

總目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
誌謝.....	V
總目錄.....	VI
表目錄.....	VIII
圖目錄.....	IX
第一章 緒論.....	1
1-1 金原子團簇簡介.....	1
1-1.1 由金屬塊材到金屬原子團簇.....	1
1-1.2 單層保護金原子團簇(Monolayer-Protected Gold Cluster, Au MPC)的合成.....	3
1-1.3 單層保護金原子團簇的性質研究.....	4
1-2 塊式高分子簡介.....	6
1-2.1 塊式高分子的微相分離及結晶特性.....	7
1-2.2 塊式高分子微胞.....	7
1-2.3 塊式高分子微胞的應用.....	8
1-3 研究動機與目的.....	10
第二章 實驗.....	21
2-1 實驗流程.....	21
2-2 實驗藥品.....	22
2-3 實驗儀器.....	25
2-4 材料製備步驟.....	29
2-5 材料性質分析.....	32
第三章 結果與討論.....	37
3-1 實驗方法的選取.....	37
3-2 樣品製備過程的討論.....	39
3-3 數據與圖譜分析討論.....	41
3-3.1 紫外光-可見光(UV-Vis)吸收光譜圖.....	41
3-3.2 穿透式電子顯微鏡(TEM)及原子力顯微鏡(AFM)分析.....	42
3-3.3 化學分析電子光譜儀(ESCA)圖譜.....	44
3-3.4 基質輔助雷射脫附游離質譜儀(MALDI-TOF)圖譜.....	45
3-3.5 光激發光(PL)圖譜.....	50

第四章 結論.....52

參考文獻.....76



表目錄

表 1-1 六種文獻中以不同硫醇分子作為表面改質劑所合成出的 Au MPC 的性質列表.....	11
表 1-2 常見於塊式高分子鏈段的化學結構.....	12
表 3-1 金、硫、矽的光離子化截面積值及其特定軌域束縛能列表.....	53
表 3-2 Au ₄ 、Au ₅ 、Au ₆ 、Au ₇ -MPC 在不同 Au ₃ ⁺ /MPDO 莫耳比合成的含量百分比列表及趨勢圖.....	54



圖目錄

圖 1-1 金屬塊材能階量子化示意圖.....	13
圖 1-2 以(a)以 C ₆ -SH、(b)C ₁₂ -SH、(c)C ₁₈ -SH，做為表面改質劑的金奈米粒子的光吸收圖譜與尺寸的關係.....	14
圖 1-3 金原子團簇中 sp → sp(Intraband)及 sp → d(Interband)之間的電子躍遷的示意圖.....	14
圖 1-4 以 Dodecanethiol 為表面改質劑，m/z=29000 左右的 Au MPC 的 LDI 質譜圖.....	15
圖 1-5 以 DMSA 為表面改質劑的 Au MPC 的 LDI 質譜.....	15
圖 1-6 四種常見的塊式高分子結構.....	16
圖 1-7 熔融態塊狀高分子微相分離的示意圖.....	16
圖 1-8 PS-PI 雙塊式高分子的相圖(Phase Diagram).....	17
圖 1-9 雙塊式高分子微胞的示意圖.....	17
圖 1-10 塊狀高分子溶液中，微胞及凝膠的形成與濃度之間的關係.....	18
圖 1-11 在 PS-P4VP 微胞中合成出的鉑(Pd)奈米粒子的 TEM 照片.....	19
圖 1-12 (a)PS-P2VP 微胞溶液加入 H ₂ AuCl ₄ 、(b)為加入 N ₂ H ₄ 還原溶液(a)中 P2VP 相內的金離子，得到金奈米粒子的 TEM 照片.....	19
圖 1-13 在 NOR-b-NORCOOH 薄膜的 NORCOOH 相當中合成 CoFe ₂ O ₄ 奈米粒子的流程圖.....	20
圖 1-14 以 PS-b-PFS 做為模版所製備的鈷(Co)奈米點陣列的 SEM 圖.....	20
圖 2-1 MALDI-TOF Mass 運作機制示意圖.....	35
圖 2-2 光電子發生原理示意圖.....	36
圖 3-1 PS-P4VP(P229) + H ₂ AuCl ₄ ·4H ₂ O(Au:PVP=1:1 molar ratio)以六倍當量的 N ₂ H ₄ ·H ₂ O 還原後的 TEM 照片.....	55
圖 3-2 PS-P4VP(P229) + H ₂ AuCl ₄ ·4H ₂ O(Au:PVP=1:1 molar ratio)以六倍當量的 LiB(Et) ₃ H (1M in THF) 還原後的 TEM 照片.....	55
圖 3-3 PS-P4VP(P229) + H ₂ AuCl ₄ ·4H ₂ O(Au:PVP=1:1 molar ratio)以六倍當量的 NaBH ₄ 還原後的 TEM 照片.....	56
圖 3-4 (a) 在日光燈照射下的 Au-2OH MPC 溶液.....	57
(b) 紫外光燈照射下的 Au-2OH MPC 溶液.....	57
圖 3-5 用方法二，Au ₃ ⁺ : 2OH = 1 : 6 莫耳比下合成出的 Au-2OH MPC 的 UV-Vis 吸收光譜圖.....	58
圖 3-6 用方法二，Au ₃ ⁺ : 2OH = 1 : 6 莫耳比合成出的 Au-2OH MPC 的 MALDI 質譜圖.....	58

圖 3-7	用方法二， $\text{Au}_3^+ : 2\text{OH} = 1 : 6$ 莫耳比合成出的 Au-2OH MPC 質量數訊號記錄至 22000 m/z 的 MALDI 質譜圖.....	59
圖 3-8	Au-MPDO (1:x)/SVP-110(Tol)，x = 2、4、6、8 的 UV-Vis 吸收圖譜.....	59
圖 3-9	(a) PS-P4VP(P252) + MPDO + HAuCl_4	60
	(b) Au- MPDO (1:2)/SVP-252(Tol)-100k.....	60
	(c) Au- MPDO (1:2)/SVP-252(Tol)-200k.....	61
	(d) Au- MPDO (1:2)/SVP-110(Tol)-100k.....	61
	(e) Au- MPDO (1:2)/SVP-110(Tol)-200k 的 TEM 照片.....	62
圖 3-10	Au- MPDO (1:2)/SVP-252(Tol)、Au- MPDO (1:2)/SVP-229(Tol)、Au- MPDO (1:2)/SVP-110(Tol)的 AFM 圖.....	63
圖 3-11	以 AFM 量測(a) Au - MPDO (1:2)/SVP-252(Tol)、(b) Au - MPDO (1:2)/SVP-110(Tol)膜厚.....	64
圖 3-12	Au-MPDO / SVP(Tol)微胞以旋轉塗佈的方式在基板上製備薄膜的示意圖.....	65
圖 3-13	Au-MPDO(1:6)/SVP-110(Py)的 ESCA 綜觀掃描(Survey Scan)圖譜.....	66
圖 3-14	Au-MPDO(1:6)/SVP-110(Py) 的 Au $4f_{7/2}$ 及 $4f_{5/2}$ 軌域束縛能.....	66
圖 3-15	CHCA 及 Melittin 的 MALDI 質譜.....	67
圖 3-16	P110 的 MALDI 質譜.....	67
圖 3-17	(a)Au- MPDO (1:2)/SVP-110(Py) 的 MALDI 質譜.....	68
	(b)Au- MPDO (1:4)/SVP-110(Py) 的 MALDI 質譜.....	68
	(c)Au- MPDO (1:6)/SVP-110(Py) 的 MALDI 質譜.....	69
	(d)Au- MPDO (1:8)/SVP-110(Py) 的 MALDI 質譜.....	69
	(e)Au- MPDO (1:15)/SVP-110(Py) 的 MALDI 質譜.....	70
圖 3-18	(a)Au-MPDO(1:2)/SVP-229(Py), (b)Au-MPDO (1:2) / SVP-252(Py) 的 MALDI 質譜.....	71
圖 3-19	Au-MPDO(1:2)/SVP-229(Py) + THAP 的 MALDI 質譜.....	72
圖 3-20	Au-MPDO (1:6)/SVP-110(Tol)的 PL 圖譜與 UV-Vis 吸收圖譜.....	73
圖 3-21	Au-MPDO (1:4)/SVP-110(Tol)、Au-MPDO (1:6)/SVP-110(Tol)、Au-MPDO (1:8)/SVP-110(Tol)三種樣品的 PL 圖譜.....	74
圖 3-22	以 meso-2,3-dimercaptosuccinic acid 為改質劑的 Au_{12} MPC 的 PL 圖譜及 UV-Vis 吸收圖譜.....	75