 nm。.....	54
圖 3- 16、4-NTP 吸附在 Au@p _{25kD} PMS 之表面增顯拉曼光譜， 雷射波長為 632.8 nm。.....	55
圖 3- 17、(a) 1336 cm^{-1} (b) 1574 cm^{-1} 4-NTP 在 Au@p _{25kD} PMS 上之等溫吸附曲線。.....	57

表目錄

第一章

表 1-1、中孔結構與界面活性劑堆積參數對應表。.....19

第三章

表 3-1、p_{25kD}MS 不同莫耳比的小角度 X 光散射 q 值估算晶面
間距和晶粒大小表。.....35

表 3-2、不同 PEI (M_w ~25kD)莫耳比 Au@pPMS 的小角度 X
光散射 q 值估算晶面間距和晶粒大小表。.....36

表 3-3、p_{25kD}MS 薄膜不同溫度的小角度 X 光散射 q 值估算晶
面間距和晶粒大小表。.....39

表 3-4、p_{750kD}MS 不同莫耳比的小角度 X 光散射 q 值估算晶
面間距和晶粒大小表。.....41

表 3-5、不同 PEI (M_w ~750kD)莫耳比 Au@pPMS 的小角度 X
光散射 q 值估算晶面 間距和晶粒大小表。.....43

表 3-6、PEI(M_w ~750kD)薄膜不同溫度的小角度 X 光散射 q
值估算晶面間距和晶粒大小表。.....45

表 3-7、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。.....49

表 3-8、為擔載金奈米之 pPMS、PSS、EPSS，偵測極限、等

溫吸附常數、吉布斯能比較表。.....49



第一章、緒論

1-1 前言

自從 1960 年雷射發明之後，各種光學技術的應用越來越受科學家矚目，其中振動光譜(Vibrational spectroscopy)可以提供分子鍵結振動能階之資訊，因此被應用於化學¹、生物²、醫學³、材料⁴等多個科學領域。

拉曼散射為一非彈性散射，即散射光能量和入射光能量不同，此過程牽涉到分子的振動能階，可以藉由拉曼光譜鑑定分子。其優點為 5.6：

- (1) 簡化樣品準備
- (2) 不須添加多於反應劑
- (3) 不限制樣品狀態
- (4) 多成分分析
- (5) 即時監控
- (6) 可做定性定量分析

1974 年 Fleischmann⁷ 等發現了吡啶(Pyridine)分子吸附在粗糙的銀電極表面，會有很強的拉曼散射，即表面增強拉曼(Surface-enhance Raman scattering, SERS)。Fleischmann 等人認為是由於粗糙的銀電極表面積較大，吸附在表面的吡啶分子數增強而使訊號增強。

在 1977 年分別有兩個研究團隊對訊號增強提出了不同的機制，解釋拉曼訊號在金屬表面為何會增強訊號。Van Duyne⁸ 等人藉由實驗和理論計算發現，吸附在銀電極表面的吡啶分子由於表面電漿共振造成拉曼散射，其訊號的貢獻是溶液中吡啶分子的 10^6 倍，稱為電磁場增強效應(Electromagnetic enhancement)；Creighton⁹ 等人認為吡啶分子與銀電極間產生新的電荷轉移能階，進而使訊號增強約 10-100 倍，稱為化學增強效應(Chemical enhancement)。

SERS 近年來廣泛地被應用在各種領域，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，例如免疫檢測、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¹⁰⁻¹³，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，如何大量生產高再現性、高穩定度、高靈敏度且可重複使用的奈米結構基板，也是未來所追求的。

在拉曼光譜量測上，中孔二氧化矽材料做為基板，因中孔二氧化矽材料具有孔道，可以達到預濃縮效果，而當二氧化矽照射雷射光時具有良好的穩定性；在 SERS 中，擔載金奈米粒子於孔道中創造熱點，使拉曼訊號增強。

1-2 拉曼散射與表面增強拉曼散射原理

1-2-1 散射 (Scattering)

光與物質作用可能發生數種現象，其一為散射；散射好發生於曲率較大物體，由於介質引發光線偏離原本路徑所造成，其中雷利散射 (Rayleigh scattering) 又稱彈性散射，即為散射光無能量上損失，當物質尺度遠小於光波長，其入射光以頻率 ν_0 碰撞分子後，光以原頻率 ν_0 經彈性碰撞做非特定方向散射。於 1871 年雷利提出了雷利散射理論：

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

式中 $I(\lambda)_{\text{scattering}}$ 為散射光光強分布函數， $I(\lambda)_{\text{incident}}$ 為入射光光強分布函數， λ 為入射光波長，由上式得知雷利散射光強度與入射光波長成四次方反比。

1-2-2 拉曼散射發現 (Raman scattering)

拉曼散射¹⁴ 又稱拉曼效應，是一種非彈性散射，光通過介質時，入射光與分子振動互相作用引起光波頻率改變的散射現象，1923 年 A.G.S Smekal 從理論預言了頻率改變的散射。而 1928 年，物理學家 C.V. Raman 於氣體及液體中發現散射光頻率改變現象，此散射光皆都有類似的弱螢光性質，並藉由偏振性證實了此波長變化並非螢光效應

所造成。而後拉曼使用了單色光作為光源，並透過分光鏡觀察散射光，每條入射線皆有對應的散射線，一般情況下，散射線之頻率較入射線要低，偶爾得到散射線頻率要比入射線高，但強度略弱。並稱此現象為拉曼效應¹⁵，而拉曼也因此發現獲得了 1930 年的諾貝爾物理獎。

拉曼光譜(Raman Spectroscopy)的技術與紅外線光譜(Infrared Spectroscopy)有互補性，並有優秀的偵測分子結構特性，但因訊號微弱易受螢光干擾影響，且無良好的光源及偵測器，故無法普及於各研究領域，直到 1960 年高功率單色雷射的發明、1986 年電荷耦合裝置(Charge-coupled Decice)以及電腦演算的進步，才將這份技術普及至各領域，成為化學分析的重要工具。

$$I_R = I_0 \sigma_j D d_z \quad (1-2)$$

I_R ：拉曼強度

I_0 ：雷射強度

σ_j ：散射截面

D ：單位體積分子散射光強度

d_z ：雷射與樣品之距離

1-2-3 拉曼散射類型 (Scattering type)

拉曼散射有兩種情況，其一為散射光頻率較入射光頻率低，或散射光頻率較入射光頻率高，前者稱之史托克斯散射(Stokes scattering)後者為反史托克斯散射(Anti-stokes scattering)，如圖 1-1，若當入射光與散射光的能量差牽涉分子振動、轉動能階時，又稱非彈性散射。

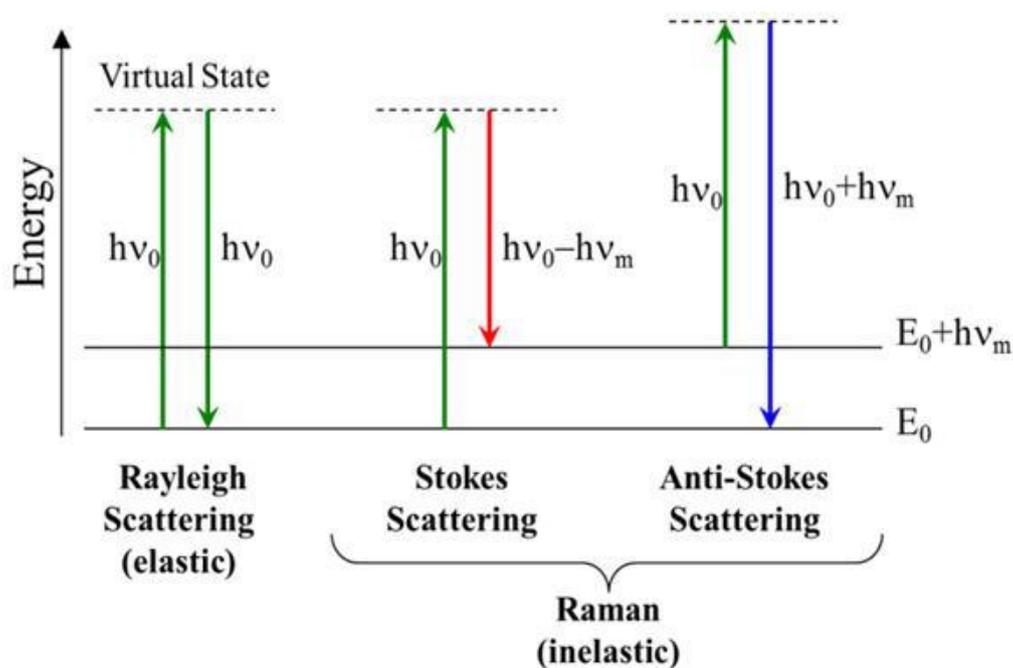


圖 1-1、入射光與散射光能量差示意圖。

1-2-4 表面增顯拉曼(Surface Enhanced Raman Scattering)

表面增顯拉曼於 1974 年由 Fleischman 工作團隊發現，在粗糙銀電極表面上吸附的吡啶(pyrimidine)具有很強的拉曼訊號，Fleischman 認為拉曼訊號增強是因粗糙的表面所提供表面積增加所

造成，但 Jeanmaire¹⁶、Van、Moskovits、Creighton 等人提出了分子與金屬表面電場增強機制解釋此效應。並於 1980 年後，經實驗發現，分子吸附在奈米級(10-100 nm)粗糙金屬(Ag、Ag、Cu)結構表面上，才可有效引發表面增顯拉曼現象。此效應亦可分為電磁場增顯效應及，學增顯效應兩部分做探討。

1-2-5 電磁場增顯效應 (Electromagnetic enhancement effect)

表面增顯拉曼散射強度可用下列 1-3 公式¹⁷表示：

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

式中 N' 為分子吸附數目， $I(\nu_L)$ 為雷射光強度， $\sigma_{\text{ads}}^{\text{R}}$ 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圖 1-2，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 E_M ， E_M 為入射光電場 E 與金屬球與金屬球誘發之電場 E_{SP} 的累加：

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

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

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

電場增強因子 $A(v)$ 為入射電場 E 和的 E_M 比值：

$$A(v) = \frac{E_M}{E} = \frac{E \left(1 + \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \frac{r^3}{(r+d)^3} \right)}{E} = \left[1 + \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \left(\frac{r}{r+d} \right)^3 \right] \quad (1-6)$$

$$\cong \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \left(\frac{r^3}{(r+d)^3} \right), \text{ when } \varepsilon = -2\varepsilon_m \quad (1-7)$$

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

當同時考慮激發光電場增強因子 $A(v_L)$ 和散射光電場增強因子 $A(v_S)$ ，則史托克訊號強度 $G(v_S)$ 的增強因子為：

$$G(v_S) = |A(v_L)|^2 \cdot |A(v_S)|^2 \cong \left| \frac{\varepsilon(v_L) - \varepsilon_m}{\varepsilon(v_L) + 2\varepsilon_m} \right|^2 \left| \frac{\varepsilon(v_S) - \varepsilon_m}{\varepsilon(v_S) - \varepsilon_m} \right|^2 \left(\frac{r}{r+d} \right)^{12} \quad (1-8)$$

$$G(v_S) \cong |E|^4 \left(\frac{r}{r+d} \right)^{12}, \text{ when } \varepsilon(v_L) = \varepsilon(v_S) \quad (1-9)$$

由上式得知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外並

與距離的十二次方成反比。

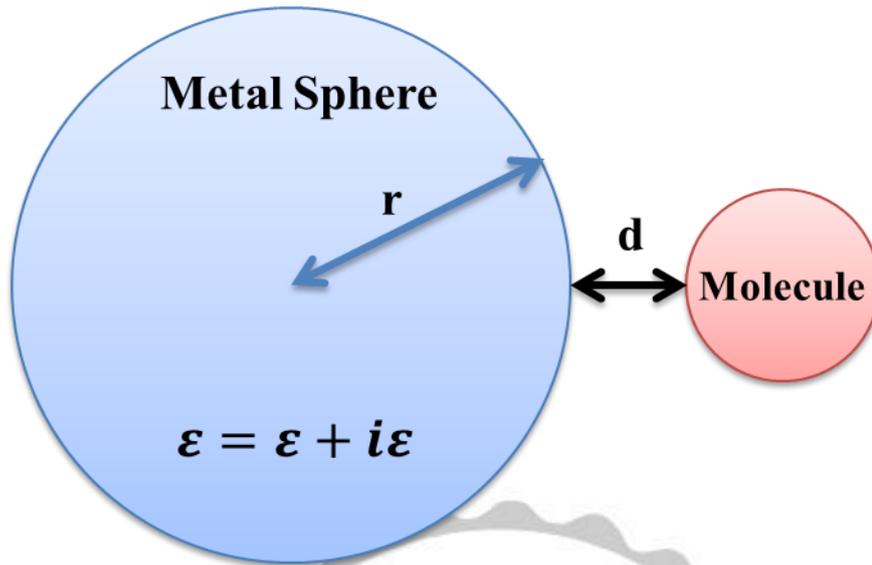


圖 1-2、電磁場增顯效應機制。

1-2-6 表面電漿共振 (surface plasmaon resonance)

當電磁波通過金屬奈米粒子，粒子上電子受入射電磁波交流電場的驅動產生震盪。當電磁波波長接近金屬奈米粒子表面電漿共振 (λ_{sp}) 時，因局部表面電漿共振現象於 λ_{sp} 有相當大的光吸收，金屬奈米粒子吸收相應 λ_{sp} 光後產生一短暫的極化現象，進而在金屬奈米粒子表面產生一強大局部電場，圖 1-3¹⁸。

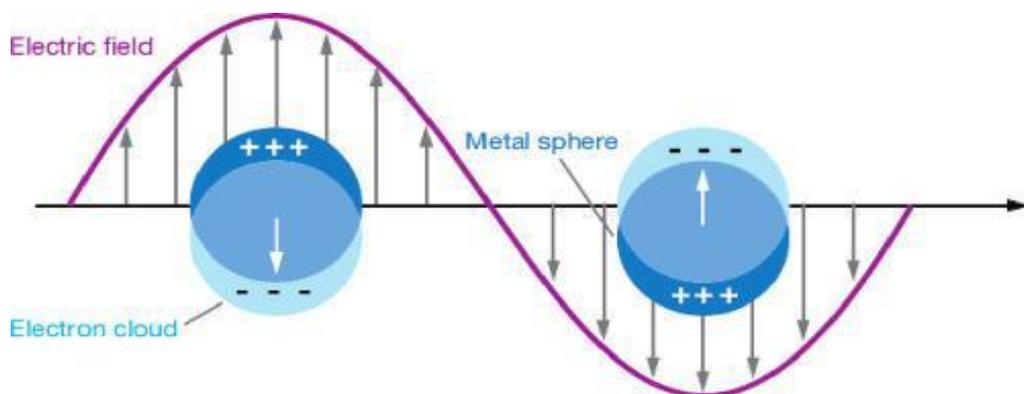


圖 1-3、入射光與奈米粒子作用產生表面電漿共振現象示意圖。

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 偶極極化率：

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

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

其中 ε_0 為真空電係數， 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 為奈米粒子體積， κ 為粒子形狀幾何因子，粒子為球型時 $\kappa = 2$ 。

由式(2-11)得知，當 $\varepsilon + \kappa \varepsilon_m = 0$ ，且其虛部極小可忽略，外加電場造成的偶極化率最大，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：

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

則表面店將共振波長 λ_{sp} 為：

$$\lambda_{sp} = 2\pi c \sqrt{\frac{\epsilon_0 m (\epsilon_{\infty} + \kappa \epsilon_m)}{Ne^2}} \quad (1-15)$$

由上式得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 以及金屬本身特性皆有相關。

1-2-7 化學增顯效應 (chemical enhancement effect)

理論上，電磁場增顯效應，應不會選擇性增強拉曼分子訊號，但經由實驗發現在相同條件下，偵測 CO 及 N₂，發現兩分子極化率相似但增強幅度卻高達 100 倍之差，證實表面增顯效應除電磁場增顯效應之外，應有其他增顯效應所貢獻。

化學增顯效應¹⁹ 為分子吸附在金屬表面，造成分子極化率改變，此極化率改變將可能增強或減弱拉曼散射訊號；當吸附物與金屬形成鍵結其激發態將更接近共振條件，且產生電荷轉移(charge-transfer)時，拉曼共振訊號引此更符合共振條件而導致訊號增強。化學增顯並不局限於與金屬形成鍵結之分子，但滿足電荷轉移仍需依靠鍵結形成，一般而言化學增顯與電磁場增顯為協同作用，無法單獨作用。

電荷轉移機制²⁰ 牽涉到四個步驟²¹：

1. 入射光子激發奈米金屬粒子電子成為熱電子(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. 熱電子造成分子的振動模式改變後，電子從分子的 LUMO 躍遷會到金屬軌域。
4. 電子由激發態回到基態並放出拉曼散射。

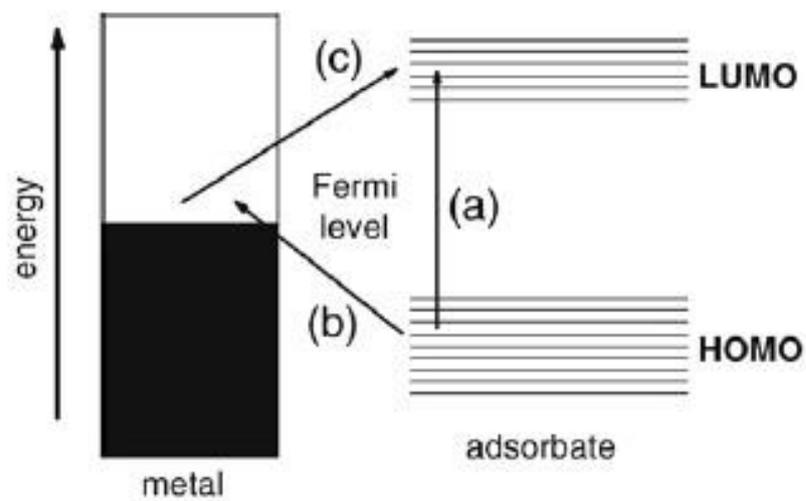


圖 1-4、表面增顯拉曼電荷轉移機制，電躍遷至 LUMO 路徑。

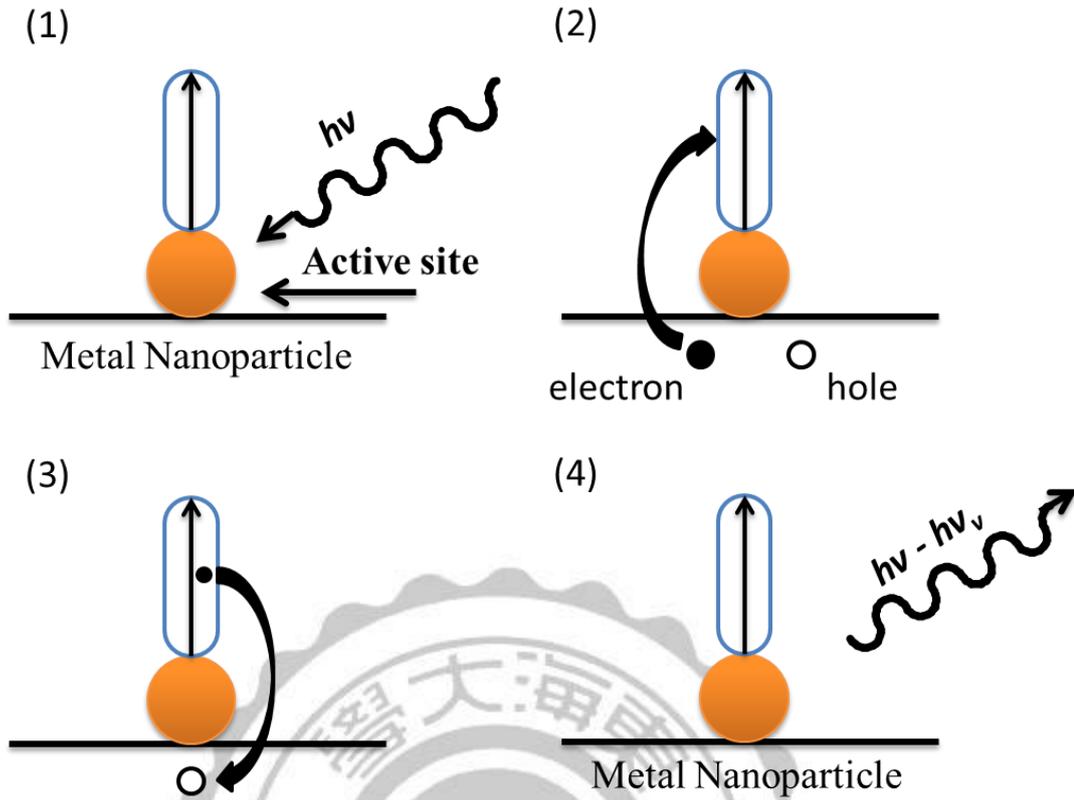


圖 1-5、電子躍遷過程示意圖。

1-2-8 熱點效應 (Hot spot)

當兩奈米金屬球距離十分接近時，該奈米金屬粒子受到入射光激發，兩奈米金屬粒子間將產生非常巨大的局部電場，此局部電場所涵蓋範圍稱為熱點(Hot spot)，其間距僅數奈米，但隨間距拉長此效應增強效應亦呈現指數性下降，如圖 1-6；相同尺寸之奈米粒子之熱點增強效應與金屬球距離有甚大的依賴關係。

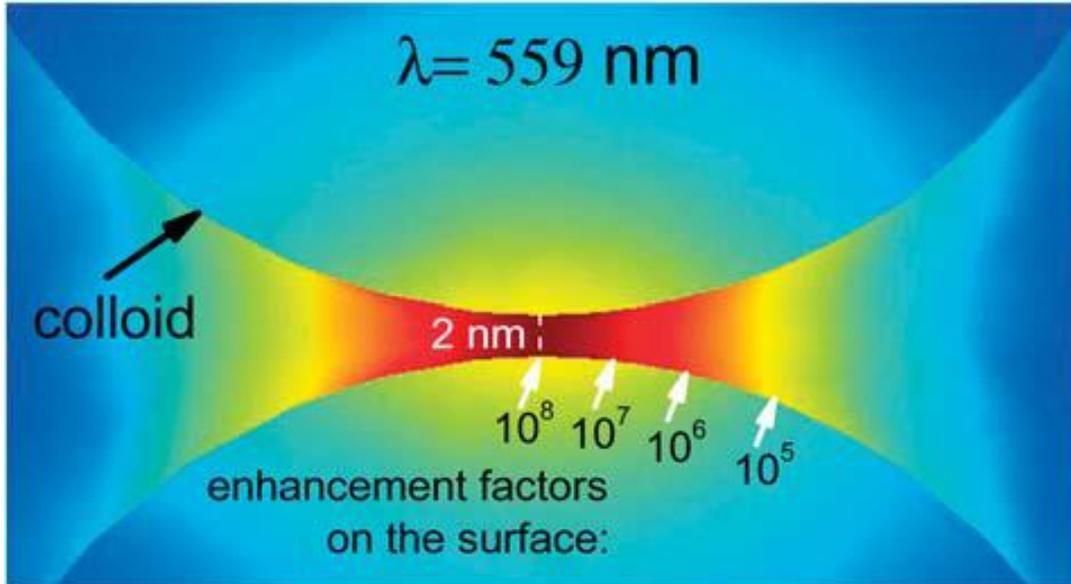


圖 1-6、兩奈米粒子間形成熱點之示意圖。

1-3 中孔性二氧化矽材料 (Mesoporous silica material)

中孔二氧化矽材料 M41S²²⁻²⁴，是由 Mobile 公司於 1992 年所發表，其合成方法為利用界面活性劑形成微胞作為模板，矽源水解於縮合過程中，自組裝行成高有序性之二氧化矽結構，如圖 1-7²⁵；此孔性材料具有高有序性結構、高比表面積、高孔隙體積以及高熱穩定性，因而引發各界關注。根據 IUPAC 定義，孔徑大於 50nm 為巨孔 (macroporous) 材料，孔徑小於 2nm 為微孔 (microporous) 材料，而孔徑介於兩者之間 (2-50nm) 稱之為中孔 (mesoporous) 材料。

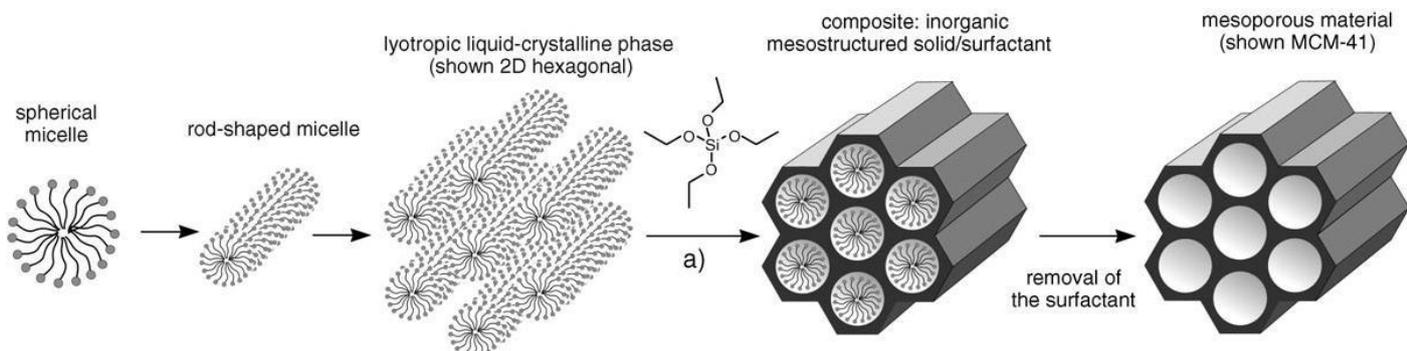


圖 1-7、MCM41 中孔性材料合成路徑。

1-3-1 中孔二氧化矽材料自組裝作用力 (Mesoporous silica Self-assembly)

中孔二氧化矽材料有序結構形成過程中，其引導模板為界面活性劑，矽酸鹽經水解縮合作用後形成一具機械性質之堅固骨架；不同之界面活性劑帶有不同電性，矽酸鹽亦隨不同酸鹼度帶有不同電荷，故兩者間自組裝形成作用力共分六大類²⁶，如：

- 一、 S^+I^- ：鹼性條件下，二氧化矽的矽醇基帶負電荷，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間以靜電作用力作用；如圖 1-8(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 1-8(b)。
- 三、 $S^-M^+I^-$ ：鹼性條件下，二氧化矽的矽醇基帶負電荷，若使用陰離子界面 $S^+X^-I^+$ ：二氧化矽的矽醇基帶，若使用陽離子型界面活性劑進行自組裝，則需使用陰離子作為架橋，產生正負電靜電吸引力；如圖 1-8 (b)。活性劑進行自組裝，則需使用陽離子作為架橋，產生負正的靜電吸引力；圖 1-8 (c)。

- 四、 $S^{-}I^{+}$ ：酸性條件下，二氧化矽的矽醇基帶正電荷，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 1-8 (d)。
- 五、 $S^{0}I^{0}$ ：若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 1-8 (e)
- 六、 $S^{0}(XI)^{0}$ ：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 1-8 (f)



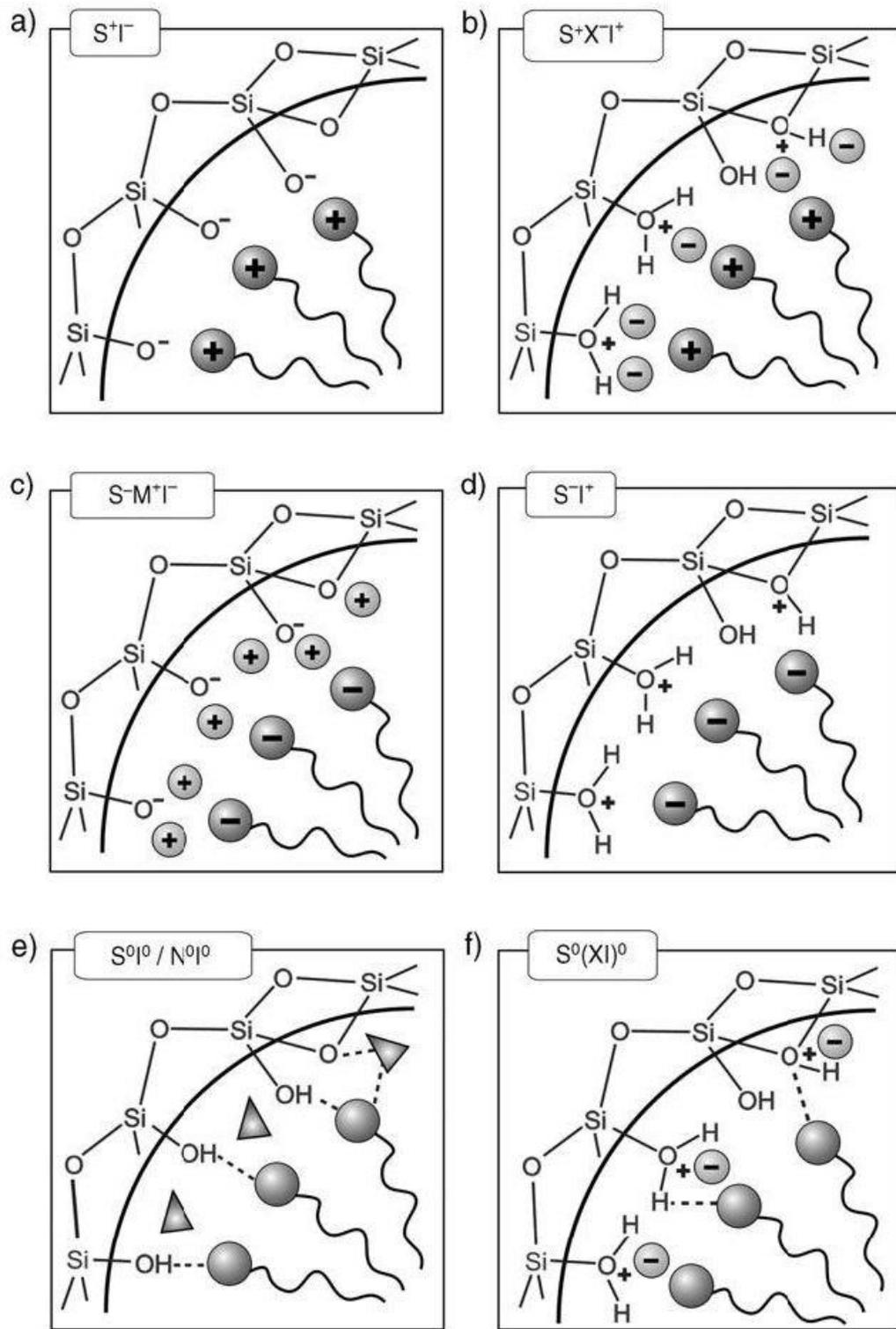


圖 1-8、在不同酸鹼條件下，矽酸鹽與界面活性劑之間作用力。

1-3-2 界面活性劑表面堆積參數 (Surfactant packing parameter)

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 $Ia3d$ 的立方堆積結構(cubic)，空間群 $p2$ 的層狀結構(lamellar)，如圖 1-9²⁷；圖 1-10²⁸ 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。

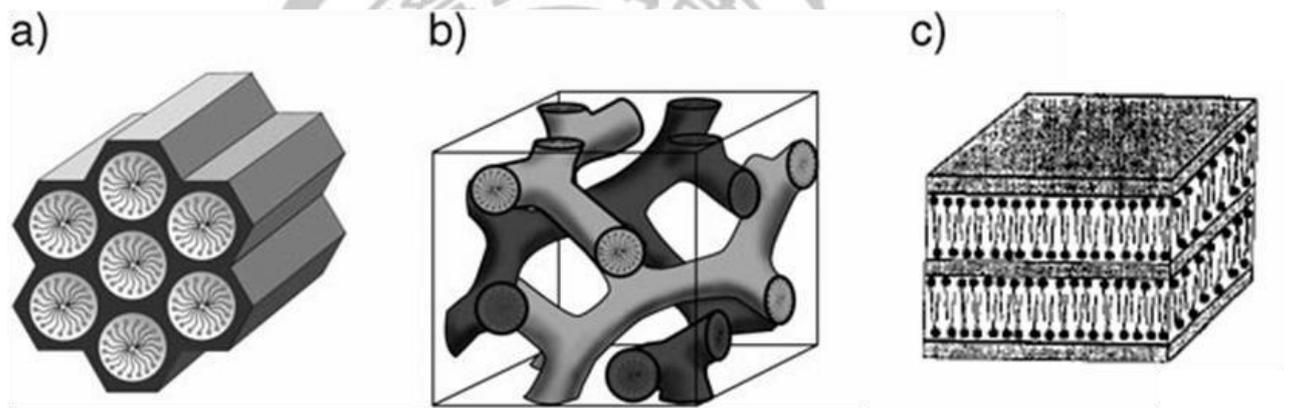


圖 1-9、M41S 系列；(a) MCM-41，(b) MCM-48，(c) MCM-50。

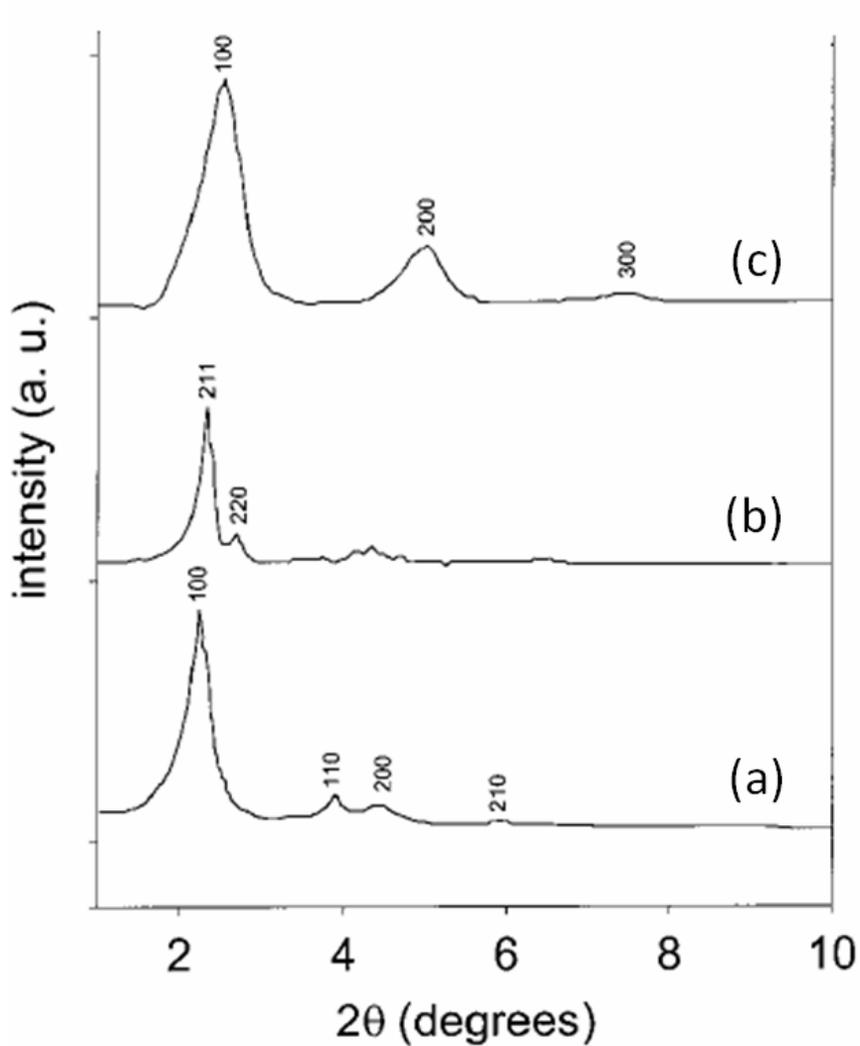


圖 1-10、M41S 系列 X 光繞射圖譜；(a) MCM-41，(b) MCM-48，
(c)MCM-50。

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²⁹ (Surfactant packing parameter)做說明，其值通常以 g 表示，其可表示為 $g = V/(a_0 \times l)$ ； a_0 為親水頭基維包提供有效表面基， V 則代表疏水基佔有體積， l 為疏水基之動態鍊長(kinetic length)，如圖 1-11：

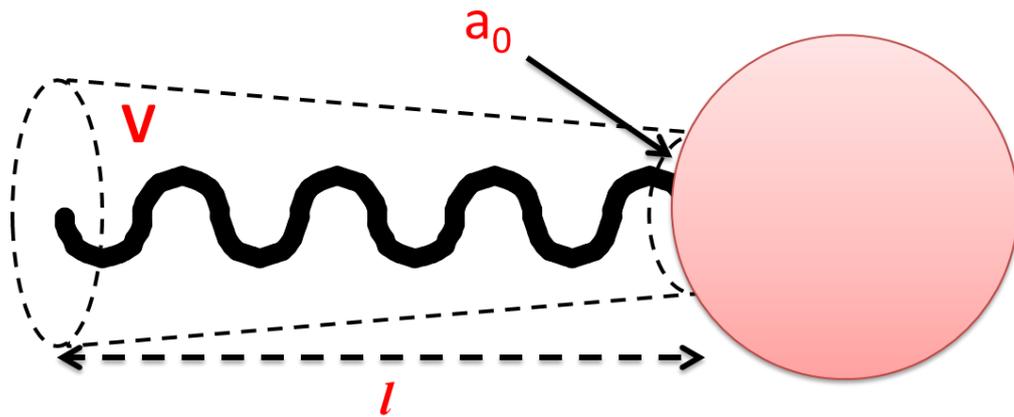


圖 1-11、界面活性劑堆積參數示意圖。

根據 g 值範圍不同，會生成不同結構的中孔型材料， $g < \frac{1}{3}$ 為粒方晶型與三維六角晶型、 $\frac{1}{3} < g < \frac{1}{2}$ 、 $\frac{1}{2} < g < \frac{2}{3}$ 為雙連續立方晶型， $g = 1$ 則為層狀結構。不同的界面活性劑一有不同 g 值，不同合成條件(溫度、濃度、pH 值等)也是影響結構因素之一，因此合成不同結構中孔材料，會使用不同模板與合成條件達成所需的中孔材料結構。其對應關係如表 1-1³⁰ 所示：

表 1-1、中孔結構與界面活性劑堆積參數對應表。

$g = V/a_0l \rightarrow$				
$< 1/3$	$1/3 < 1/2$	$1/2 < 2/3$	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-3-1} ($n = 12-18$)	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)	
SBA-1 (cubic $Pm\bar{3}n$)	SBA-2 (3D hexagonal $P6_3/mmc$)	SBA-3 (2D hexagonal $p6mmc$)	SBA-4 (lamellar structure)	
		Basic Synthesis MCM-48 (cubic $la\bar{3}d$)		
		Acidic Synthesis		

1-3-3 中孔薄膜生長方式 (Mesoporous silica grow way)

中孔薄膜具高度有序性及方向性，十分有應用的潛力。此類薄膜生長方式可分為支撐物成長與無支撐物成長二類型，圖 1-12³¹ 為中孔薄膜材料於基板表面及兩相介面成長示意圖。

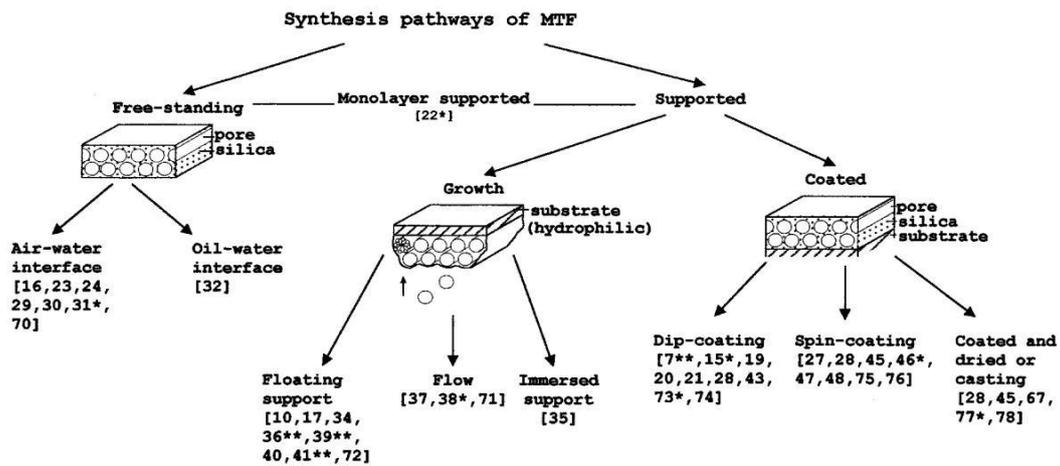


圖 1-12、中孔薄膜各種成長方式。

兩成長路徑相異比較如下：

一、 支撐物成長：

將含界面活性劑為模板的溶膠塗佈於基材上，運用旋轉及浸泡塗佈技術，使微胞以有序排列方式堆積於支撐物上，當溶劑完全揮發時，誘發模板及無機反應兀自組裝成中孔材料。

二、 無支撐物成長：

薄膜可於氣-液介面或極性相異之液-液界面成長。在氣液介面中，溶液中無機物及界面活性劑微胞形成較大液體狀顆粒，隨著粒子遷移到界面即生成薄膜；無支撐物成長乃經自發性之有序結構堆積，與支撐物成長相較下，其效率較高，成膜速度亦較快速。

1-4朗繆爾等溫吸附 (Langmuir Isothermal adsorption)

Langmuir 等溫吸附為應用較廣之吸附模型，其基本假設如下：

1. 固體表面具有分布均勻的活性位(Active site)，每一個活性位置僅能吸附一個分子。
2. 各吸附位對吸附物之親和力均相同。
3. 固體表面吸附之最大容量為單層吸附。
4. 吸附能不受其它被吸附物或吸附位置影響。

5. 以吸附分子之活性位置將不會影響鄰近活性位置之吸附行為。

根據 Langmuir 的理論，吸附行為為動態平衡，當吸附速率等同脫附速率時，吸附行為達平衡。所以依據上述假設之洞力學原理，可推出 Langmuir 等溫吸附方程式³²：

$$\theta = \frac{\alpha c}{1 + \alpha c} \quad (1-16)$$

θ ：表面覆蓋率

α ：Langmuir 吸附常數

c ：吸附分子濃度

1-5 研究動機及目的

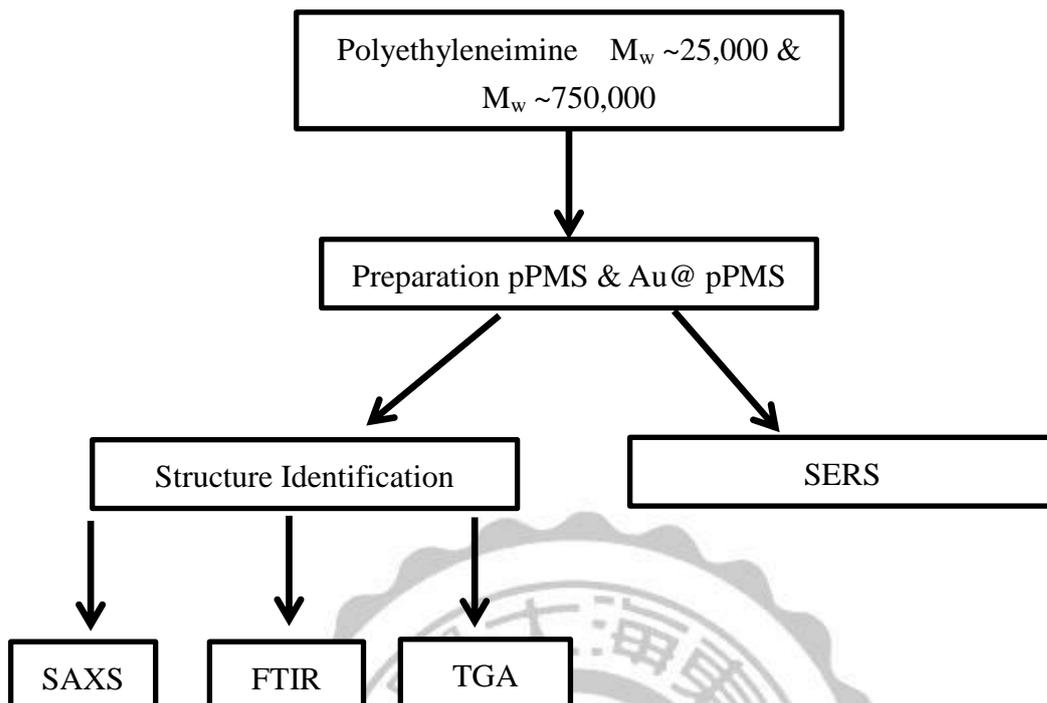
參考 Tahereh Mokhtari³³ 實驗方法，此作者探討高分子聚乙炔亞胺 (Poly(ethyleneimine) solution) 加入界面活性劑系統中，並改變氣相控制界面薄膜形成；聚乙炔亞胺含有 N-H 官能基，因此本實驗將聚乙炔亞胺加入氣液介面成長二氧化矽薄膜合成中，探討加入此聚合物對結構是否有影響，找出可讓外觀結構韌性較佳的實驗條件(莫耳比、溫度)；並擔載金奈米粒子於孔道中，作為表面增顯拉曼的基材，量測拉曼訊號分子 4-Nitrothiophenol，探討加入聚乙炔亞胺之 N-H 官能基在表面增顯拉曼上是否有影響。

第二章、 實驗方法與儀器

2-1 實驗藥品

1. 十六烷甲基溴化銨 (Cetyltrimthyloctadecylammonium bromide) :
 $C_{21}H_{46}NBr$, 99% , Aldrich 。
2. 聚乙烯亞銨 (Polyethyleneimine, PEI) : $(C_2H_5N)_n$, Mw ~25,000 ,
50% , Sigma 。
3. 聚乙烯亞銨 (Poly(ethyleneimine) solution) : $(C_2H_5N)_n$,
Mw ~750,000 , 50% , Sigma 。
4. 矽酸四乙酯 (Tetraethylsilicate) : $C_8H_{20}O_4Si$, 98% , Acros 。
5. 磷鎢酸 (Phosphotungstic acid) : $H_3(PW_{12}O_{40}) \cdot xH_2O$, 99% ,
Merck 。
6. 四氯金酸三水合物 (Hydrogen tetrachloroaurate (III) trihydrate) :
 $HAuCl_4$, 99.99% , Alfa Aesar 。
7. 去離子水 (Deionized water) : H_2O , $18.2M\Omega \cdot cm$ 。
8. 鹽酸 (Hydrochloric acid) : HCl , 37% , ECHO 。
9. 乙醇 (Ethanol) : C_2H_5OH , 99.5% , ECHO 。
10. 對-硝基苯硫酚(4-Nitrothiophenol) : $C_6H_5NO_2S$, $\geq 98\%$, MAT 。

2-2 實驗流程



本實驗分為兩大部分，其一為結構鑑定部分，以鑑定結構於製備過程前後樣品性質、變化與否，找出外觀結構韌性較佳的實驗條件(溫度、莫耳比)，以小角度 X 光散射鑑定二氧化矽之晶面間距，再以穿透式電子顯微鏡圖像佐證之。再使用傅立葉紅外光譜鑑定官能基，另外以熱重分析儀測得其樣品之重量百分比。第二部分找出最佳的實驗條件之後，並以此實驗條件做表面增顯拉曼之應用。

2-3 實驗步驟及樣品製備

本實驗使用兩個不同分子量的 PEI 為 25kD 和 750kD，各別加入製備高密度奈米金粒子介孔性材料中，於氣液介面中成長，並且改變不同濃度和溫度，從中找出介孔性材料韌性最佳的分子量、濃度、溫度，圖 2-1 左圖為 as-MCM-41 薄膜圖，可以看到薄膜韌性不足，在

2.5 公分寬的載玻片上，下緣無任何支撐薄膜，右圖為 Polyethylenimine mesostructured silica (pMS) 薄膜圖，可以看到 2.5 公分寬的載玻片，下緣有撐起一塊薄膜。先前實驗室所做於氣液介面成長介孔性薄膜材料在 8 cm 培養皿中，撈起此複合材料所需時間約為 5 分鐘，而在此實驗 pMS 薄膜中，於氣液介面撈此 pMS 薄膜所需時間約為 1 分鐘，縮短了在取樣上所需的時間。並利用最佳韌性的條件，搭載高密度奈米金粒子應用於增強表面增顯拉曼。

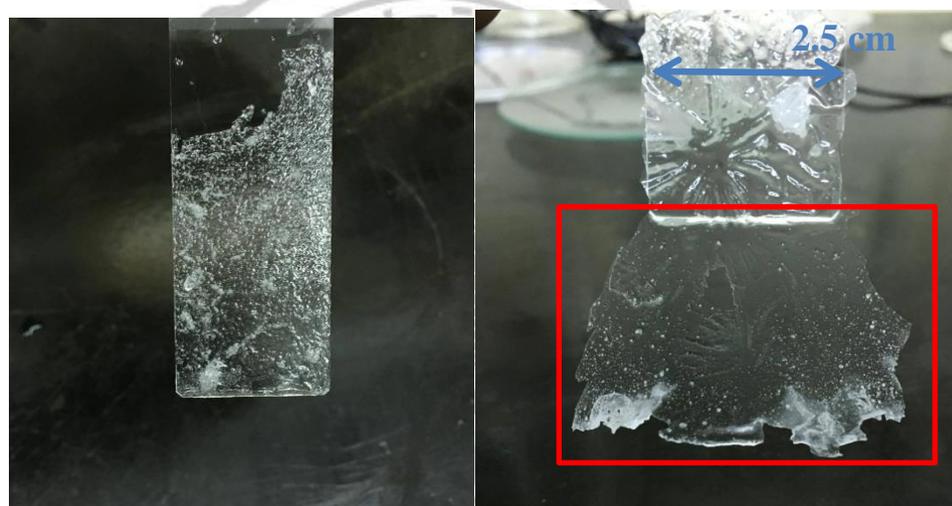


圖 2-1、左圖為 as-MCM-41、右圖為 pMS 於氣液介面成長薄膜之取樣圖。

2-3-1 中孔型二氧化矽薄膜製備

分為兩部分，其第一部分合成條件參考 J. L. Ruggles，首先配置母液，取 $C_{16}TAB$ 、 $PEI(M_w \sim 25kD)$ 、去離子水與鹽酸於不同溫度(35、45、55°C)下攪拌二小時，直至 $C_{16}TAB$ 、 $PEI(M_w \sim 25kD)$ 完全溶解後，

於劇烈攪拌下將 TEOS 加入其中持續數分鐘，將溶液倒入培養品中，於不同溫度(35、45、55°C)下熟成 24 小時，即可得氣液界面二氧化矽薄膜。

使用藥品莫爾比為：

$$\text{H}_2\text{O} : \text{C}_{16}\text{TAB} : \text{HCl} : \text{TEOS} : \text{PEI} = 100 : 8.5 \times 10^{-2} : 1.8 : 2.7 \times 10^{-1} :$$

X。

$$X = 4.0 \times 10^{-3}、3.2 \times 10^{-3}、2.2 \times 10^{-3}、1.1 \times 10^{-3}、5.6 \times 10^{-4}、2.8 \times 10^{-4}。$$

第二部分取 C_{16}TAB 、 PEI ($M_w \sim 750\text{kD}$)、去離子水與鹽酸於不同溫度(35、55、75°C)下攪拌二小時，直至 C_{16}TAB 、 PEI ($M_w \sim 750\text{kD}$)完全溶解後，於劇烈攪拌下將 TEOS 加入其中持續數分鐘，將溶液倒入培養品中，於不同溫度(35、55、75°C)下熟成 24、24、12 小時，即可得氣液界面二氧化矽薄膜。

在 PEI 使用藥品莫爾比為：

$$\text{H}_2\text{O} : \text{C}_{16}\text{TAB} : \text{HCl} : \text{TEOS} : \text{PEI} = 100 : 8.5 \times 10^{-2} : 1.8 : 2.7 \times 10^{-1} :$$

Y

$$Y = 1.2 \times 10^{-4}、7.2 \times 10^{-5}、1.9 \times 10^{-5}。$$

2-3-2 含多氧金屬酸化合物混合薄膜製備

多氧金屬酸化合物混合薄膜(PTA embedded mesostructure silica film)，於二氧化矽薄膜製備過程中，額外加入少量的 PTA 將之嵌入

於二氧化矽結構中。同 2-3-1 中孔型二氧化矽薄膜製備母液流程，於 C₁₆TAB 和 PEI 完全溶解後，加入 PTA 水溶液於不同溫度下攪拌 10 分鐘，再加入 TEOS 劇烈攪拌 5 分鐘後，將溶液倒入培養皿中於不同溫度下熟成 24 小時，即得氣液界面之 pPMS 薄膜。

在 PEI(M_w ~25kD)使用藥品莫爾比為：

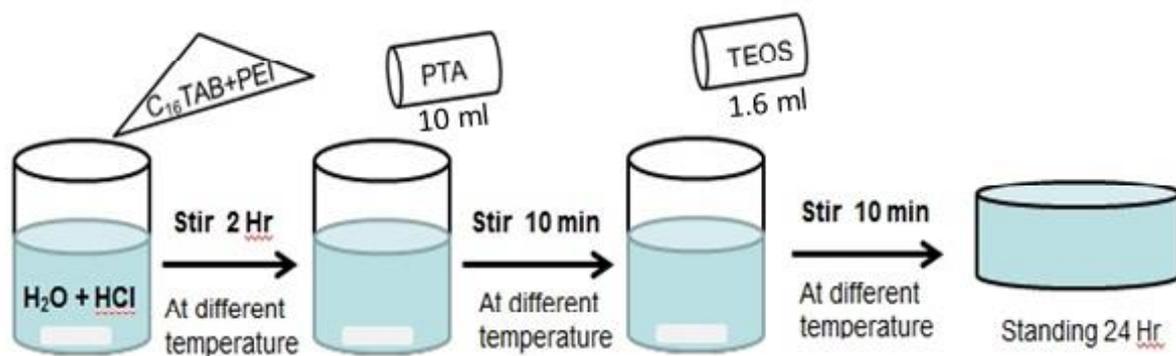
H₂O : C₁₆TAB : HCl : TEOS : PEI : PTA = 100 : 8.5×10⁻² : 1.8 : 2.7×10⁻¹ : X : 1.2×10⁻⁴。

X = 4.0×10⁻³、3.2×10⁻³、2.2×10⁻³、1.1×10⁻³、5.6×10⁻⁴、2.8×10⁻⁴。

在 PEI(M_w ~750,000)使用藥品莫爾比為：

H₂O : C₁₆TAB : HCl : TEOS : PEI : PTA = 100 : 8.5×10⁻² : 1.8 : 2.7×10⁻¹ : Y : 1.2

Y = 1.2×10⁻⁴、7.2×10⁻⁵、1.9×10⁻⁵。



2-3-3 製備奈米金屬混合薄膜

將上述混合薄膜薄膜熟成 24 小時，移出制室溫，將四氯金酸

水溶液以針筒注射至薄膜下方，靜置 7 小時等待金屬離子完全擴散後，使用高壓 Xe 燈以原位照光還原直至薄膜呈現半透明狀態，重複六次此步驟後將透明薄膜撈出。

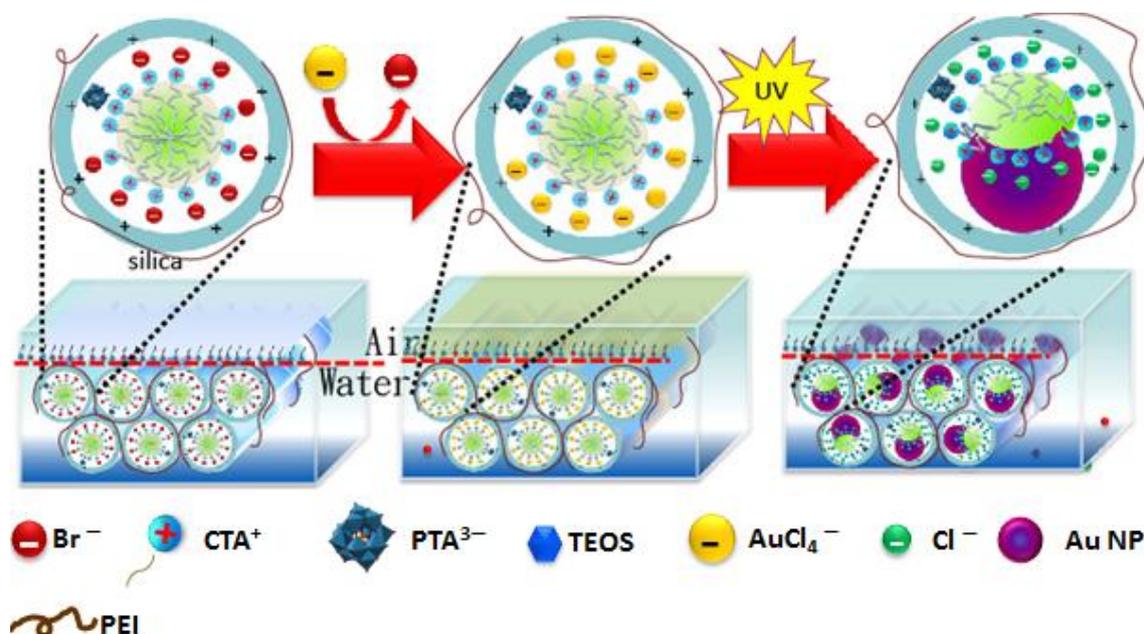


圖 2- 2、Au@pPMS 複合薄膜於氣液介面合成之路徑示意圖。

2-4 儀器及原理

2-4-1 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，原子序較大之惡質內涵電子數較高，因此對 X 光之散射能力相對較強，並透過電子分佈進一步分析物質結構，亦可研究物質的奈米級結構。

本實驗使用國家同步輻射加速器光源，同步輻射光源有以下優

點：

- 一、 波段強度較傳統 X 光機光源要強上百萬倍；可有效縮短實驗耗費所需時間；且因光源穩定性佳，物質內部結構可更清楚的觀察到期現象。
- 二、 能量強度可調，波段連續，其掃廟範圍可於紅外光、可見光、紫外光以及 X 光等波段。
- 三、 光束截面積小、具有優秀的準直性，對於小面積樣品亦可量測。
- 四、 具時間脈波性與高度偏振性，對於探討表面幾何結構的研究有著極大的解析程度。

使用國家同步輻射研究中心 (National Synchrotron Radiation Research Center ; NSRRC) 小角度 X 光散射(BL23A)實驗站。

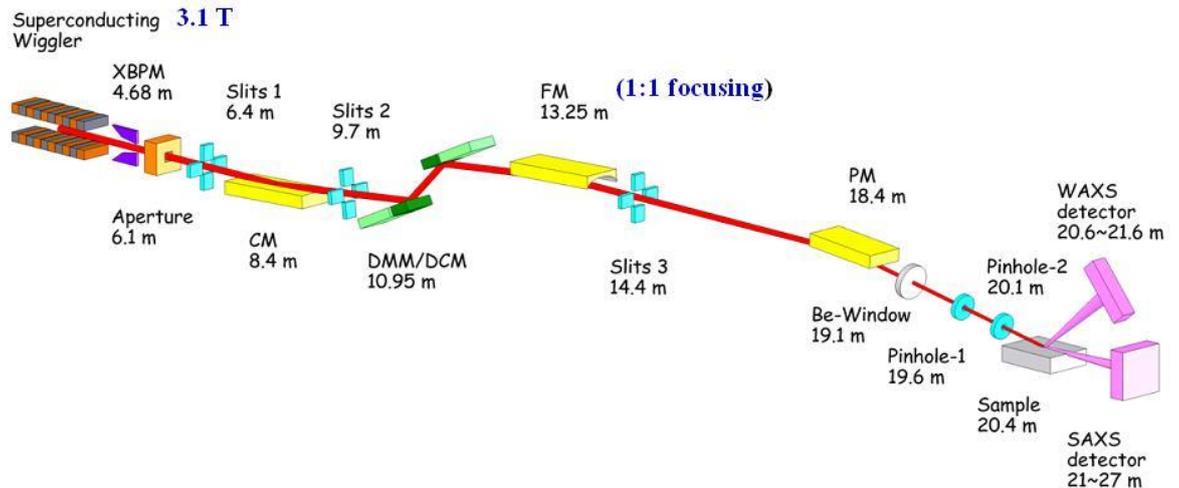


圖 2-3、BL23A 小角度 X 光散射光束配置示意圖^{34,35}。

2-4-2 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。

2-4-3 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，裂解或氧化等，樣品重量損失也隨之變化，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，樣品載盤為陶瓷材質，其耐熱溫度可達攝氏 1500 度。

2-4-4 傅立葉紅外光譜

傅立葉紅外光譜(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)是分子中的各種不同鍵結結構產生分子間振動。轉動模式時，吸收了適當的紅外光能量而得到的光譜，由於紅外線光譜能提供分子結構特性的資料，除了光學異構物外，有機化合物的光譜幾乎沒有完全一樣的。因此藉助紅外線光譜的研究，我們可以了解分子的結構，振動鍵或轉動鍵的性質，同時也可以鑑定材料的官能基。本實驗所使用 FTIR 儀器為 Spectrum 100。

2-4-5 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，若散射光能量等於入射光能量，則為彈

性散射，又稱雷利散射；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；反斯托克斯散射，虛態電子能階較初始能階低時，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，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。本實驗所用之拉曼光譜儀器為 iHR 550。

第三章、 結果與討論

3-1 小角度 X 光散射對介觀結構之探討

3-1-1 pPMS 含有 PEI ($M_w \sim 25,000$)

3-1-1-1 不同莫耳比

圖 3-1 為 PEI($M_w \sim 25\text{kD}$)pPMS 在 Si wafer 上，所測量的 SAXS 繞射圖譜，圖(a)為實驗製備的 pPMS 薄膜，可以觀測到典型的二維六角晶型(2D hexagonal)繞射峰，分別為(01)、(02)、(10)、(11)、(20)、(21)之晶面繞射，說明了加入 PEI($M_w \sim 25\text{kD}$)後，其二維六角晶型結構沒有受到破壞。圖(b)為金奈米粒子導入 pPMS 後，可以觀測到(01)、(02)、(10)、(11)、(20)、(21)之晶面繞射，說明了金奈米粒子導入 pPMS

後其結構維持住。

圖 3-2 為 PEI(Mw ~25kD) pMS 在 Si wafer 上，所測量不同莫耳比的 2D SAXS 圖譜，在莫耳比為 4.0×10^{-3} 的時候，其(10)、(11)、(20)晶面之繞射峰 q 值分別為 0.146、0.253、0.292 \AA^{-1} ，其(10)、(11)與(20)晶面間距比值為 1 : 1.732 : 2，屬於典型二維六角晶型結構，在其它的莫耳比中，也有(10)、(11)與(20)訊號封存在；由此表明，證實加入了 PEI(Mw ~25kD)到薄膜中其結構同樣維持二維六角晶型結構。從表 3-1 中，其(10) 晶面之繞射峰 q 值隨著莫耳比的增加其 q 值 $0.146 \pm 0.2 \text{\AA}^{-1}$ ，並從 q 值計算晶面間距平均為 4.3 nm，由 q 值證實 PEI (Mw ~25kD)無進入孔道，而是在孔道外面，使其結構有韌性，與 Tahereh Mokhtari²⁰ 所做的出的結果一致，將 2D SAXS 圖譜轉換成 X 光繞射(X-Ray diffractometer, XRD)圖譜形式，並分析其(10)繞射峰之半高寬和 θ ，運用 Debye-Scherrer equation，可計算其晶粒大小：

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

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。利用公式 3-1 計算，得知其最佳實驗莫耳比為 3.2×10^{-3} ，因為在此莫耳比的時候晶粒大小最大 621.5 nm；因此改變莫耳比不影響其結構，且結構穩定，其晶粒大小平均為 458.4 nm。

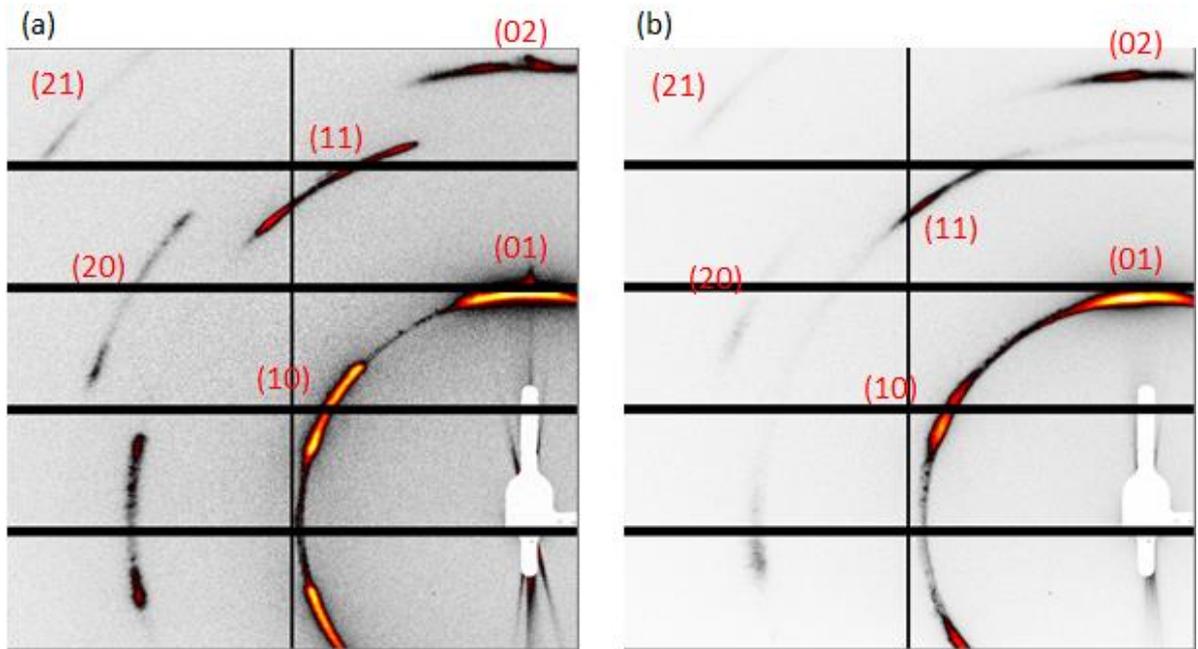


圖 3- 1、(a)PEI ($M_w \sim 25\text{kD}$) pMS (b)Au@p_{25kD} PMS 的 SAXS 繞射圖。

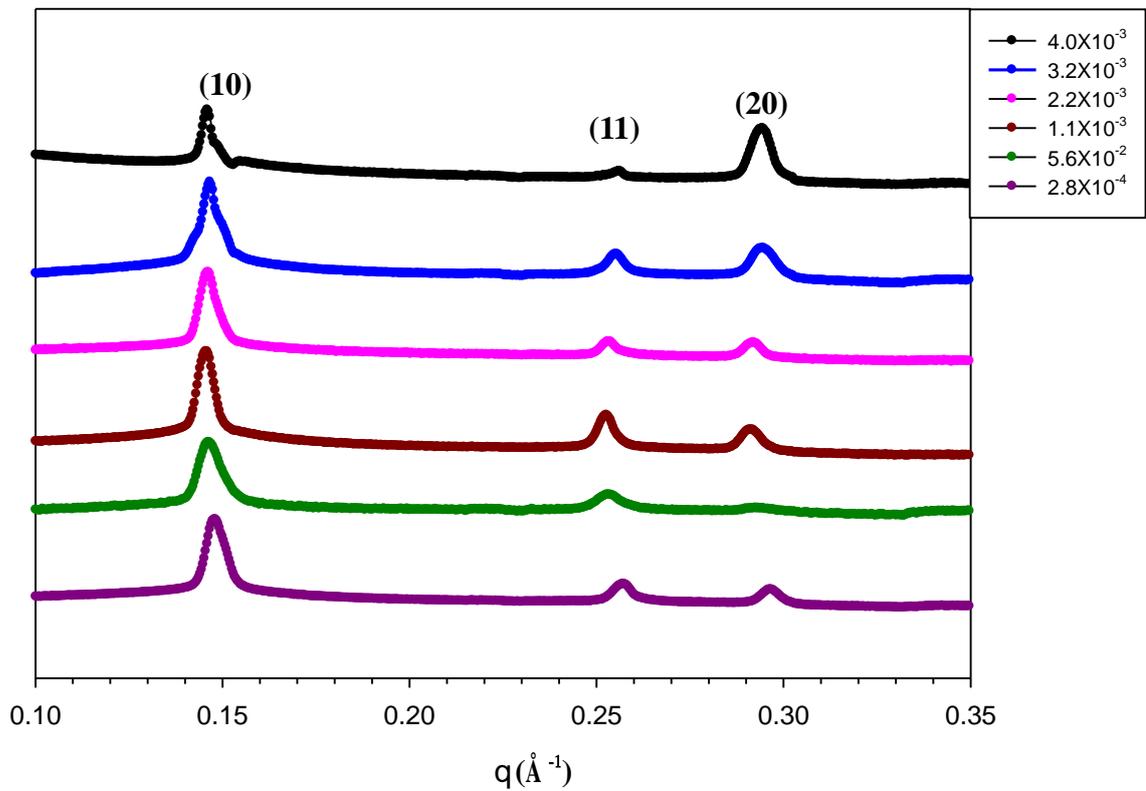


圖 3- 2、p_{25kD}MS 不同莫耳比的 2D SAXS 圖譜。

表 3- 1、p_{25kD}MS 不同莫耳比的小角度 X 光散射 q 值估算晶面間距和晶粒大小表。

X	FWHM	$q_{(10)} (\text{\AA}^{-1})$	$\theta_{(10)} (^{\circ})$	d (nm)	Domain SIZE(nm)
4.0×10^{-3}	0.01298	0.146	1.10	4.30	605.3
3.2×10^{-3}	0.01264	0.147	1.10	4.28	621.5
2.2×10^{-3}	0.01998	0.146	1.10	4.30	393.2
1.1×10^{-3}	0.01943	0.146	1.10	4.31	404.3
5.6×10^{-4}	0.02936	0.146	1.10	4.29	267.6
2.8×10^{-4}	0.02374	0.148	1.12	4.24	303.9

圖 3-3 為不同莫耳比 Au@pPMS 在 Si wafer 上，所測量的 2D SAXS 圖譜，在改變實驗莫耳比並擔載金奈米粒子，各個實驗莫耳比都有訊號峰 (10)、(11)與(20)；由此表明，證實加入了金奈米粒子到 PEI(Mw ~25kD)薄膜中其結構維持並不會受金奈米粒子破壞。其 q 值與 PEI(Mw ~25kD)薄膜相比較有比較低的 q 值以 4.0×10^{-3} 為例，未有金奈米粒子 q 值為 0.146，有了金奈米粒子 q 值為 0.141\AA^{-1} ，往低 q 值移動，此現象為加了金奈米粒子後，因 AuCl_4^- 離子半徑為 0.288 nm，照光還原之後為 Au 和 Cl^- ，而 Cl^- 離子半徑為 0.168 nm，使其薄膜結

構收縮。利用公式 3-1，求得最好的莫耳比為 3.2×10^{-3} ，因為在此莫耳比的時候晶粒大小最大 395.6 nm；在改變實驗莫耳比含有金奈米粒子時，其晶粒大小均為 335.2 nm。

從上述數據得知，其改變莫耳比最佳的實驗莫耳比在 3.2×10^{-3} ，但是在此莫耳比的薄膜外觀韌性比 2.2×10^{-3} 差，因此之後結構鑑定及其應用的薄膜製備莫耳比選擇為 2.2×10^{-3} 。

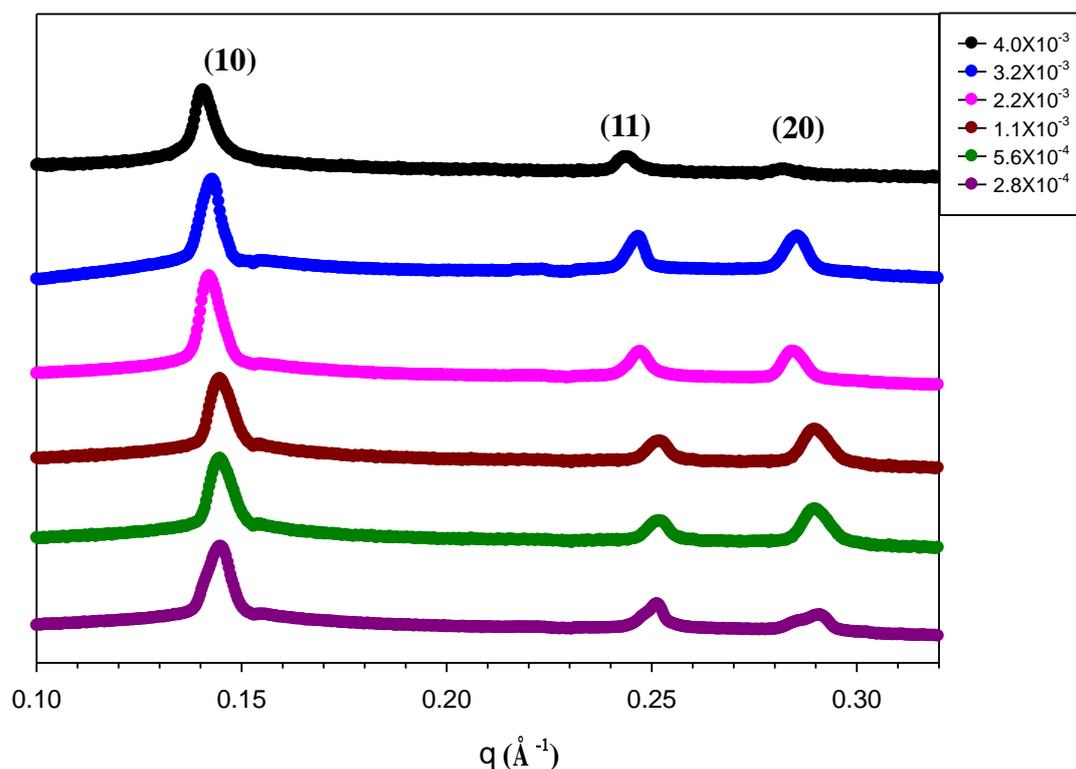


圖 3- 3、PEI (Mw ~25kD) 不同莫耳比 Au@pPMS 的 SAXS 圖譜。

表 3- 2、不同 PEI (Mw ~25kD)莫耳比 Au@pPMS 的小角度 X 光散射 q 值估算晶面間距和晶粒大小表。

X	FWHM	q₍₁₀₎ (Å⁻¹)	θ₍₁₀₎ (°)	d (nm)	Domain SIZE(nm)
4.0 × 10⁻³	0.02220	0.141	1.06	4.46	353.9
3.2 × 10⁻³	0.01986	0.143	1.08	4.40	395.6
2.2 × 10⁻³	0.02053	0.142	1.07	4.42	382.7
1.1 × 10⁻³	0.02590	0.145	1.09	4.34	303.3
5.6 × 10⁻⁴	0.02743	0.145	1.09	4.33	286.4
2.8 × 10⁻⁴	0.02714	0.145	1.09	4.34	289.5

3-1-1-2 不同溫度

改變溫度條件，圖 3-4 為 PEI(Mw ~25kD) 薄膜在不同溫度的 SAXS 圖譜，在各溫度當中，都有訊號峰(10)、(11)與(20)；由此表明，證實改變溫度其結構同樣維持二維六角晶型結構。從表 3-3 得知隨著溫度的增加，水解縮合的速度越快堆疊越快，並由公式 3-1 計算晶粒大小，得到最佳的溫度在 45°C，因為在此溫度其晶粒大小最大為 525.1 nm，不會因為水解縮和速度越快結構越好；圖 3-4 粉紅色為 35°C 擔載了金奈米粒子其結構還是維持住，因孔道中擔載了金奈米粒子，使訊號峰(11)、(20)跟未擔載金奈米之 35°C 薄膜做比較，其訊號被放大。

從上面數據得知，其 PEI(Mw ~25kD) 薄膜改變溫度最佳溫度在 35°C、45°C，因此之後 Raman 鑑定及其應用，薄膜製備溫度選擇為 35°C。

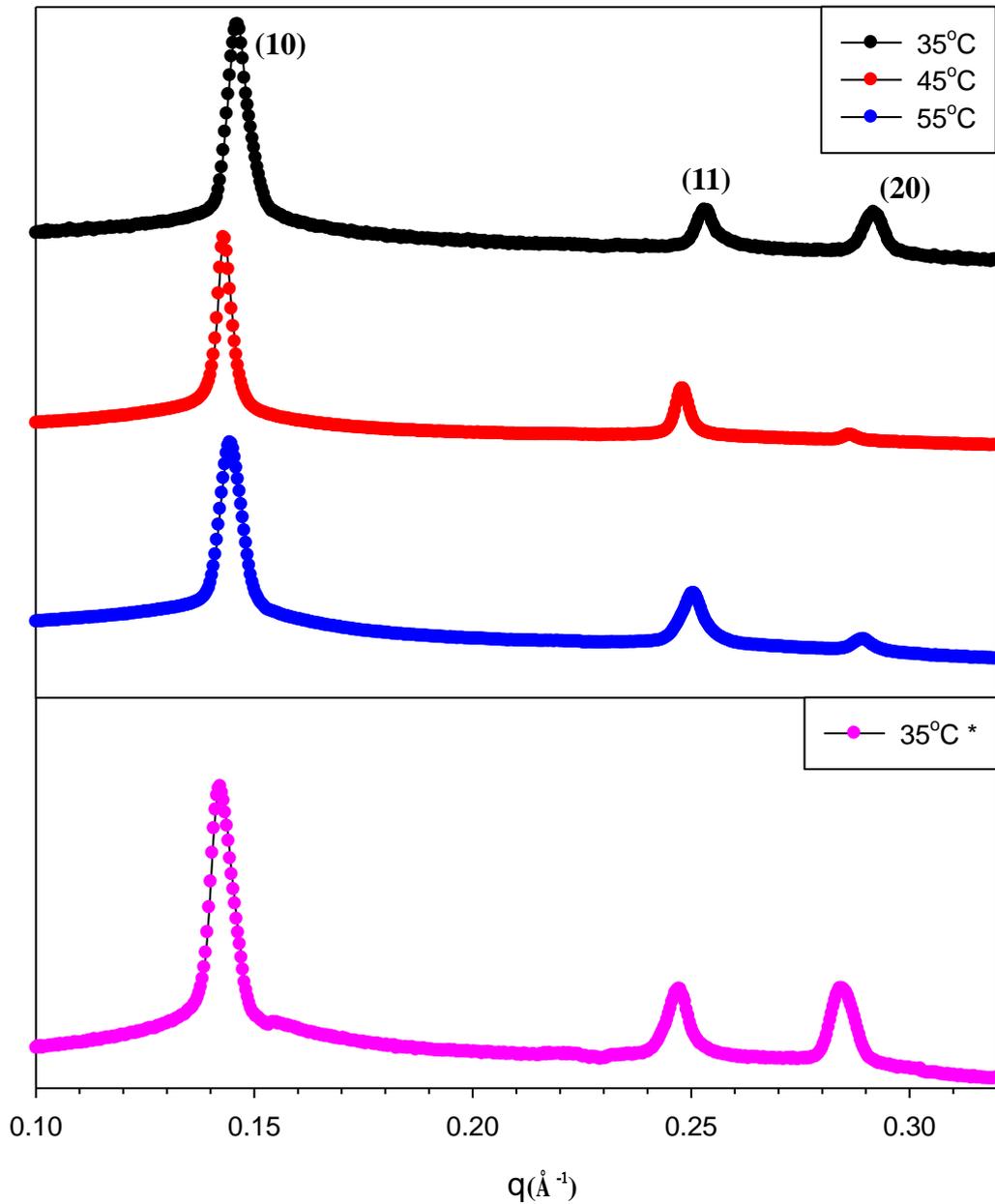


圖 3- 4、p_{25kD}MS、Au@p_{25kD}PMS 薄膜成長不同溫度之 SAXS 圖譜。

*：含有金奈米粒子

表 3-3、p_{25kD}MS 薄膜不同溫度的小角度 X 光散射 q 值估算晶面間距和晶粒大小表。

X	FWHM	$q_{(10)} \text{ (\AA}^{-1}\text{)}$	d (nm)	Domain SIZE(nm)
35 °C	0.00272	0.02053	4.42	382.7
45 °C	0.00199	0.01496	4.39	525.1
55 °C	0.00322	0.02425	4.35	323.9
35 °C*	0.002724	0.02053	4.42	382.7

*：含有金奈米粒子

3-1-2 pPMS 含有 PEI (M_w ~750,000)

3-1-2-1 不同莫耳比

圖 3-5 為 PEI(M_w ~750kD)pMS 的 SAXS 繞射圖譜，圖(a)為實驗製備的 pMS 薄膜，可以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 PEI(M_w ~750kD)後，其二維六角晶型結構沒有受到破壞。圖(b)為金奈米粒子進入 pPMS 後，可以觀測到(01)、(02)、(10)、(11)之晶面繞射，說明了金奈米粒子進入 pPMS 後其二維六角晶型結構沒有受到破壞。

圖 3-6 為 PEI(M_w ~750kD)薄膜在不同實驗莫耳比的 SAXS 圖譜，在莫耳比為 1.2×10^{-4} 的時候，其(10)、(11)、(20)晶面之繞射峰 q 值分

別為 0.146 、 0.253 、 0.292 \AA^{-1} ，其(10)、(11)與(20)晶面間距比值為 $1 : 1.732 : 2$ ，屬於典型二維六角晶型結構，在其它的莫耳比中都含有訊號峰(10)、(11)與(20)；由此表明，證實加入了 PEI($M_w \sim 750\text{kD}$)到薄膜中其結構同樣維持住。如 PEI($M_w \sim 750\text{kD}$)有進入孔道裡，其(10)晶面之繞射峰 q 值隨著莫耳比的增加而要往低 q 值移動，從表 3-4 中，其(10)晶面之繞射峰 q 值隨著莫耳比的增加其 q 值 $0.146 \pm 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ ，由此表明 PEI($M_w \sim 750\text{kD}$)無進入孔道，而是在孔道外面，使其結構有韌性，並分析其繞射峰之半高寬。利用公式 3-1 計算，得知其結構最好的莫耳比條件為 1.2×10^{-4} ，因為在此莫耳比的時候晶粒大小最大 442.4 nm ；因此改變莫耳比不影響其結構，且結構穩定，其平均晶粒大小 381.7 nm 。

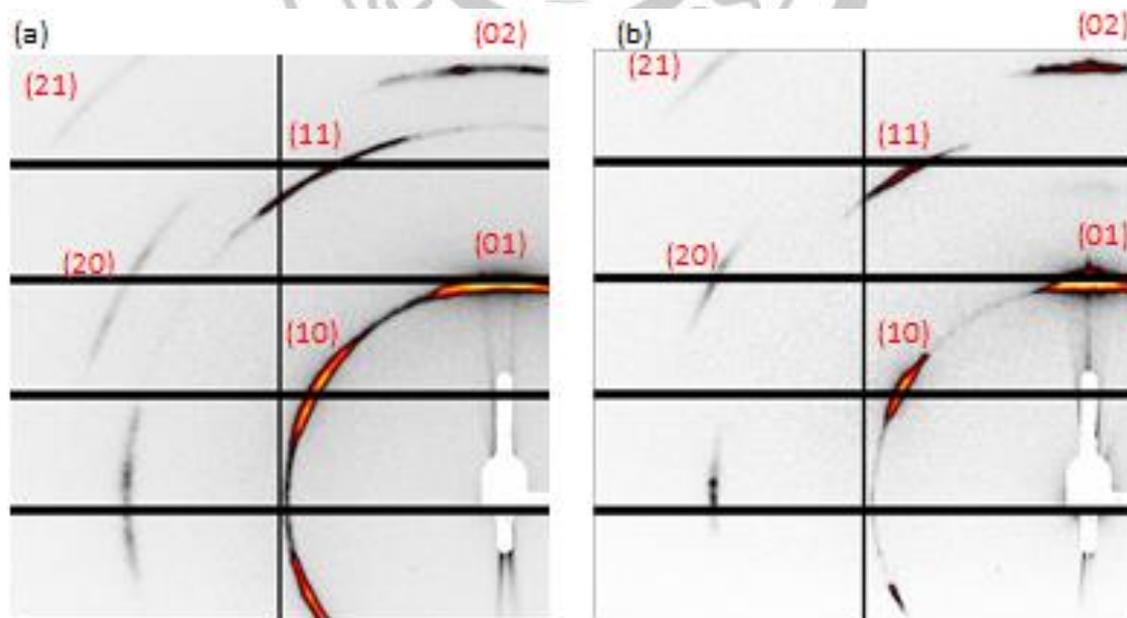


圖 3- 5、(a)PEI ($M_w \sim 750\text{kD}$) pMS (b)Au@p750kD PMS 的 SAXS 繞射

圖。

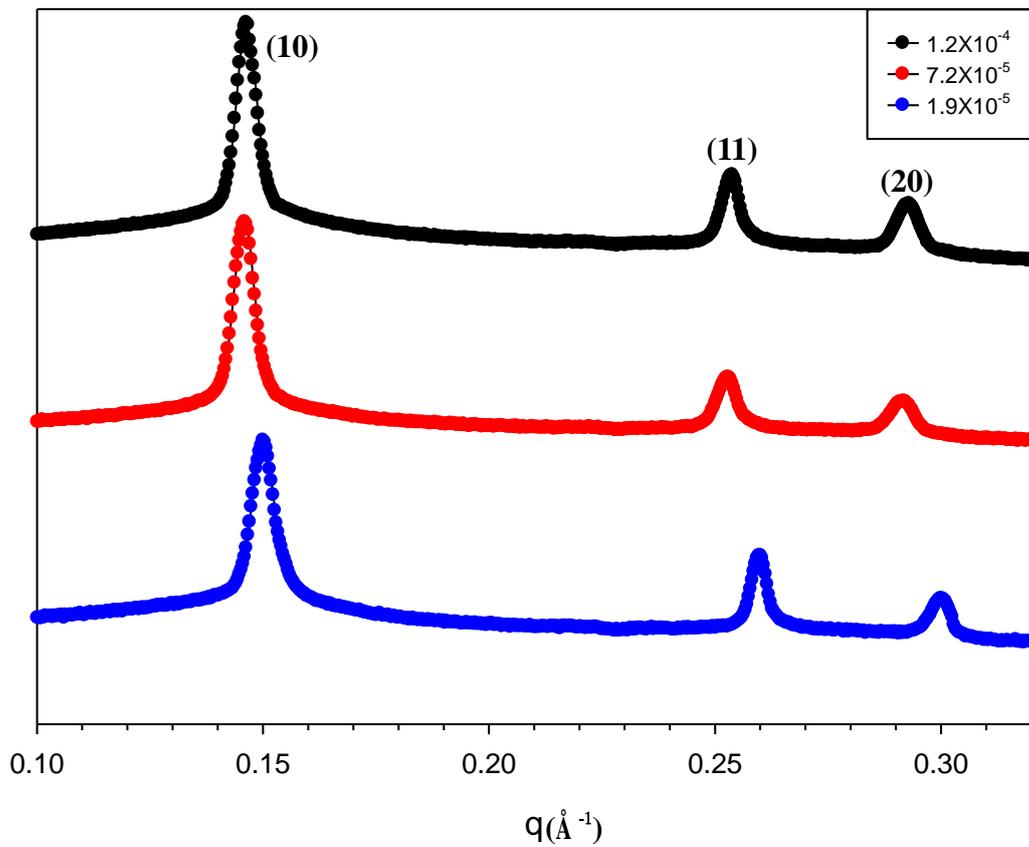


圖 3- 6、 $p_{750\text{kD}}$ MS 不同莫耳比的 SAXS 圖譜。

表 3- 4、 $p_{750\text{kD}}$ MS 不同莫耳比的小角度 X 光散射 q 值估算晶面間距和晶粒大小表。

Y	FWHM	$q_{(10)} \text{ (\AA}^{-1}\text{)}$	d (nm)	Domain SIZE(nm)
1.2×10^{-4}	0.01776	0.146	4.29	442.4
7.2×10^{-5}	0.02082	0.146	4.30	377.3
1.9×10^{-5}	0.02415	0.150	4.19	325.3

圖 3-7 為不同 PEI ($M_w \sim 750\text{kD}$) 莫耳比 Au@pPMS 的 SAXS 圖譜，在不同實驗莫耳比擔載金奈米粒子，其都含有訊號峰(10)、(11)與(20)，由此表明，證實加入了金奈米粒子到 PEI($M_w \sim 750\text{kD}$) 薄膜中其結構同樣維持二維六角晶型結構。利用公式 3-1，求得最好的莫耳比為 1.2×10^{-4} ，因為在此莫耳比的時候晶粒大小最大 428.1 nm；在改變莫耳比含有金奈米粒子時，結構穩定晶粒大小平均為 392.2 nm。

從上面數據得知，其改變 PEI($M_w \sim 750\text{kD}$) 莫耳比最佳的莫耳比在 1.2×10^{-3} ，綜合 GISAXS 數據，我們選擇分子量為 25kD，作為之後的結構鑑定及其拉曼應用，因其晶粒大小平均比 750kD 還要大。



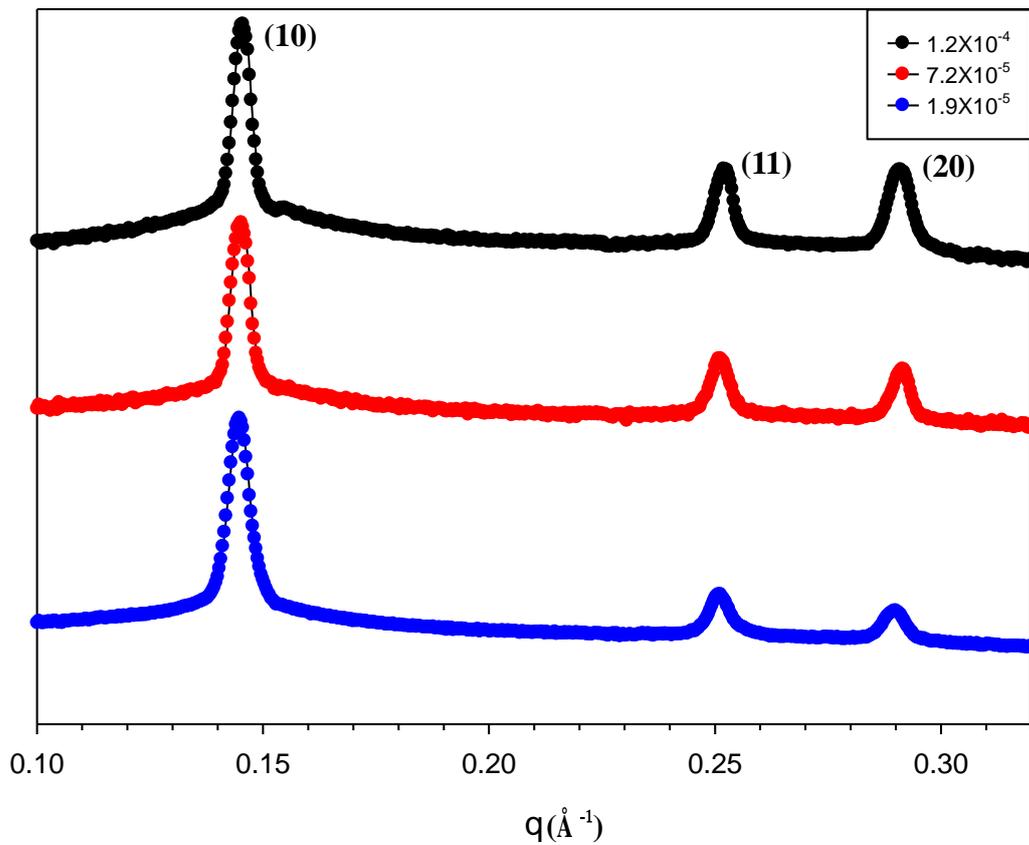


圖 3-7、不同 PEI ($M_w \sim 750\text{kD}$) 莫耳比 Au@pPMS 的 SAXS 圖譜。

表 3-5、不同 PEI ($M_w \sim 750\text{kD}$) 莫耳比 Au@pPMS 的小角度 X 光散射

q 值估算晶面 間距和晶粒大小表。

Y	FWHM	$q_{(10)} \text{ (\AA}^{-1}\text{)}$	d (nm)	Domain SIZE(nm)
1.2×10^{-4}	0.01835	0.146	4.32	428.1
7.2×10^{-5}	0.02091	0.145	4.33	375.7
1.9×10^{-5}	0.02107	0.145	4.34	372.9

3-1-2-2 不同溫度

改變溫度條件，圖 3-8 為 PEI($M_w \sim 750\text{kD}$) 薄膜在不同溫度的 SAXS 圖譜，在不同溫度下其都含有訊號峰(10)、(11)與(20)，在高溫 75°C 的訊號峰(11)變寬、(20)幾乎快看不到；由此表明，證實改變溫度其結構同樣維持二維六角晶型結構。從表 3-6 得知隨著溫度的增加，水解縮合的速度越快，並由公式 3-1 計算晶粒大小，得到最佳的溫度在 35°C ，因為在此溫度其晶粒大小最大為 377.3 nm ，不會因為水解縮和速度越快結構越好，而在圖 3-8 粉紅色為擔載金奈米子其訊號峰(11)、(20)被放大。

從上面數據得知，因此之後的結構鑑定及其拉曼應用，選擇較低溫的 35°C 。

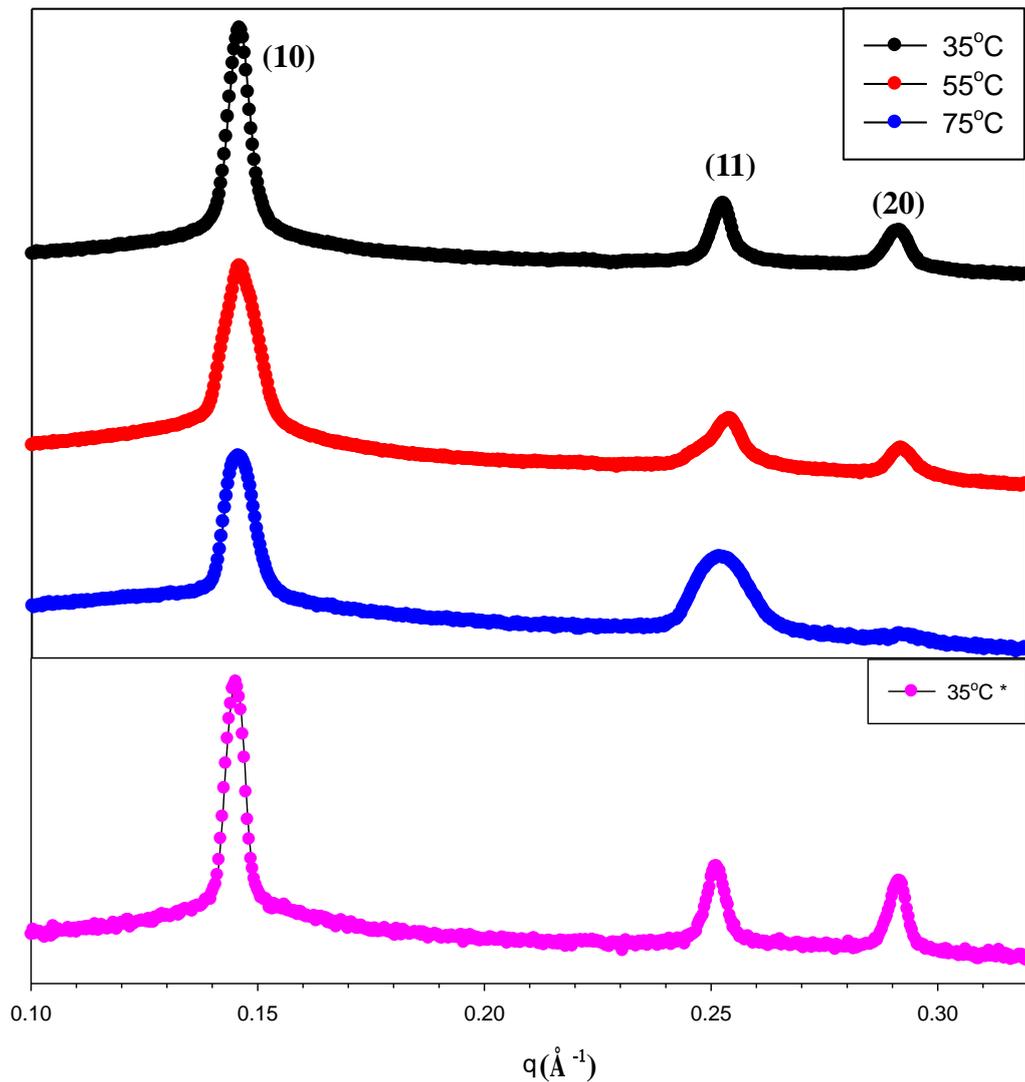


圖 3- 8、PEI(Mw ~750kD)薄膜成長不同溫度之 SAXS 圖譜。

*：含有金奈米粒子

表 3- 6、PEI(Mw ~750kD)薄膜不同溫度的小角度 X 光散射 q 值估算

晶面間距和晶粒大小表。

Y	FWHM	$q_{(10)} (\text{\AA}^{-1})$	d (nm)	Domain SIZE(nm)
35 °C	0.02082	0.146	4.30	377.3

55 °C	0.03957	0.146	4.30	198.5
75 °C	0.03684	0.146	4.31	213.3
35 °C *	0.02091	0.145	4.33	375.7

*：含有金奈米粒子

3-2 穿透式電子顯微鏡量測

為確定二氧化矽複合材料薄膜內分布情形，將使用穿透式電子顯微鏡做量測並且藉此判斷，圖 3-9 為 PEI(Mw ~25kD)莫耳比為 2.2×10^{-3} 、溫度為 35°C 薄膜之 TEM 圖譜，圖 3-9 中可見其為層狀排列証實其高有序性，而顏色較淺者為二氧化矽，其平均晶面間距為 4.2 ± 0.3 nm，與 PEI(Mw ~25kD)薄膜 SAXS 圖譜資料比對，其晶面間距大約相同。

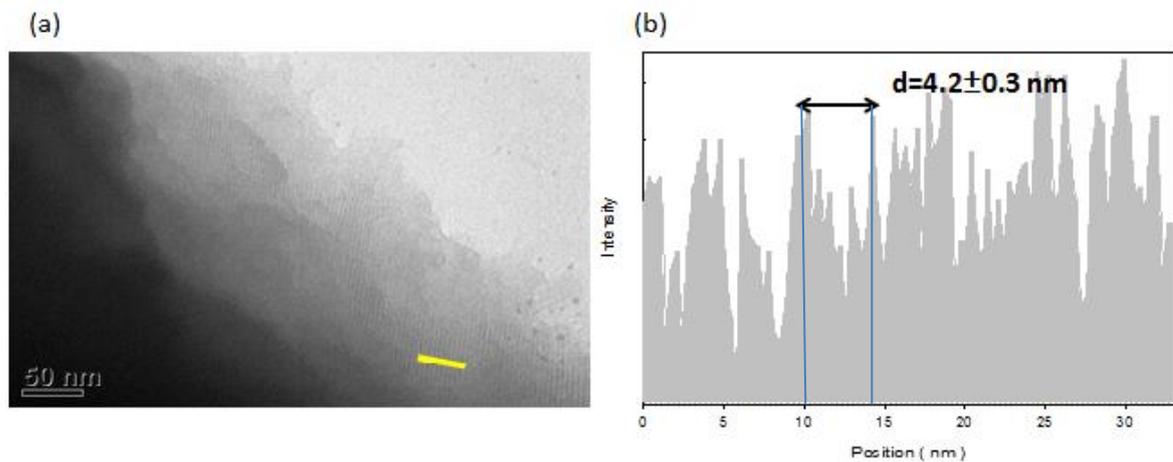


圖 3-9、(a) PEI(Mw ~25kD)薄膜之 TEM 影像，(b)圖(a)中線段之對比強度圖譜。

3-3 熱重分析損失分析

圖 3-10 為各樣品之熱重分析曲線圖，實驗升溫速率為 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，溫度範圍為 $25\text{-}800^{\circ}\text{C}$ ，並於 100°C 和 800°C 時各持溫十與十五分鐘，熱重損失計算，如表 3-7，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分 A、B 來做處理，例如 pMS 成份分為(CTAB+PEI)和二氧化矽，pPMS 成份分為 MCM 和 PTA，Au@pPMS 成份分為 pPMS 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 之狀量百分比為 X、Y 表示，則：

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

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

解聯立方程式後，即可獲得 A、B 之含量比。

首先計算 as-MCM-41 的重量百分比組成，as-MCM-41 主要為 CTAB 和二氧化矽所構成，其中 CTAB 在 800°C 即完全分解剩下二氧化矽；as-MCM-41 殘留重量為 37.55%，即為二氧化矽的重量百分比，CTAB 的重量百分比為 62.45%，則 $W_{\text{SiO}_2} : W_{\text{CTAB}} = 32.62 : 67.38$ 。

接著計算 pMS 的重量百分比組成，pMS 主要為 CTAB、PEI 和二氧化矽所構成，其中 CTAB 和 PEI 在 800°C 即完全分解，剩下二氧化矽；pMS 殘留之重量為 32.62%，則 $W_{\text{SiO}_2} : W_{\text{CTAB}} : W_{\text{PEI}} = 32.62 :$

55.08 : 12.30 。

計算 pPMS 的重量百分比組成，pPMS 由 pMS 和 PTA 所組成，PTA 800 °C 後殘留之重量百分比為 95.62%，pPMS 800 °C 後殘留 34.47%，為二氧化矽和 PTA 所組成，失去的重量百分比為 CTAB、PEI 和少量的 PTA 所貢獻，計算結果可得 $W_{SiO_2} : W_{CTAB} : W_{PEI} : W_{PTA} = 31.49 : 54.11 : 12.07 : 2.33$ 。

接著計算 Au@pPMS 的重量百分比組成，Au@pPMS 由 CTAB、PEI、二氧化矽、PTA 和金奈米粒子所組成，Au@pPMS 800 °C 後殘留之重量百分比為 42.61%，將 A、B 代入 pPMS、Au 奈米粒子，計算結果可得 $W_{SiO_2} : W_{CTAB} : W_{PEI} : W_{PTA} : W_{Au} = 24.40 : 41.93 : 9.35 : 1.8 : 22.52$ 。

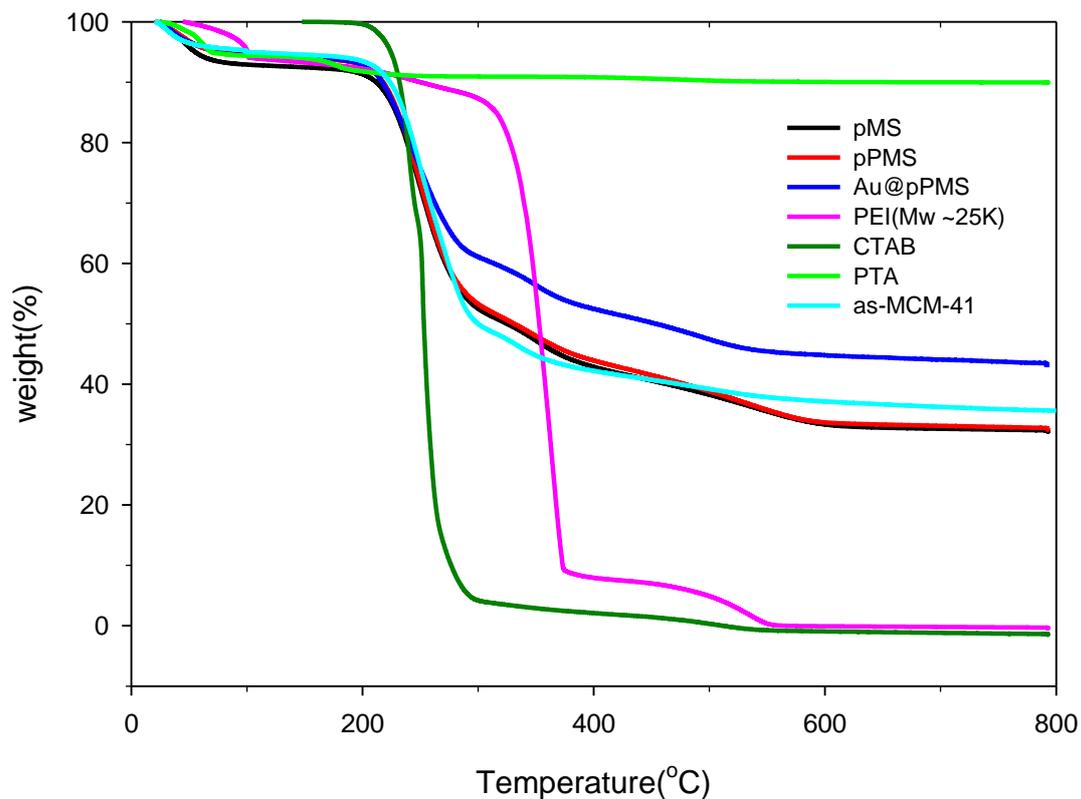


圖 3- 10、as-MCM-41、pMS、Au@pPMS、以及 PEI(Mw ~25kD)之熱重損失質量分析圖譜。

表 3- 7、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 (oC)	Initial weight (%)	Final temp (oC)	Final weight (%)	Weight loss (%)	Final/initial weight (%)
PEI	115	93.82	800	0	93.82	0
CTAB	115	100	800	0	100	0
PTA	115	94.34	800	89.92	4.42	95.31
as-MCM-41	115	94.88	800	35.63	59.25	37.55

pMS	115	92.76	800	30.26	62.50	32.62
pPMS	115	94.42	800	32.55	61.87	34.47
<u>Au@pPMS</u>	115	94.87	800	35.62	59.25	37.55

3-4 FTIR 官能基分析

圖 3-11 為 PEI($M_w \sim 25kD$)、as-MCM-41、pMS 的 Raman 光譜圖，在(a)部分掃描範圍 $400 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ ，藍色箭頭為 PEI 拉曼訊號、綠色星號為 as-MCM-41 拉曼訊號，藍色曲線為 pMS 拉曼訊號，由於 PEI 和 as-MCM-41 拉曼訊號太相近重疊無法判別，因此改變掃描範圍 $2400 \sim 3800 \text{ cm}^{-1}$ 為圖(b)，由於 PEI 和 as-MCM-41 拉曼訊號也太相近重疊無法判別。

圖 3-13 為 as-MCM-41、p_{750kD}MS、p_{25kD}MS 的 FTIR 圖譜，可以由圖 3-12³⁷ 得知，PEI 結構式含有 N-H 官能基，因此在 3272 cm^{-1} 有 N-官能基之訊號，在圖 3-13 中 3272 cm^{-1} 為 N-H 的 FTIR 訊號，而 2925 cm^{-1} 、 2854 cm^{-1} 、 1094 cm^{-1} 為 C-H 的 FTIR 訊號，因此證明了 PEI 有在我們的 pMS 薄膜上。

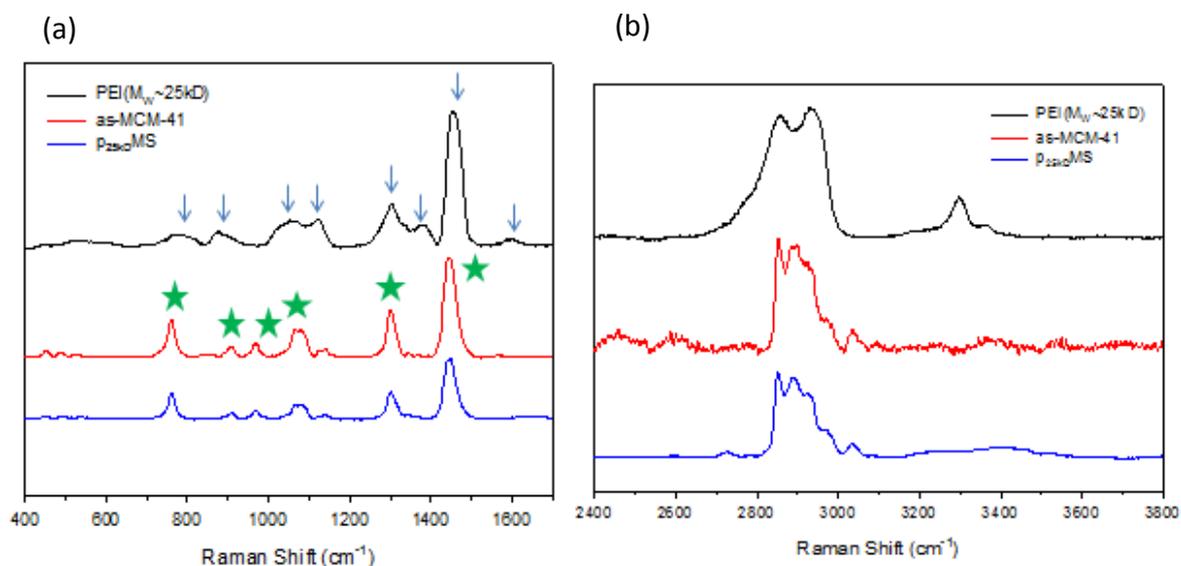


圖 3- 11、PEI($M_w \sim 25kD$)、as-MCM-41、pMS 的 Raman 光譜圖，雷射波長為 632.8 nm (a)掃描範圍 400~1600 cm^{-1} (b)掃描範圍 2400~3800 cm^{-1} 。

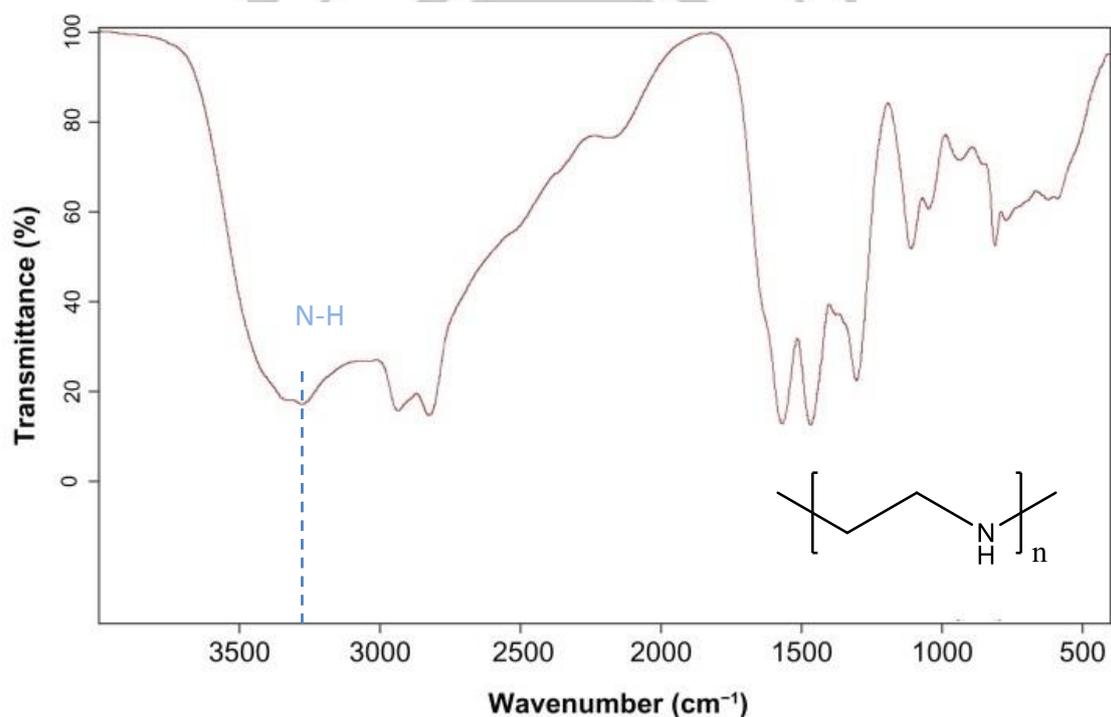
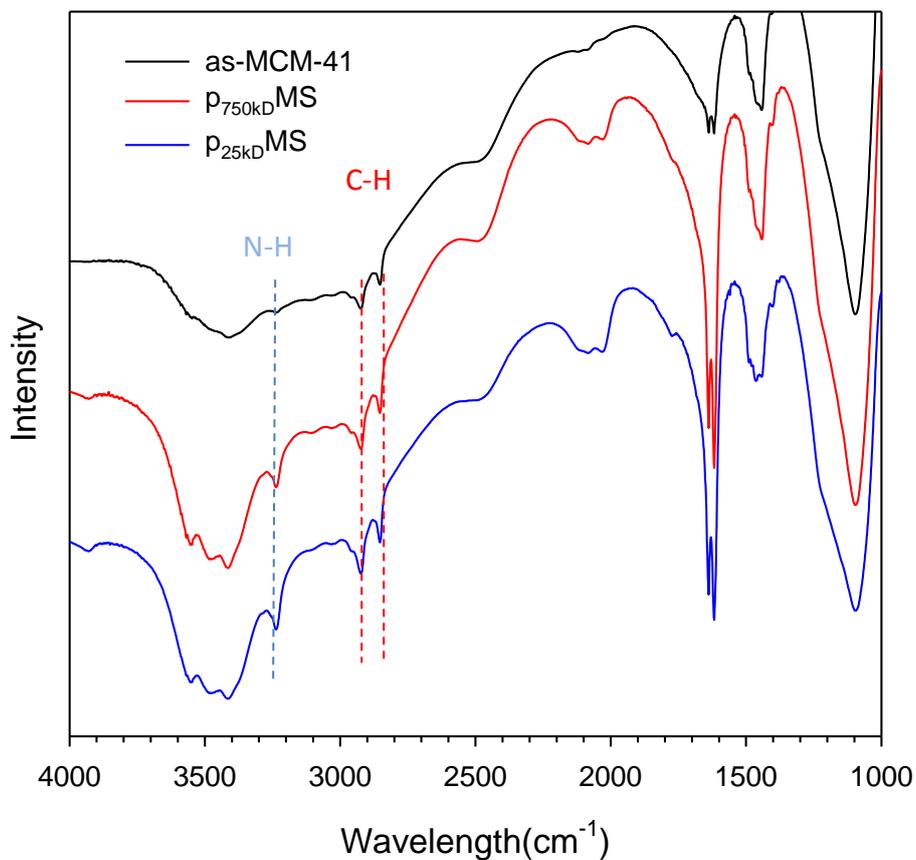


圖 3- 12、PEI 之 FTIR 圖譜³⁷ 與其結構式。

圖 3- 13、as-MCM-41、p_{750kD}MS、p_{25kD}MS 之 FTIR 圖譜。



3-5 應用於表面增顯拉曼光譜量測

本實驗中以 4-nitrothiophenol (4-NTP) 作為拉曼訊號分子，如圖 3-14，取 10 mg 乾燥後的 Au@p_{25kD}PMS，加入 1 ml 各濃度的 4-NTP，攪拌 24 小時後乾燥。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 632.8 nm。

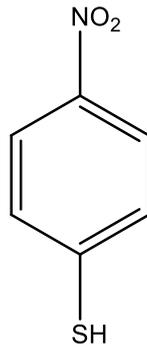


圖 3- 14、4-NTP 拉曼訊號分子。

圖 3-15，在拉曼光譜上，圖中 1078 cm^{-1} 、 1336 cm^{-1} 、 1574 cm^{-1} 分別對應 C-S 支伸縮震動 ν_{7a} 、 NO_2 之伸縮震動、苯環上之 ν_{8a} 震動³⁶；由於 1078 cm^{-1} 訊號峰與 PEI 和 CTAB 相近，因此使用 1336 cm^{-1} 、 1574 cm^{-1} 來做為判別，而在偵測極限方面，4-NTP 吸附在 $\text{p}_{25\text{K}}\text{PMS}$ 可偵測的濃度為 1 mM ；4-NTP 吸附在 $\text{Au}@p_{25\text{KD}}\text{PMS}$ 表面增顯拉曼光譜，如圖 3-16，可以觀察到其偵測極限，在 4-NTP 濃度為 20 nM ，跟之前本實驗室學長所做的中孔矽材擔載金奈米粒子 SERS 比較³⁸，使用相同偵測分子為 4-NTP，其偵測極限可達 50 pM ；在製備介孔性材料時加入 PEI 聚合物，PEI 上的 N-H 官能基，使 4-NTP 偵測分子不易進到孔道與金奈米粒子吸附，因此降低了偵測極限。未來加入此聚合物之介孔性材料，其偵測分子可找尋吸附力不受 N-H 官能基之影響。

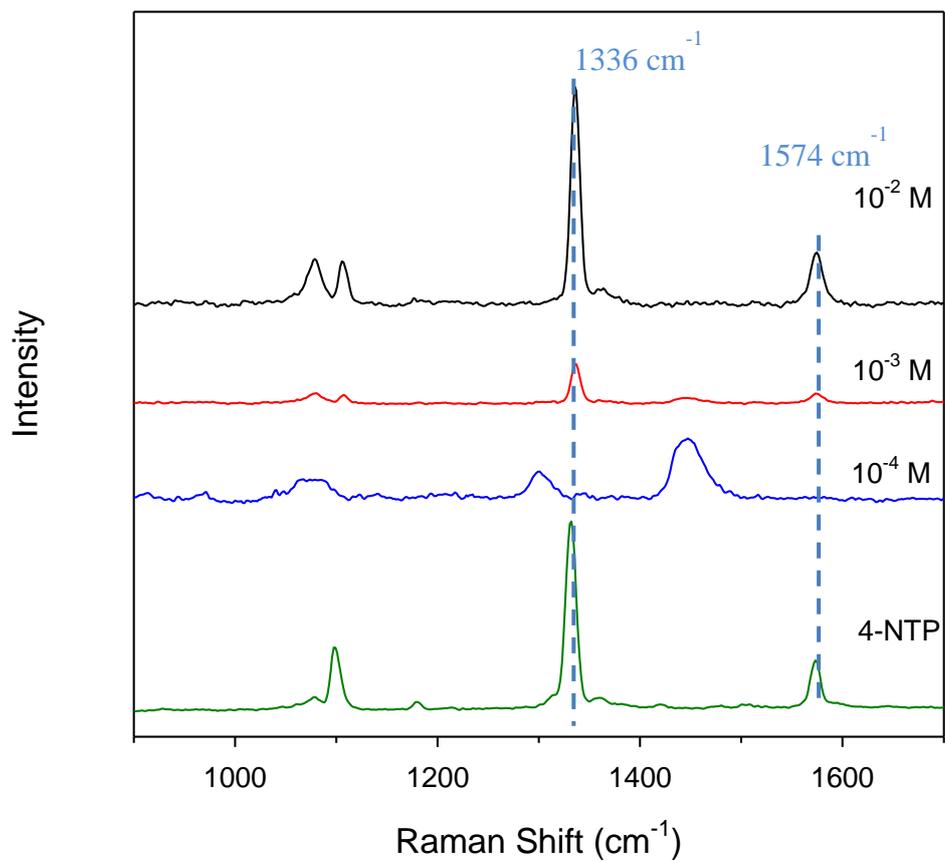


圖 3- 15、4-NTP 吸附在 p_{25kD}PMS 之拉曼光譜圖，雷射波長為 632.8 nm。

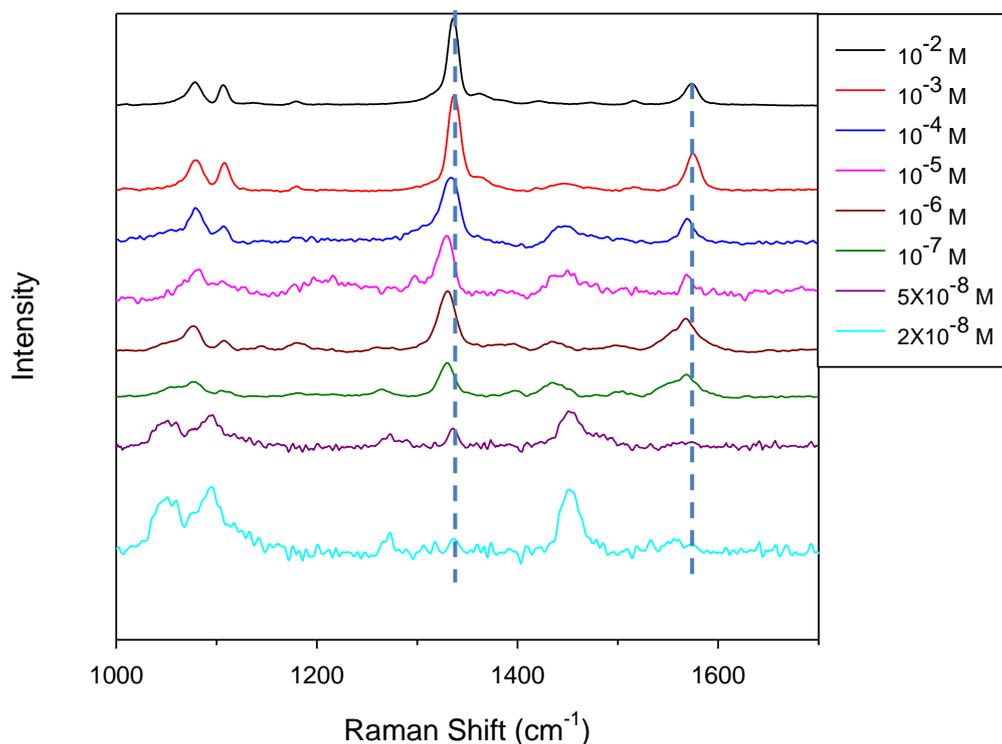


圖 3- 16、4-NTP 吸附在 Au@p_{25kD}PMS 之表面增顯拉曼光譜，雷射波長為 632.8 nm。

為了檢測 Au@p_{25kD}PMS 做為 SERS 基材使訊號增強的幅度，我們對訊號積分並運用下列公式計算增強係數(Enhancement factor, EF)，其公式如下：

$$EF = \frac{I_{SERS}/C_{SERS}}{I_{RS}/I_{RS}} \quad (3-4)$$

I_{SERS} : 目標分子的 SERS 訊號強度

I_{RS} : 目標分子的 Raman 訊號強度

C_{SERS} : SERS 上目標分子的濃度

C_{RS} : Raman 上目標分子的濃度

以 4-NTP 濃度最低的 0.2 μM 作為計算，其增顯係數為 1.6×10^4 。

我們藉由等溫吸附方程式(Langmuir equation)，得到等溫吸附曲線後，探討 4-NTP 分子在 $\text{Au}@p_{25\text{kD}}\text{PMS}$ 表面的吸附情形，其公式如下：

$$\theta = \frac{\alpha \times C}{1 + \alpha \times C} \quad (3-5)$$

θ 為表面覆蓋分子數正比於拉曼訊號強度， α 為吸附常數， C 為待測物濃度，對訊號峰積分，並對訊號強度及 4-NTP 濃度作圖 3-17，並對數據擬合，在 4-NTP 特徵峰 1336 cm^{-1} 、 1574 cm^{-1} 對於 $\text{Au}@p_{25\text{kD}}\text{PMS}$ 之吸附常數分別為 5.1×10^3 、 4.0×10^3 ，其吸附常數均在同一個數量級。與之前本實驗室學長所做中孔矽材擔載金奈米粒子吸附常數比較³⁹，其 4-NTP 特徵峰 1336 cm^{-1} 、 1574 cm^{-1} 對於 ePSS-GNP 之吸附常數分別為 3.7×10^5 、 3.2×10^5 ；因加入了 PEI 聚合物，其 N-H 官能基使 4-NTP 偵測分子不易進到孔道與金奈米粒子吸附，因此吸附常數下降。

從上述 SERS 應用中，在表 3-8 做比較，本實驗所做的偵測極限比之前實驗室所做的 PSS 比較，其金奈米粒子擔載於孔道之重兩百分比比 PSS 和 EPSS 較少；其偵測極限下降，而在等溫吸附常數的部分，其值變小，並將等溫吸附常數代入吉布斯能公式 3-6⁴⁰：

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (3-6)$$

擔載金奈米 p_{25kD}PMS 的吉布斯能與 Au@PSS 做比較，本實驗的吉布斯能負值較小代表了其 4-NTP 分子不易與金奈米粒子做吸附，使其偵測極限、等溫吸附常數下降。

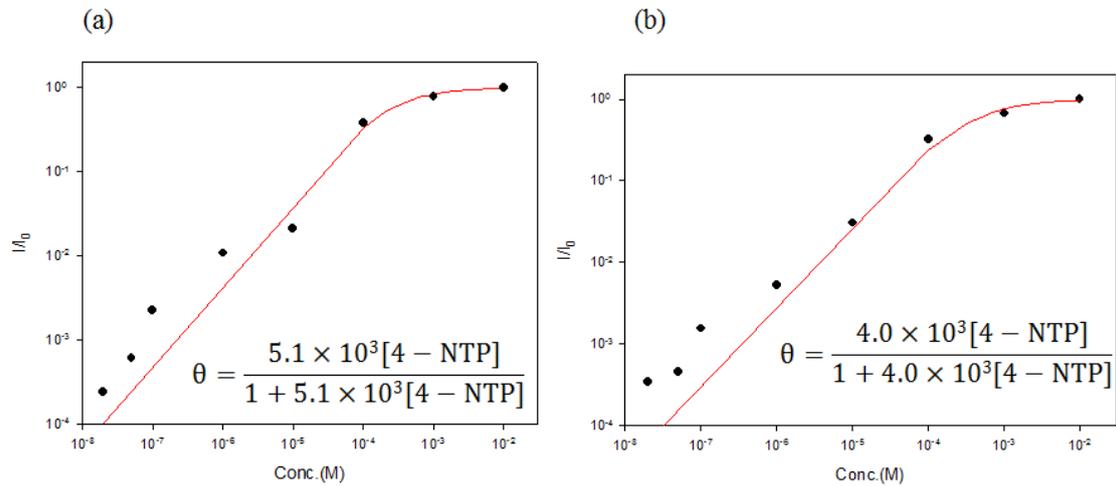


圖 3- 17、(a)1336 cm⁻¹(b)1574 cm⁻¹ 4-NTP 在 Au@p_{25kD}PMS 上之等溫吸附曲線。

	Au@p_{25kD}PMS	Au@ PSS	Au@ EPSS
Au nanoparticle (%)	22.5	74.4	29.2
Detection limit	2.0×10⁻⁸ M	1.0×10⁻⁸ M	5.0×10⁻¹¹ M
α_{1336 cm⁻¹} (M ⁻¹)	5.1×10³	7.5×10⁴	3.7×10⁵
α_{1574 cm⁻¹} (M ⁻¹)	4.0×10³		3.2×10⁵
ΔG_{1336 cm⁻¹} (Jmol ⁻¹)	- 2.1×10⁴	- 2.8×10⁴	- 3.2×10⁴

表 3- 8、為擔載金奈米之 pPMS、PSS、EPSS，偵測極限、等溫吸附常數、吉布斯能比較表。

第四章、 結論

本研究製備了 pMS 薄膜，在氣液介面上有效地縮短取樣時間，使用了 GISAXS 鑑定了此薄膜為二維六角結構，擔載金奈米粒子也是維持在二維六角結構，並找出了結構韌性較佳的 PEI 為 $M_w \sim 25\text{kD}$ 、實驗系統莫耳比為 2.2×10^{-3} 、溫度為 35°C ，TEM 證實晶面間距為 $4.2 \pm 0.3 \text{ nm}$ 與 GISAXS 的晶面間距互相匹配，TGA 證明本實驗之複合材含有聚乙烯亞胺、磷鎢酸、金奈米粒子的存在，並用 FTIR 佐證聚乙烯亞胺有在我們的 pMS 薄膜上。

在 SERS 方面， $\text{Au}@p_{25\text{kD}}\text{PMS}$ 目標分子 4-NTP 的偵測極限為 20 nM ，增顯係數為 1.6×10^4 ，吸附常數 1336 cm^{-1} 之訊號峰其 α 值為 5.1×10^3 ， 1574 cm^{-1} 之訊號峰其 α 值為 4.0×10^3 與先前實驗室所做的 $\text{Au}@PSS$ 比較，對目標分子 4-NTP 的偵測極限、增顯係數、吸附常數都下降，代表加入了 PEI，使目標分子 4-NTP 無法有效的與金奈米粒子做吸附；添加了 PEI 的薄膜，使其結構支撐韌性比未添加 PEI 的薄膜較佳，並且在取樣時間上添加 PEI 的薄膜，所需要時間比未添加 PEI 的薄膜少。

第五章、 參考文獻

- (1) Fleischmann, M.; Hendra, P. J.; McQuillan, A. J. *Chemical Physics Letters* **1974**, 26, 163.
- (2) Lucovsky, G.; Brodsky, M. H.; Chen, M. F.; Azelmad, A. *Journal of Applied Physical Review B* **1971**, 4, 1945.
- (3) Gagnon, G.; Houdayer, A.; Currie, J. F.; Azelmad, A. *Journal of Applied Physical Review* **1991**, 70, 1036.
- (4) Bour, D. P.; Shealy, J. R.; Ksendzov, A.; Pollak, F. *Journal of Applied Physical Review* **1988**, 64, 6456..
- (5) Dou, X.; Yamaguchi, Y.; Yamamoto, H.; Doi, S.; Ozaki, Y. *Vibrational Spectroscopy* **1996**, 13, 83.
- (6) McMurdy, J. W.; Berger, A. J. *Appl. Spectrosc.* **2003**, 57, 522.
- (7) Fleischmann, M.; Hendra, P. J.; McQuillan, A. J. *Chemical Physics Letters* **1974**, 26, 163.
- (8) Jeanmaire, D. L.; Van Duyne, R. P. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1977**, 84, 1.
- (9) Kerker, M.; Wang, D.-S.; Chew, H. *Applied Optics* **1980**, 19, 3373.
- (10) Porter, M. D.; Lipert, R. J.; Siperko, L. M.; Wang, G.; Narayanan, R. *Chemical Society Reviews* **2008**, 37, 1001.
- (11) Maher, R. C.; Galloway, C. M.; Le Ru, E. C.; Cohen, L.F.; Etchegoin, P. G. *Chemical Society Reviews* **2008**, 37, 965.
- (12) Kneipp, K.; Kneipp, H.; Kartha, V. B.; Manoharan, R.; Deinum, G.; Itzkan, I.; Dasari, R. R.; Feld, M. S. *Physical Review E* **1998**, 57, R6281.
- (13) Chen H.; Liu Z.; Li S.; Su C.; Qiu X.; Zhong H.; Guo Z. *Theranostics* **2016**, 68, 1096.
- (14) Smekal, A. *Naturwissenschaften* **1923**, 11, 873.
- (15) Raman, C. V.; Krishnan, K. S. *Nature* **1928**, 121, 501.
- (16) Jeanmaire, D. L.; Van Duyne, R. P. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1977**, 84, 1.
- (17) Kneipp, K.; Kneipp, H.; Itzkan, I.; Dasari, R. R.; Feld, M. S. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2002**, 14, R597.
- (18) Willets, K. A.; Van Duyne, R. P. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, 58, 267.
- (19) Kerker, M.; Siiman, O.; Bumm, L.; Wang, D. *Surface*

enhanced Raman scattering (SERS) of citrate ion adsorbed on colloidal silver; Defense Technical Information Center, 1980.

(20) Campion, A.; Kambhampati, P. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 241.

(21) Brolo, A. G.; Irish, D. E.; Smith, B. D. *Journal of molecular structure* **1997**, 405, 29.

(22) 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.

(23) Yanagisawa, T.; Shimizu, T.; Kuroda, K.; Kato, C. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1990**, 63, 988.

(24) 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.

(25) 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.

(26) Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Fröba, M. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, 45, 3216.

(27) Yanagisawa, T.; Shimizu, T.; Kuroda, K.; Kato, C. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1990**, 63, 988.

(28) 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.

(29) Huo, Q.; Margolese, D. I.; Stucky, G. D. *Chemistry of Materials* **1996**, 8, 1147.

(30) Wan, Y.; Zhao *Chemical Reviews* **2007**, 107, 2821.

(31) Pevzner, S.; Regev, O.; Yerushalmi-Rozen, R. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **1999**, 4, 420.

(32) Huang, F. K.; Horton, R. C.; Myles, D. C.; Garrell, R. L. *Langmuir* **1998**, 14, 4802.

(33) T. Mokhtari, Q. D. Pham, C. Hirst, B. M. O'Driscoll, T. Nylander, K. J. Edler, E. Sparr, *Langmuir* **2014**, 30, 9991-10001.

(34) Jeng, U.-S.; Su, C.-J.; Chen, C.-Y.; Yeh, Y.-Q.; Su, W.-B.; Liao, K.-F. 2009.

(35) 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* **2009**, 43, 110.

(36) Roobottom, H. K.; Jenkins, H. D. B.; Passmore, J.; Glasser,

L. *Journal of Chemical Education* **1999**, 76, 1570.

(37) Wang Y. Q.; Su J.; Wu F.; Lu P.; Yuan L. F.; Yuan W. E.; Sheng J.; Jin T. *Int J Nanomedicine* **2012**, 7, 693–704.

(38) 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

(39) 鄭翔瑋，臨場拉曼光譜與掠角入射 X 光小角度散射研究氣-液界面下 MCM-41 的形成機制，2010

(40) Tripathi A.; Emmons E. D.; Fountain A. W.; Guicheteau J. A.; Moskovits M.; Christesen S. D. *ACS Nano* **2015**, 9, 584–593

