

第一章 緒論

1-1 金原子團簇簡介

原子團簇(Cluster)泛指由數個至數百個原子所組成的聚集體，一個原子團簇可以由同一種原子所組成，也可以包含數種不同原子。原子團簇因為性質上的差異，而被視為一種不同於微觀單一原子和巨觀塊材(Bulk Matter)的“介微觀”(Mesoscopic)物質。

其中，金屬原子團簇(Metal Cluster)近十年來引起了科學家極大的興趣，因為透過研究它所表現出的截然不同於金屬塊材的電學及光學的性质，能夠幫助我們瞭解當材料尺寸由巨觀塊材縮小至微觀狀態時，電子能階量子化的詳細狀況。

1-1.1 由金屬塊材到金屬原子團簇

金屬由於沒有能帶間隙(Band Gap)，所以金屬塊材發光(Luminescence)的能力相當差。1969年，A. Mooradian 量測到金膜及銅膜光激發光(Photoluminescence)的發光量子效率(quantum yield)為 10^{-10} 。(1)

以半導體為例來說明能帶間隙發光，當吸收可見光或紫外光時，其位於基態(ground state)能階的電子會被激發至激發態(excited state)。而當激發電子直接遷移(Direct Transition)過能帶間隙，回到價帶與電洞重合產生

電子電洞對(electron-hole pair)，若此能量的減少能夠以光的形式釋放，則稱為直接能隙半導體，如 CdS、ZnS 等均具有直接能帶間隙(Direct Band Gap)。此外還有一類能量以熱能形式釋放的間接能隙半導體，如 Si、Ge，在此不討論。而沒有能隙的金屬，激發電子直接衰退(Decay)落回價帶的電洞，其能量減少則是以非輻射 (Nonradiative) 的形式釋放，因此金屬塊材(Bulk)也就不會有發光現象。

當然，若是在位置較高的能帶中能夠出現能隙(Energy Gap)，金屬也是會有發光性質的。而提到能隙，自然會想到分子，分子本身電子軌域就有能階差，因此在金屬的發光性質研究方面，有機金屬化合物也是其中一個切入的方向⁽²⁾⁽³⁾。

另一方面，金屬隨著尺寸不斷的縮小，原本連續的能帶會量子化(Quantized)，成為不連續的能階(如圖 1-1 所示)，則能帶中就出現能隙而有機會產生發光性質了。尺寸小於 2 nm 的金原子團簇的光激發光(PL)現象即是電子能階量子化的結果。

因此，藉由研究小尺寸金原子團簇的發光性質，我們也有機會更詳細的瞭解電子能階量子化的演進 (Evolution)。

1-1.2 單層保護金原子團簇(Monolayer-Protected Gold Cluster, Au MPC)

的合成

在金屬原子團簇的研究領域當中，以硫醇分子(Thiolate)作為表面改質劑的單層保護金原子團簇(Monolayer-Protected Gold Cluster, Au MPC)被視為此類研究的標準系統之一，本節將討論其合成法。

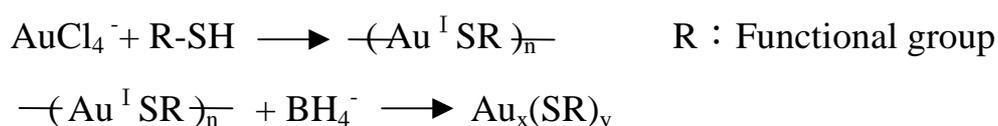
金原子團簇就是尺寸相當小的金奈米粒子，文獻中目前並無明確定義。一般而言，小於 2 nm 的金奈米粒子就能夠稱為金原子團簇，因為許多性質的差異就是以 2 nm 作為分野(見 1-1.3 節)。

雖然性質不同，但金原子團簇與金奈米粒子是由一樣的元素所組成，它們的合成方式也是一樣的，差別只在於合成條件的不同造成的尺寸差異。在此介紹金奈米粒子的合成法及其與金原子團簇在合成上的差異。

早期金奈米粒子的研究以 Schmid 合成出的 $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ ⁽⁴⁾ 最具代表性，此法需要較為嚴謹的合成步驟。1993 年，Mulvaney 和 Giersig 提出了以硫醇分子為表面改質劑合成金奈米粒子的可能性⁽⁵⁾，1994 年 Brust 和 Schiffrin 以兩相法（水相、有機相）合成出以長碳鏈硫醇($\text{C}_{12}\text{-SH}$)保護的金奈米粒子⁽⁶⁾。此法合成便利、能夠控制粒子尺寸並得到較小的尺寸分佈，且產物穩定。1995 年 Brust 再以單相法合成出以 p-mercaptophenol 保護的金奈米粒子⁽⁷⁾，證明了此法能夠適用於具有不同官能基的硫醇分子。自此，在金奈米粒子的研究領域裡，由 Brust 和 Schiffrin 所發展出來

的硫醇保護金奈米粒子合成法廣為採用。

Brust-Schiffrin 的金奈米粒子合成法分成兩個步驟，加入硫醇分子到 HAuCl_4 溶液中後，硫醇分子與金離子產生聚合⁽⁸⁾，接著加入 NaBH_4 ，得到硫醇保護金奈米粒子。下列反應式為金奈米粒子的合成過程：



金原子團簇是以相同的步驟，但不同的反應條件來製備。當合成硫醇保護金奈米粒子時改變反應條件：提高硫醇比金的莫耳比、降低反應溫度，則能夠得到尺寸小於 2 nm 的單層保護金原子團簇(Au MPC)。另外，快速加入還原劑、採用擁有較大立體障礙化學結構(Bulky Sterical Structure)的硫醇分子，產物尺寸則會較為均勻⁽⁹⁾。

1-1.3 單層保護金原子團簇的性質研究

金奈米粒子由於表面電漿子共振效應(Surface Plasmon Resonance)會吸收波長在 500 nm 到 600 nm 之間的可見光，因此其溶液呈現暗紅色。而此吸收的強度隨著粒子尺寸的縮小而減弱變寬(Broaden)，在尺寸小於 2 nm 之後幾乎消失⁽¹⁰⁾，如圖 1-2 所示。因此 2 nm 可視為金奈米粒子與金原子團簇的分野。

金的塊材是活性相當低的鈍金屬，不過奈米尺寸的金粒子卻相反，它

能夠催化 CO 及 H₂ 的氧化反應⁽¹¹⁾⁽¹²⁾、NO 還原反應⁽¹³⁾、水-氣相轉移反應 (Water-Gas Shift Reaction)⁽¹⁴⁾、CO₂ 的氫化反應⁽¹⁵⁾。此外，文獻指出金奈米粒子在尺寸接近 2 nm 時，對 CO 氧化反應的催化能力有增強的趨勢⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。

近年來，單層保護金原子團簇光激發光(PL)現象成為另一個研究課題。Au MPC 的發光量子效益(Quantum Yield)可以達到金屬塊材的 10⁸ 倍⁽¹⁸⁾。關於發光機制，R.L. Whetten 提出兩種可能性，分別是 sp → sp(Intraband)及 sp → d(Interband)軌域之間的電子躍遷⁽¹⁹⁾ (圖 1-3 為其示意圖)，但更詳盡的發光機制目前仍無法完全瞭解。例如，表 1-1(由 Chem. Phys. Lett.期刊中節錄⁽¹⁸⁾)列出數種以不同硫醇分子作為表面改質劑所合成出的單層保護金原子團簇，比較它們的光激發光波長與金原子個數關係後發現，Au MPC 的光激發光波長並不隨金原子個數的減少而產生藍位移現象(Blue Shift)，這是因為所比較的 Au MPC 上所接著的表面改質硫醇分子種類不同，也顯示了硫醇分子對 Au MPC 的電子能階軌域有著不可忽視的影響⁽²⁰⁾。

雷射脫附游離質譜技術(Laser Desorption Ionization, LDI-Mass)對於金原子團簇的研究相當重要，因為金原子團簇的直徑大小不易判定，以金原子個數來表達團簇大小是較為合理的作法，因此需要質譜儀來量測原子團簇中所含金原子個數。

由於雷射會造成 C-S 鍵結的斷裂並將樣品游離⁽¹⁸⁾，因此所有的訊號以 $Au_nS_m^-$ 的形式表現，增加分析的便利性。例如，圖 1-4 是以長碳鏈硫醇(Dodecanethiol)為表面改質劑，質量數在 29000 左右的金原子團簇的 LDI 質譜圖⁽²¹⁾，可以看到金原子個數密集分佈在 130 到 150 之間。另外，圖 1-5 則為以 DMSA(meso-2,3-Dimercaptosuccinic Acid)為表面改質劑的 Au MPC 的 LDI 質譜⁽²²⁾，金原子數分佈在 8 到 14 之間。在 2-3、2-5 兩節當中，將會更詳細地介紹雷射脫附游離質譜技術。

1-2 塊式高分子簡介



以共價鍵接合不同化學結構的高分子鏈段(Chain)，稱為塊狀高分子(Block Copolymer)。常見的塊狀高分子種類有雙塊式高分子(Di-block Copolymer)、三塊式高分子(Tri-block Copolymer)、星狀塊式高分子(Star-block Copolymer)、隨機多塊式高分子(Random Multi-block Copolymer)如圖 1-6 所示。常見於塊式高分子鏈段的化學結構及其名稱則列於表 1-2。而本實驗所使用的是雙塊式高分子 PS-P4VP。

1-2.1 塊式高分子的微相分離及結晶特性

因為塊狀高分子結合性質差異大的高分子鏈，因此能夠擁有微相分離(Microphase Separation)的特性，形成週期性的規則微結構(Periodicity =

1~100 nm)。在高溫融熔態 (Melt) 時，高分子鏈能夠均質混合 (Homogeneously Mixed)，但是隨著溫度的下降，則微相分離的趨勢就會越來越大，而當 $\chi N > (\chi N)_{ODT}^{(26)}$ 時，便能夠形成規則微相結構 (χ = Flory-Huggins interaction parameter, N = Degree of polymerization, ODT = Order-disorder transition)，圖 1-7 為融熔態塊狀高分子的微相分離示意圖。

另外，在融熔態塊狀高分子凝固的過程，擁有結晶特性的高分子鏈段會延展 (Extended) 或折疊 (Folded) 而成為結晶體，形成微結構 (但週期性與融熔態微相分離不同)，且此結構會隨著鏈段比例的改變而得到不同的結晶型態 (Morphology)。如圖 1-8 為 PS-PI 雙塊式高分子的相圖 (Phase Diagram)。



1-2.2 塊式高分子微胞

塊狀高分子一個相當重要的特性就是能夠形成微胞。當一包含兩種極性差異大的鏈段的塊式高分子溶解成溶液時，會因為不同鏈段對溶劑溶解度的不同而形成微胞 (Micelle)，如圖 1-9 所示。例如當本實驗所使用的 PS-P4VP 塊狀高分子溶於低極性的甲苯 (Toluene) 時，由於甲苯對 PS 的溶解度好，對 P4VP 的溶解度差，因此在溶液中形成 PS 為殼 (Shell) P4VP 為核 (Core) 的微胞。

在塊狀高分子溶液中，微胞的形成與濃度有關，以圖 1-10 說明之。

當溶液濃度小於 cmc(Critical Micelle Concentration)時，分子鏈各自獨立。當濃度大於 cmc 後，則能夠形成微胞。但是當濃度過高，超過 cgc(Critical Gel Concentration)後則溶液中的塊狀高分子會呈現凝膠狀態。其中 cmc 可以數學式表達： $\ln(\text{cmc})=(\Delta_{\text{mic}}H^0/RT)+\text{const.}$ ⁽²⁶⁾

1-2.3 塊狀高分子微胞的應用

由於微胞系統包含了兩個極性不同的區域，且單一微胞的尺寸可以約在數個到數十奈米之間，所以能夠“微觀地混合”(Mixed Microscopically)兩種不相容的物質。部分文獻就提出了利用這種特殊能力，能夠在微胞當中合成奈米粒子。例如，Hanying Zhao和E. P. Douglas在PS-P2VP微胞當中合成出CdS⁽²⁷⁾及Cd_yZn_{1-y}S⁽²⁸⁾奈米粒子。Lyudmila M. Bronstein利用不同還原劑將PS-P4VP微胞當中的鉑離子還原，而得到鉑(Pd)奈米粒子(圖 1-11為其TEM照片)，並比較使用不同還原劑所得到的鉑奈米粒子催化氫化反應(Hydrogenation)的能力強弱⁽²⁹⁾。Martin Möller則以N₂H₄(Anhydrous)還原PS-P2VP微胞內的金離子而得到9 nm 的金(Au)奈米粒子⁽³⁴⁾，圖1-12以TEM照片比較其還原前後的差別。此外，塊狀高分子微胞與磁性奈米粒子的結合也是一個有趣的主題，Peter Kofinas在2002年提出了一種在 NOR-b-NORCOOH

(polynorbornene-b-polynorbornene-dicarboxylic acid) 薄膜中合成出 CoFe_2O_4 奈米粒子的方法⁽³⁰⁾，流程如圖 1-13 所示。由於磁偶極(Magnetic Dipole)的關係，磁性奈米粒子在溶液中相當容易聚集。2003 年，Frédéric S. Diana 提出在 PS-P2VP 微胞中合成鈷(Co)奈米粒子，能夠避免聚集的問題⁽³¹⁾。一般而言，在合成上塊狀高分子微胞能夠控制奈米粒子的尺寸分佈(Size Distribution)，並能夠發揮安定的作用(Stabilizer)。

另一方面，由於塊狀高分子在薄膜製備上所展現出的高度方便性，許多研究團隊都在發展以塊狀高分子做為模版(Template)，建構大面積二維無機奈米結構的方法。其中又以數種適合製作大面積模版的雙塊狀高分子最為常見，如：PS-b-PMMA、PS-b-PEO、PI-b-PEO 及 PS-b-PVP。2002 年，Thomas P. Russell 發表了利用 PS-b-PMMA 薄膜做為模版，製備二維鈷奈米點陣列(Cr Nanodots Array)的方法⁽³²⁾。鈷(Co)的奈米點陣列(圖 1-14 為其 SEM 圖) 則能夠以 PS-b-PFS 做為模版製備而得⁽³³⁾。另外，金(Au)⁽³⁴⁾ 及氧化鐵(Fe_2O_3)⁽³⁵⁾ 的二維奈米點結構也能夠以 PS-PVP 微胞做為模版，經氧氣電漿(O_2 -Plasma)處理後成功製備出，且以此製程所獲致的金奈米點已被證明了對 CO 氧化反應有催化活性⁽³⁶⁾。

1.3 研究動機與目的

為了更嚴謹的研究尺寸對 Au MPC 的光激發光現象的影響，所合成出的樣品尺寸分佈夠不夠均勻是相當重要的，因為若是樣品內同時存在不同尺寸的 Au MPC，在研究其光激發光(PL)性質時很有可能被錯誤的發光波長所誤導。另外，已有文獻指出尺寸較大的 MPC 常會抑制(Quench)放光現象⁽³⁷⁾，

本實驗的目的是發展以 PS-PVP 微胞做為反應器 (Reactor)，合成以親水性硫醇分子(3-Mercapto-1,2-propanediol, MPDO) 作為表面改質劑的 Au MPC 的新方法，希望藉由微胞侷限反應範圍的作法，能夠幫助我們合成出尺寸更均勻的 Au MPC。另外還將分析比較不同合成條件的影響，並探討其光學性質。

本實驗方法的另一個優勢在於，能夠利用 PS-P4VP 微胞做為模版 (Template)引導 Au MPC 在基材上排列，以期增加其應用性。