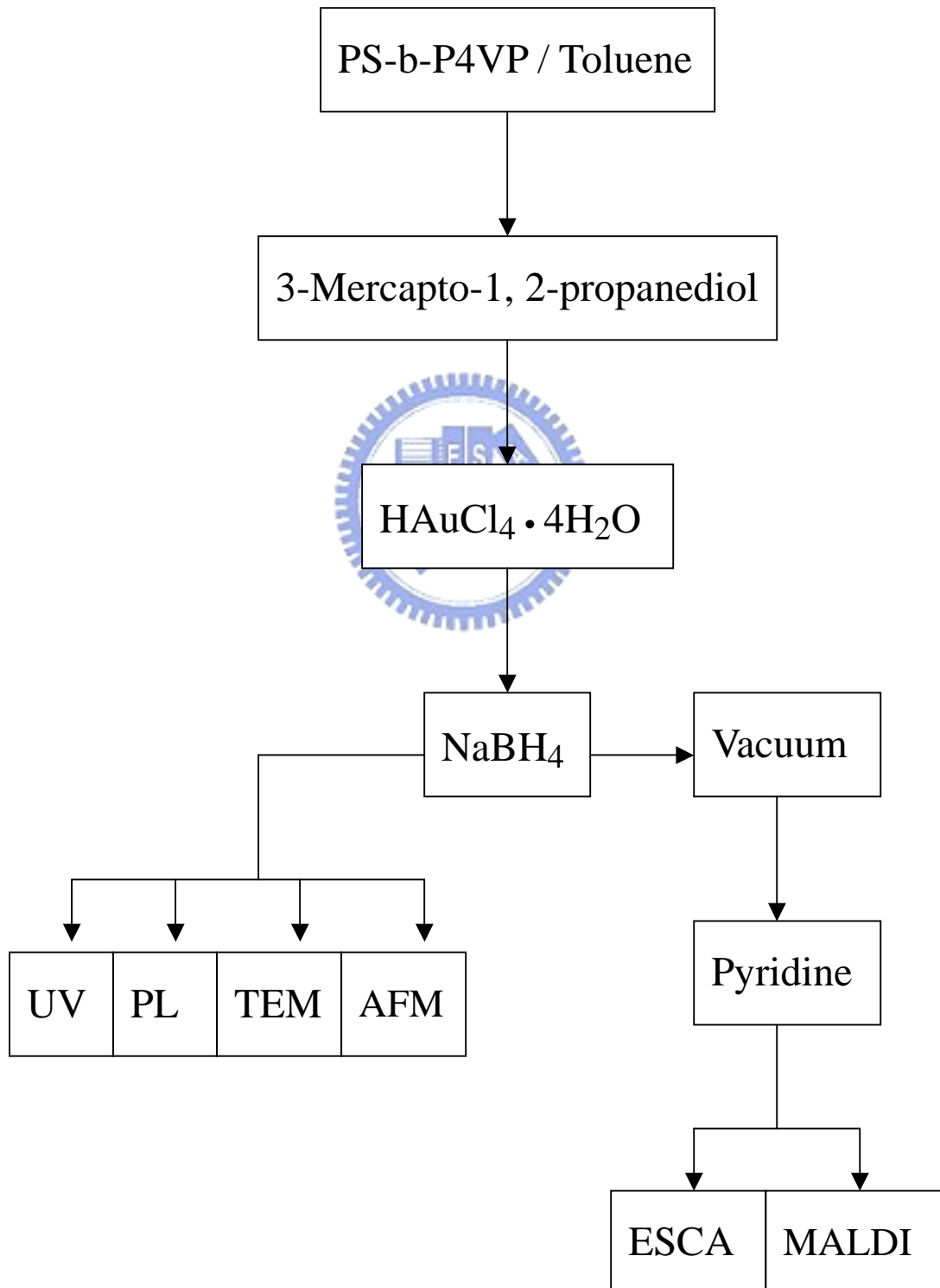


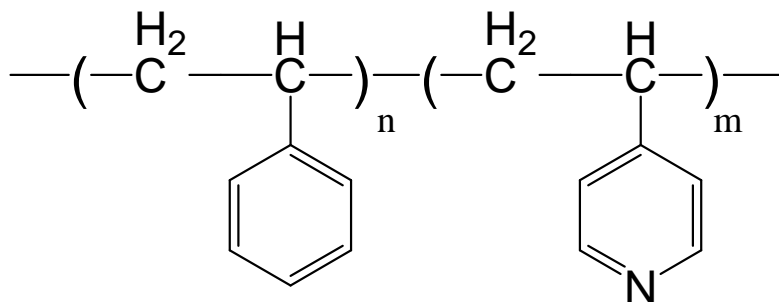
第二章 實驗

2-1 實驗流程



2-2 實驗藥品

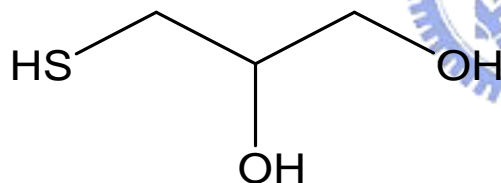
1. Poly (styrene-b-4-vinylpyridine) : PS-b-P4VP



製造商 : Polymer Source

- a. P110 : Mn = PS(47600)-P4VP(20900), PDI = 1.14
- b. P252 : Mn = PS(92700)-P4VP(32700), PDI = 1.13
- c. P229 : Mn = PS(336300)-P4VP(29400), PDI = 1.23

2. 3-Mercapto-1,2-Propanediol : MPDO



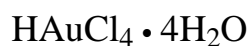
分子量 : 108.16 g/mol 沸點 : 118 °C

密度: 1.295 g/ml

純度 : 95 %

製造商 : Aldrich

2. Tetrachloroauric Acid Tetrahydrate :



分子量: 412.5 g/mol 密度: 3.9 g/ml

純度 : 99%

製造商 : Showa

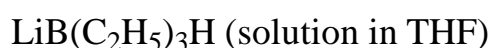
4. Sodium Bromohydride :



分子量 : 37.8 g/mol 熔點 : 400 °C

密度: 1.074 g/ml 純度 : 99 % 製造商 : Aldrich

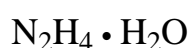
5. Lithium Tri-ethylbromohydride :



分子量 : 105.94 g/mol

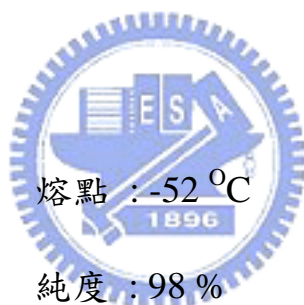
密度: 0.892 g/ml 濃度 : 1M 製造商 : Aldrich

6. Hydrazine hydrate :

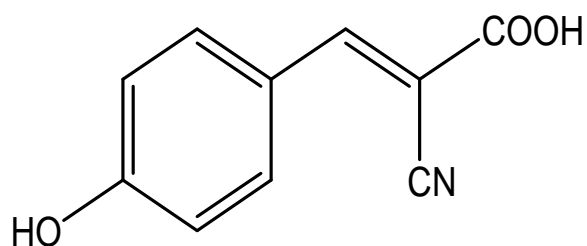


分子量 : 50.06 g/mol 熔點 : -52 °C 沸點 : 120~121 °C

密度: 1.027 g/ml 純度 : 98 % 製造商 : Lancaster



7. α -Cyano-4-Hydroxy-Cinnamic Acid^a : (4-CHCA)



分子量 : 190.13 g/mol 熔點 : 178 °C

密度: 0.875 g/ml 純度 : 96 % 製造商 : Lancaster

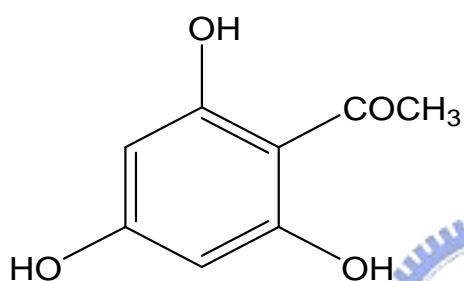
8. Mellittin^a :

Gly-Ile-Gly-Ala-Val-Leu-Lys-Val-Leu-Thr-Thr-Gly-Leu-Pro-Ala-Leu-Ile-Ser-Trp-Ile-Lys-Arg-Lys-Arg-Gln-Gln-NH₂

分子式 : C₁₃₁H₂₃₀N₃₉O₃₁ 純度 : 97 %

分子量 : 2847.56 g/mol 製造商 : Sigma

9. 2,4,6-Trihydroxy-Acetophenone^b : (246-THAP)



分子量 : 168.15 g/mol 熔點 : 219 °C

密度: 0.837 g/ml 純度 : 98 %

製造商 : Lancaster

10. Toluene :

分子式 : C₇H₈

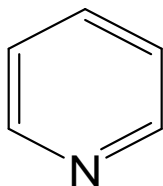
分子量 : 92.14 g/mol 沸點 : 110.6 °C

密度: 0.865 g/ml 純度 : 99.8 % 製造商 : TEDIA

a. 4-CHCA 及 Melittin 為 MALDI 質譜儀所用之校準標準品

b. 246-THAP 為 MALDI 質譜儀所用之基質，用於幫助樣品吸收雷射

11. Pyridine :




分子量 : 79.1 g/mol 沸點 : 153 °C

密度 : 0.944 g/ml 純度 : 99.5 % 製造商 : Showa

2-3 實驗儀器

1. 紫外光-可見光吸收光譜儀(UV-Vis absorption spectrometry)



製造商 : HP, 型號 : Agilent-8453, 用以了解樣品對紫外光及可見光的吸收強度。由樣品對光的吸收度, 代入 Beer's law, 量測得到樣品在波長在 200nm 至 1000nm 之間的光吸收圖譜。

2. 發光光譜儀(Photoluminescence spectroscopy, PL)

製造商 : Hitachi, 型號 : F-4500, 用以了解樣品的發光特性及推測其能階軌域。樣品經吸收一特定波長之激發光後電子受激發跳躍至激發態, 而後電子由激發態重回基態所釋放的能量以光的形式表現, 分為螢光和磷光, 以發光光譜儀量測其放射波長與能量。

3. 穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscopy)

製造商：Jeol，型號：2000FX，用以了解樣品內部結構。電子束由機台頂端熱鎢絲中射出，以 50 至 100kV 的電壓差加速之，經過電子聚焦透鏡後產生近似平行之電子束穿透樣品(此樣品厚度必須小於 100 nm)，再透過電子物鏡及投影透鏡將電子束投影至螢光屏上，形成影像。

4.原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy)

製造商：Digital Instruments，型號：Nanoscope IIIa，用以觀測樣品表面形貌及粗糙度分析。AFM 之探針一般由成份為 Si 或 Si₃N₄ 懸臂樑及針尖所組成，針尖尖端直徑介於 20 至 100nm 之間，藉由針尖與試片間的原子作用力，使懸臂樑產生微細位移，造成投射於針尖的光束偏折而測得表面結構形狀。其操作模式分為接觸式(Contact Mode)及輕敲式(Tapping Mode)。

5.超音波震盪器 (ULTRASONIC CLEANER)

製造商：DELTA，型號：D150

6.真空乾燥烘箱 (VACUUM DRYING OVEN)

製造商：CHANNEL，型號：VO30L

7.紫外光燈(Ultraviolet-Lamp)

製造商：UVP，型號：UVM-57

302 nm，115 V，60Hz

8. 基質輔助雷射脫附游離質譜儀 (Matrix-assisted laser desorption ionization-Time of Flight, MALDI-TOF)

製造商：Bruker Daltonics，型號：Biflex III，用以量測材料的

分子量。雷射脫附游離質譜儀 (Laser Desorption Ionization, LDI) 在

1960 年代初期被發展出來，主要是利用高能量的雷射光束照射於樣

品，樣品吸收雷射能量後脫附游離至加速電場，以質譜儀分析之。而

MALDI 與 LDI 最主要的差異在於 MALDI 的樣品中添加了可吸收特

定雷射波長能量的基質 (Matrix)，並將所吸收的能量傳遞給樣品分

子，使其獲得更大之脫附游離能量。飛行時間管 TOF 用以解析不同

質量數樣品離子。MALDI-TOF 主要組成元件為雷射、樣品游離室、

TOF 質量分析儀、離子偵測器及訊號處理系統。分析的方式是在樣

品分子脫附游離至氣相後，外加固定高電壓使其獲得固定的加速動

能後進入固定長度的飛行管，因所有不同質量數的分子所獲得的加

速動能皆相同，質量數較低的分子飛行速度較快，而依據到達偵測

器時間的不同即可達到質量分析的目的。圖 2-1 為 MALDI-TOF 的

運作示意圖。

9. 化學分析電子光譜儀 (Electron Spectroscopy for Chemical

Analysis,ESCA)

製造商：Physical Electronics，型號：PHI 1600，用以判定材料成分及其價數。利用光電效應，當具有足夠能量的電磁波(X-Ray)照射在材料表面上時，原子內的電子吸收了電磁波的能量，自原子內游離出來，稱為光電子。其動能為入射電磁波的能量減去該電子在原子內的束縛能(Binding Energy)。不同元素的光電子，具有特定的動能，從而推得材料表面元素的束縛能來判定成份。圖 2-2 為光電子發生原理示意圖。另外，當元素價電子被游離或氧化態增加時，電子束縛能會朝高位能移動，稱之為化學位移(Chemical Shift)，可據此判斷材料價數。



2-4 材料製備步驟

目的：在 PS-P4VP 微胞中合成單層保護金原子團簇
(Monolayer-Protected Gold Cluster, Au MPC)

1. 配製一 0.5 wt% 之 PS-b-P4VP 甲苯(Toluene)溶液。
2. 加入 3-Mercapto-1,2-Propanediol(以下簡稱為 MPDO)，並以超音波震盪 90 分鐘。所加入 MPDO 對 P4VP 相所含氮原子的莫耳比為 3:10。
3. 加入 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，攪拌 24 小時待其完全溶解。藉由控制本步驟所加入之 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 量調控 Au^{3+} 及 MPDO 的莫耳比。
4. 在 0°C 冰浴下加入 NaBH_4 ，攪拌 6 小時後將反應溫度緩慢回升至室溫。少量白色沉澱物伴隨著反應的進行逐漸產生。
5. 置入離心機以 2500 rpm 的轉速旋轉離心五分鐘後，捨棄沉澱物，抽取上層液至以錫箔紙包覆之樣品瓶，將之存放於冰箱(4°C)。製備至此步驟之樣品以下簡稱為 Au-MPDO (1:x)/SVP-y(Tol)，x 為 MPDO 比 Au 之莫耳比，Tol 表示為甲苯溶液，y 為不同分子量的 PS-P4VP 的編號，本實驗共使用 P110、P252、P229 三種。

6. Au- MPDO (1:x)/SVP(Tol)用以進行 UV、PL、TEM、AFM 分析。

7. 在真空下將 Au-MPDO (1:x)/SVP(Tol)的甲苯抽乾後，加入吡啶 (Pyridine)成為濃度為 0.2 wt%的溶液，置於以錫箔紙包覆之樣品瓶，將之存放於冰箱(4°C)。製備至此步驟之樣品以下簡稱為 Au-MPDO (1:x)/SVP-y(Py)，x 為 MPDO 比 Au 之莫耳比，Py 表示為吡啶溶液，y 為不同分子量的 PS-P4VP 的編號，本實驗共使用 P110、P252、P229 三種。

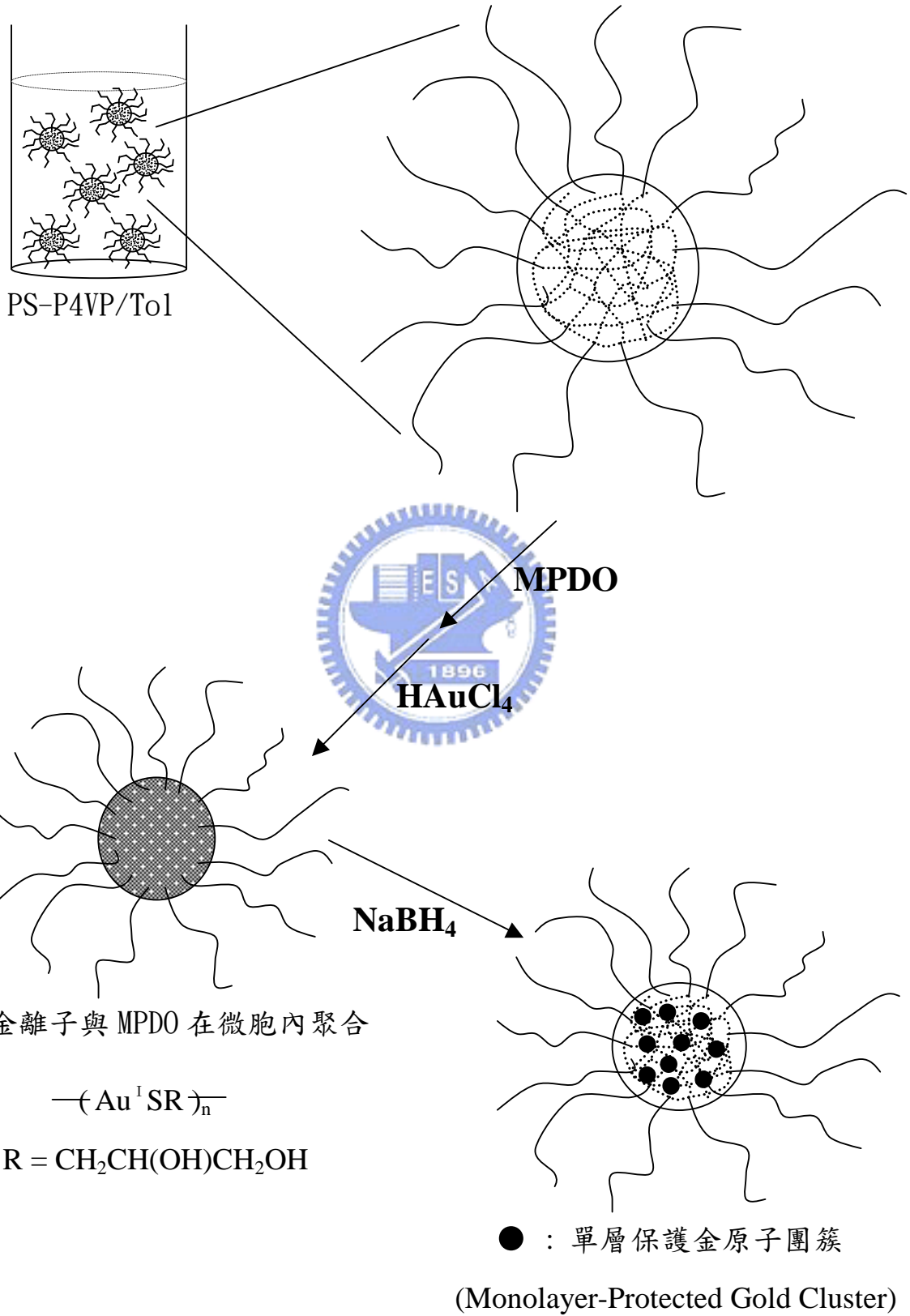
8. Au- MPDO (1:x)/SVP(Py)用以進行 ESCA、MALDI 分析。



示意圖

———— : PS

..... : P4VP



2-5 材料性質分析

1. 紫外光-可見光吸收光譜儀(UV-Vis absorption spectrometry)

將合成完的 Au- MPDO /SVP(Tol)置於石英槽中，以純甲苯為背景值 (Background)量測樣品在波長範圍 200 至 700 nm 之間的吸收強度，獲得吸收圖譜。

2. 發光光譜儀(Photoluminescence spectroscopy, PL)

將合成完的 Au- MPDO /SVP(Tol)置於石英槽中，量測獲知樣品光激發發光波長及其波峰之半高寬(FHWM)。量測參數如下：

Data mode: Luminescence

Scan speed: 1200 nm/min

Delay: 0 s

EX Slit: 10.0 nm

EM Slit: 10.0 nm

PMT Voltage: 400 V

Response: 0.5 s

3. 穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscopy, TEM)


滴一滴合成完的 Au- MPDO /SVP(Tol)在 200mesh 的鍍碳銅網上，利用浸泡塗佈(Dip-coating)在銅網表面留下一層薄膜，在大氣下待甲苯揮發後置入機台，以 100kV 的加速電壓觀測樣品。

4. 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy)

將合成完的 Au-MPDO /SVP(Tol)在 1 公分見方的矽基板(Si-Wafer)，以 2500rpm 的轉速旋轉塗佈(Spin-coating)一層薄膜在基材上，在大氣下待甲苯揮發後，置於機台，使用 Nano world NC-50 型探針以輕敲模式(Tapping Mode)分析樣品表面形貌及薄膜厚度。測量參數如下：

Resonance Freq. of tip : 250kHz
Scan Rate : 0.5Hz

5. 化學分析電子光譜儀 (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis,ESCA)



將合成完的 Au- MPDO /SVP(Py)滴在 0.5 公分見方的矽基板中央，在真空烘箱中將吡啶抽乾，在基板中央形成一片膜，置入機台測量，系統所用的 X 光光源為 Al 的 $K\alpha$ 光束(其能量為 1486.6eV)，因考慮導電度的因素，故將光束點對準在膜的邊緣，使光束點一半面積能照射在矽基板上。先進行綜觀掃描(Survey Scan)，量測得到束縛能(Binding Energy)由 0 至 1200 eV 的大範圍圖譜。再將掃描範圍縮小至 80~92eV，量測金 $4f_{5/2}$ 及 $4f_{7/2}$ 軌域的束縛能，由圖譜判定所製備的單層琉醇保護金原子團簇的價數。

6. 基質輔助雷射脫附游離質譜儀 (Matrix-assisted laser desorption ionization-Time of Flight, MALDI-TOF)

將合成完的 Au- MPDO /SVP(Py) 直接滴在 MALDI 專用的不鏽鋼基板上，待吡啶揮發後送入機台後開始量測。本實驗所使用之 MALDI-TOF 質譜儀配備一吸收波長在 337 nm 的氮氣脈衝雷射，及長度為 1.25 公尺的飛行時間管，可在線性或反射式模式下操作。本實驗採用線性模式，雷射打擊頻率皆設定為 4 Hz，打擊次數 90~200，採用負離子雷射，能量為 60~90 μJ ，加速電壓 $IS_1=19\text{ kV}$ ， $IS_2=17.3\text{ kV}$ ，先以 4-CHCA($MH^+=191.12\text{ m/z}$) 及 Melittin($MH^+=2848.53\text{ m/z}$) 作校準動作 (Calibration) 後，量測所製備的單層琉醇保護金原子團簇的分子量，並據此判定一顆金原子團簇是由幾個金原子及幾個琉醇分子所組成。

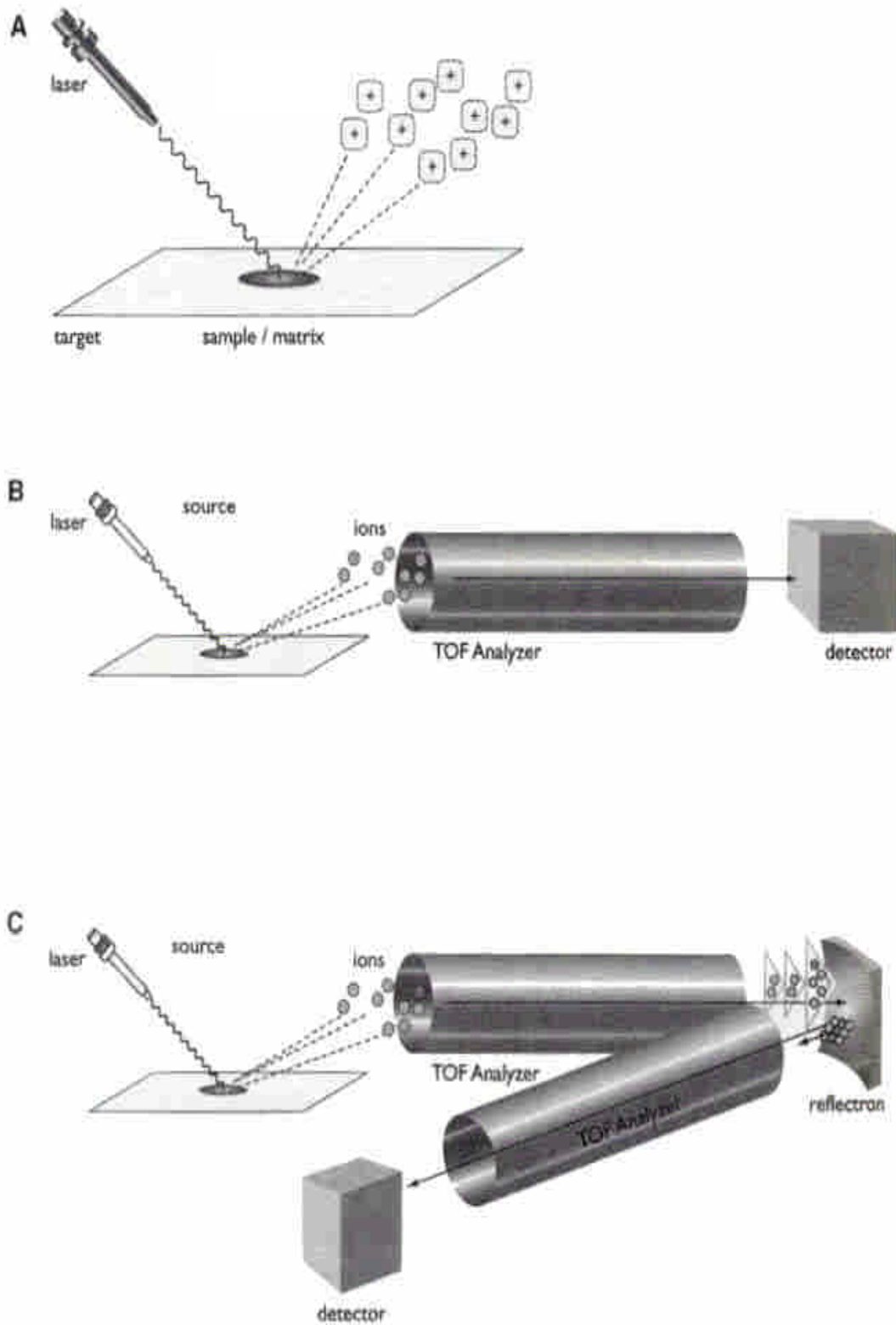


圖 2-1 MALDI-TOF Mass 的運作機制：A.以正離子雷射能量將樣品去脫附(Desorption)並游離，B.以飛行時間管（直線式）解析樣品質量數，C. 以飛行時間管（反射式）解析樣品質量數⁽⁴¹⁾。

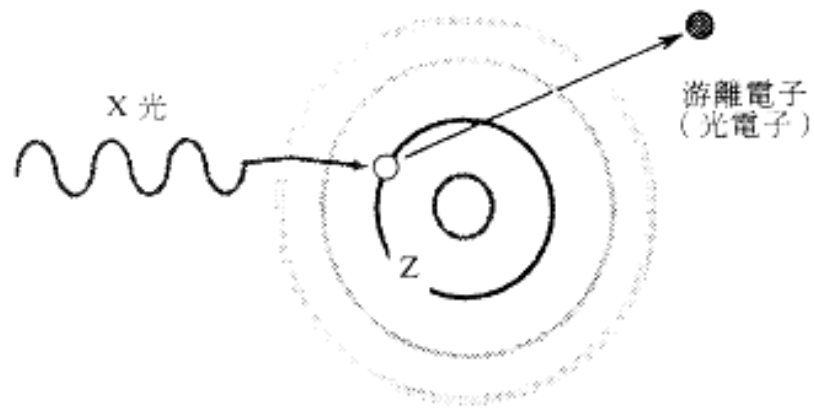


圖 2-2 光電子發生原理示意圖

