

第三章 結果與討論

3-1 實驗方法的選取

本研究主要的目的是在不破壞 PS-P4VP 微胞結構的前提下在微胞內合成出單層硫醇保護金原子團簇，因此，適當還原劑的選擇對本實驗的合成來說是很重要的一環。

為了瞭解還原劑對微胞的影響，我們參照 Martin Möller 於 2000 在 Langmuir 期刊上發表的文章所報導的作法⁽³⁴⁾，先將 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 分散至 PS-P4VP(P229)微胞的 P4VP 相當中，再加入莫耳數六倍於金離子的還原劑，使 P4VP 相當中的金離子反應成金奈米粒子。在此，比較了三種不同的還原劑： $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiB}(\text{Et})_3\text{H}$ (1M in THF)、 NaBH_4 ，並以穿透式電子顯微鏡照片分析可清楚辨別這三種還原劑對金奈米粒子合成反應的差異。由於 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的還原能力極強、反應速度快，從圖 4-1 中發現以其作為還原劑所合成出的金奈米粒子尺寸大小分佈差。在 $\text{LiB}(\text{Et})_3\text{H}$ 方面，因其為 1M 的 THF 溶液，在反應過程中必定有 THF 的摻入，因而破壞了 PS-P4VP 微胞的結構，如圖 3-2。相較之下，以較溫和的 NaBH_4 還原所得的金奈米粒子較為均勻，且微胞結構亦未被破壞，見圖 3-3，是故本實驗的合成皆採用 NaBH_4 作為還原劑。由於此法所合成出的金奈米粒子表面並未接著親水性表面改質劑來提供與 P4VP 相之間的作用力，圖中

可看到部分的奈米粒子其實已經脫離 P4VP 的包覆，以上述方法合成，這似乎是無法避免的，但本實驗在微胞中合成的硫醇保護金原子團簇因有硫醇分子官能基的作用而能夠解決此問題。

此外，為了比較在微胞內與在水相中合成的硫醇保護金原子團簇的差異，因此先在水溶液中合成以親水性 MPDO 作為表面改質劑的單層保護金原子團簇(以下簡稱 Au-MPDO MPC)以供分析比較。水相中 Au-MPDO MPC 合成步驟如下(合成法乃參照 Ref.19):反應過程皆是在 0 °C 冰浴下進行。首先將 3-Mercapto-1,2-Propanediol (MPDO)水溶液逐滴加入 HAuCl_4 水溶液中(Au: MPDO =1:6 molar ratio)，反應三十分鐘，緩慢逐滴加入 NaBH_4 水溶液(Au: NaBH_4 = 1:6 molar ratio)，兩小時後反應溫度回升至室溫，所需之 Au-MPDO MPC 製備完成。紫外光燈照射下可以肉眼看見所製備的 Au-MPDO MPC 發出橘光，日光燈下則呈白色混濁，如圖 3-4 所示。合成完之後所形成的白色沈澱物，應是因粒子間氫鍵作用力所造成的聚集(Aggregation)，此沈澱物無法在水溶液中分散的很好，Ref.22 中亦有報導類似情形。圖 3-5 為 Au-MPDO MPC 的 UV-Vis 吸收圖譜，在此圖中可發現，Au-MPDO MPC 在 500~600 nm 左右並無吸收，表示其尺寸已小於 2 nm，363 nm 的吸收為配位基、金屬之間的電荷轉移(Ligand to Metal Charge Transfer, LMCT)所造成的吸收⁽¹⁸⁾，330 nm 的吸收應為其能隙(Energy Gap)的吸收。圖 3-6 為 Au-MPDO MPC 的 MALDI

質譜，顯示樣品中大部分的單一粒子所含金的原子數在六到十六之間。

圖 3-7 為 Au-MPDO MPC 質量數(m/z)記錄至兩萬的 MALDI 質譜，用以證明樣品的質量數在六千(m/z)之後並無分佈。

3-2 樣品製備過程的討論

當 PS-P4VP 溶於甲苯時，由於親油端分子鏈 PS 及親水端分子鏈 P4VP 的極性差異，會形成一 PS 為殼 P4VP 為核之微胞系統 (Micelle System)。本實驗共使用了三種不同分子量的 PS-P4VP，分別是 P110、P229、P252，三者所形成的微胞尺寸不相同 (見 3-3.2 節)。分子量的差異及兩鏈段的比例，皆會影響微胞的大小，細節在此不加討論。步驟二所加入的 MPDO 會藉由其醇基及硫醇基上的氫原子與 P4VP 分子鏈上的氮原子孤對電子產生氫鍵，使得 MPDO 分子得以分散至 P4VP 相，步驟三所加入的 $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 亦會分散至 P4VP 相，侷限 Au 離子與 MPDO 只在微胞中聚合，此時溶液還是透明無色的。由於 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 相當容易吸水，為避免秤量上的誤差，加入 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的步驟是在手套箱 (Dry Box) 當中進行。

在此有一點值得注意，若是將步驟二跟三順序對調，也就是先加入 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 再加入 MPDO 之後，則在未加入還原劑之前，整個溶液就變成暗紅色，顯示已生成金奈米粒子。推論應是因為硫醇分子本身就

具有微弱的還原能力⁽²²⁾，所以若微胞中已先存在金離子，則金離子在微胞中為主要的(Major)，加入後逐漸分散到微胞內的 MPDO 分子在反應進行時的數量則相對少很多，所以無法趕在將金離子還原以前與之產生交聯，則於此條件下 MPDO 所扮演的角色則比較近似於還原劑，而非介面改質劑。

在步驟四加入 NaBH_4 之後，隨著反應的進行，逐漸產生了少量的白色沈澱物，為反應的副產物，如： $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{NaCl}$ ，可以離心法或濾紙去除之。

製備完成的樣品在日光燈下透明無色，在紫外光燈(302 nm)照射下發出橘光。樣品裝在以錫箔紙包覆的樣品瓶中並存放於冰箱是因為光的照射及熱能皆會造成 C-S 鍵結的斷裂⁽¹⁸⁾，而使得微胞中的 Au- MPDO MPC 失去介面改質劑的保護。

樣品製備至步驟五稱為 Au-MPDO (1:x)/ SVP-y(Tol)，用以進行 UV-Vis、PL、AFM、TEM 分析，但若是作 ESCA、MALDI 量測，則必須進行步驟七，將樣品改成吡啶溶液 Au-MPDO (1:x)/ SVP-y(Py)。原因在於 Au-MPDO (1:x)/ SVP-y(Tol) 中 Au-MPDO MPC 所處的 P4VP 相為核(Core)，成膜之後 Au-MPDO MPC 被包覆於膜內，導致 ESCA 無法量測到 Au 的訊號，而 MALDI 的雷射也無法照射膜內，將 Au-MPDO MPC 去脫附 (Desorption)。反之，Au-MPDO(1:x)/SVP-y(Py) 則與

Au-MPDO(1:x)/SVP-y(Tol)相反，是 PS 相為核，Au-MPDO MPC 所處的 P4VP 相成膜後裸露於外層，因此 ESCA 及 MALDI 皆可量測到 Au-MPDO MPC 的訊號。

3-3 數據與圖譜分析討論

3-3.1 紫外光-可見光(UV-Vis)吸收光譜圖

圖 3-8 為 Au-MPDO (1:x)/SVP-110(Tol)， $x = 2、4、6、8$ 四種樣品的 UV-Vis 吸收圖譜，皆已扣掉相同濃度的純 P110 的吸收值，並以所加入的金含量比作標準化(Normalized)的動作。

首先注意到，500 到 600 nm 之間並無表面電漿子共振的吸收，表示在 PS-P4VP 微胞中所合成出來的 Au-MPDO MPC，尺寸是小於 2 nm 的。由於大於 2 nm 的金奈米粒子表面佈滿密集的電子雲，造成遮蔽的效果，使光無法穿透，而在 500~600 nm 這個波段的光，則會與電子雲共振而被吸收。而當金奈米粒子小於 2 nm 之後，電子雲的遮蔽效果消失，使得光得以穿透，因此，表面電漿子共振的吸收消失的意義，還代表了此 Au-MPDO MPC 將能夠表現出量子效應，以光學性質來表現內部的能階狀況。

圖 3-8 與圖 3-5 相當類似，由於已經扣除了 PS-P4VP 的吸收，圖中所見即是在 PS-P4VP 微胞中的 Au-MPDO MPC 的吸收。位於 368 nm 位

置的波峰也應為配位基、金屬之間的電荷轉移(LMCT)所造成的吸收，可以發現此吸收峰明顯的隨著合成時 MPDO 比例的減少而減弱，且在合成條件 $\text{Au}_3^+ : \text{MPDO} = 1:2$ 的 UV 圖譜在 368 nm 位置則幾乎完全沒有吸收峰，其所代表的意義將在 3-3.4 節連同 MALDI 的數據一起討論。

另外，位於 336 nm 位置的波則是因為被此 Au-MPDO MPC 內部軌域中最容易受激發而躍遷的軌域能隙所吸收（參照光激發圖譜 3-21）。

3-3.2 穿透式電子顯微鏡(TEM)及原子力顯微鏡(AFM)分析

圖 3-9 列出四張 TEM 照片，分別是(a) PS-P4VP(P252) + MPDO + HAuCl_4 -100k、(b) Au-MPDO (1:2)/ SVP-252(Tol) -100k、(c) Au-MPDO (1:2)/ SVP-252(Tol) -200k，(d) Au-MPDO (1:2)/ SVP-110(Tol) -100k，(e) Au-MPDO (1:2)/ SVP-110(Tol) -200k 以上五組樣品皆是在 $\text{Au}^{3+} : \text{MPDO} = 1:2$ 條件合成的。圖(a)~(c)採用 P252 的原因在於 P252 的 P4VP 分子量最大，所形成的微胞尺寸也最大，最利於觀測微胞內的變化，而觀察 $\text{Au}^{3+} : \text{MPDO}$ 比例為 1: 2 的樣品也是基於同樣的考量。而(d)、(e)則是用以對照(b)和(c)，比較改變 PS-P4VP 的種類對於所合成的 Au-MPDO MPC 是否有影響。

圖 3-9 中顏色較深的部分即是包含 Au-MPDO MPC 的 P4VP 相部分。原本希望藉由圖 3-9(a)、(b)來比較加入還原劑前後微胞內微觀上的改

變，並判斷還原後形成在微胞中的 Au-MPDO MPC 尺寸大小。圖中顯示，還原後微胞有縮小的傾向，但是並無法由圖中看出還原前後微胞內部的狀況有何明顯差異，也無法看出 Au-MPDO MPC 的尺寸大小。而比較圖 3-9 (b)、(c)與(d)、(e)亦無法看出改變 PS-P4VP 的種類對合成結果的影響。

另外，將倍率調高至 200k，如圖 3-9(c)、(e)，亦無法明確解析出所合成出在微胞內的 Au-MPDO MPC 的尺寸，雖可看到微胞中有一些尺寸在 1 nm 左右的顆粒，但很明顯的較大尺寸的顆粒其實只佔了極小的比例，並不能以此判定所合成出的 Au-MPDO MPC 尺寸為 1 nm。因此我們認定微胞內大部分的 Au-MPDO MPC 尺寸都應在 1 nm 以下(根據 MALDI 所得到的數據所做出得判斷，見 3-3.4 節)，唯因以本實驗所使用的 TEM 機型解析度無法高到能夠明確的分辨出粒子尺寸。因此在本實驗當中，以 TEM作為判定 Au-MPDO MPC 尺寸的工具並非嚴謹的作法。

雖然未能以 TEM解析出 Au-MPDO MPC 的尺寸，但圖 3-9 證明了合成完之後的 Au-MPDO MPC 的確還留在 P4VP 相當中，而 PS-P4VP 的微胞結構也未被破壞。另外還得到了關於 P4VP 相尺寸的資訊(基於所有 Au-MPDO MPC 均勻分散於 P4VP 相的前提之下)，P110 : 20~35nm，P229 : 20~40 nm (見圖 3-3)，P252 : 40~65 nm。

圖 3-10 (a) 列出了 Au-MPDO (1:6)/SVP-252(Tol)的原子力顯微鏡 (AFM) 圖片，(b)和(c)則分別為 Au-MPDO(1:6)/SVP-229(Tol)以及

Au-MPDO(1:6)/SVP-110(Tol)，以顏色的深淺代表高度，表現出薄膜的表面形貌，其中顏色較淺的部分為包覆著 Au-MPDO MPC 的 P4VP 相。以 AFM 量測膜厚得知膜厚約在 27 nm 左右（見圖 3-11），小於 P4VP 相的尺寸，表示此薄膜為單層結構。圖 3-12 為 Au-MPDO / SVP(Tol)以旋轉塗佈的方式在基板上製備薄膜的示意圖。

圖 3-9 的 TEM 照片顯示，經過所有實驗步驟之後，PS-P4VP 微胞結構並未受到破壞，而圖 3-10 的 AFM 圖片則可看出，PS-P4VP 仍保有其自組裝(Self-Assembly)的能力，並可利用旋轉塗佈的方式形成一單層薄膜，代表可以藉由此法，引導 Au-MPDO MPC 在基板上進行排列。



3-3.3 化學分析電子光譜儀(ESCA)圖譜

以 ESCA 圖譜鑑定金屬的價數是一種廣為接受的方法。圖 3-13 為樣品 Au-MPDO(1:6)/ SVP(Py)的 ESCA 綜觀掃瞄(Survey Scan)圖譜(Binding Energy=0~1200 Ev)，圖 3-14 則是同一樣品將掃瞄範圍縮小到 80~92 eV 的 ESCA 圖譜，量測樣品中所含 Au-MPDO MPC 的 Au $4f_{7/2}$ 及 $4f_{5/2}$ 軌域束縛能的精確值。

由於所用之基材是矽晶片，因而在圖譜 3-13 中出現 Si- 2p、2s 的訊號，圖中碳的訊號(C 1s)來自於 PS-P4VP 及 MPDO，氧的訊號(O 1s)可能是來自於 SiO₂ 或空氣及 MPDO。而硫(From MPDO)的訊號比金小很多的

原因在於硫的光離子化截面積 (Photoionization Cross-Section) 只有金的十分之一左右⁽³⁸⁾。光離子化截面積跟 X-Ray 能量、元素及軌域種類有關，其數值越大代表該元素軌域上的電子越容易吸收 X-Ray 而游離出來成為光電子，則該元素軌域的訊號就較強。表 3-1 列出在 1486.6 eV (Al K α 光束)時，金、硫及矽的光離子化截面積值及其特定軌域束縛能以供參考。

在圖 3-14 中，可看到束縛能在 87.4 及 83.8 eV 的兩個峰，兩波峰間相差 3.6 eV，與表 3-1 中所列之 Au⁰ 之文獻值⁽³⁹⁾: 4f_{7/2}=84 eV、4f_{5/2}=87.7 eV、 Δ =3.67eV 相符合(Au³⁺: 4f_{7/2}=86.4 eV、4f_{5/2}=90.1 eV⁽⁴⁰⁾)，證明樣品中的 Au-MPDO MPC 中的金元素的價數為 0。



3-3.4 基質輔助雷射脫附游離質譜儀(MALDI-TOF)圖譜

在原子團簇(Cluster)的研究當中，雷射脫附游離質譜法(LDI)扮演了一個重要的角色，幫助我們瞭解原子團簇的分子量，進而推斷出團簇中所包含的原子個數及種類。

首先簡單說明 MALDI-TOF 中，樣品由脫附游離到偵測器的過程。當樣品分子受到雷射照射並吸收高能量後，即擁有足夠能量進行相轉移 (由固相到液相)，當此相轉移的速率大於受熱分解的速度時，則樣品分子仍能保持結構的完整而脫附(Desorption)至氣相，而電荷轉移的一連串離子-分子反應亦會同時進行，因此脫附出的樣品分子會被游離化

(Ionization)而帶上電荷，並受到電場作用在飛行時間管中行進，由於質量數小的離子飛行速度較快，質量數大者則較慢，因此可藉由到達偵測器時間的快慢將質量數大小不同的離子解析出來。

實驗一開始先以標準品 4-CHCA($MH^+=191.12$ m/z) 及 Melittin($MH^+=2848.53$ m/z)作校準(Calibration)，如圖 3-15 所示，接著量測樣品。圖 3-16 是純 PS-P4VP(P110)的 MALDI 圖譜，將訊號收至 4000m/z，用來對照及證明 PS-P4VP 的訊號與 Au-MPDO MPC 並不重疊。

圖 3-17 列出五張 MALDI 圖譜，所量測樣品分別是 Au-MPDO (1:x)/SVP-110(Py)，(a) $x=2$ 、(b) $x=4$ 、(c) $x=6$ 、(d) $x=8$ 、(e) $x=15$ 。圖 3-18

則列出 Au-MPDO (1:2)/SVP-229(Py) 及 Au-MPDO (1:2)/SVP-252(Py)的 MALDI 圖譜。在此必須說明，由於 Au-MPDO MPC 本身在 337 nm (本

實驗所使用之 MALDI 質譜儀所配備之氮氣脈衝雷射波長)附近就有吸收 (參照圖 3-8，Au-MPDO MPC 的 UV-Vis 吸收圖譜)，PS-P4VP 的訊

號亦不難偵測，故圖 3-15 到 3-18 所示之所有圖譜，都是在未加入任何基質的實驗條件下偵測到的訊號。事實上，在本實驗中，只有圖 3-19 是

樣品有加基質 2,4,6-THAP 的 Au-MPDO (1:2)/SVP-110(Py)MALDI 圖譜。

圖 3-19 顯示在加了可吸收雷射並幫助樣品分子脫附游離的基質 2,4,6-THAP 後，質量數 23000 m/z 之前只有 800~2000m/z 之間有訊號，其餘並無訊號。藉此證明本實驗所合成出的 Au-MPDO MPC 的質量數只

分佈在 800~2000m/z 之間。

另外，由於質量數較小的離子訊號常會抑制質量數較大者的訊號，因為偵測器收集一次的離子當中，質量較小、飛行速度較快的離子所佔的數目比較多，因此在 MALDI 的操作上常常用到截斷(Cut-off)的功能，可操控偵測器選擇不收集某段訊號。圖 3-6 之圖譜截斷 1000 之前的訊號，圖 3-16 到 3-19 所示之所有圖譜截斷 500 之前的訊號。不平的訊號基線(Baseline)也是因為使用截斷功能所造成。

負離子雷射的照射會造成 C-S 鍵結的斷裂並同時將樣品游離化並戴上電荷⁽¹⁸⁾，使 Au-MPDO MPC 以 $Au_nS_m^-$ 的形式脫附至氣相被偵測，除去了碳鏈，使分析變的較為容易，僅需判斷相隔 197 及 32 的質量數的波峰，套入 $m/z = 197n + 32m$ ，則可判定其為 $Au_nS_m^-$ 的訊號。

由圖 3-17 所列之五張圖譜中可發現，在 PS-P4VP 微胞中合成出的 Au-MPDO MPC 的金原子數介於 4 到 8 之間，其中原子數 4、5、7 的含量約佔了九成。而在水溶液中所合成的 Au-MPDO MPC 的金原子數則從 5 到 25 都有(見圖 3-6)，金原子數在 6 至 16 之間的粒子的含量佔了九成左右。也就是說，在微胞系統中能夠合成出比溶液系統分佈更均勻的 Au-MPDO MPC。這可能是因為在微胞中的金離子與 MPDO 分子受到 P4VP 鏈的牽引(氫鍵)，無法像在水溶液中可以任意來去，單一微胞中又只提供了有限的反應物且侷限了其反應範圍，造成了與水溶液全然不

同的反應環境所致。

對照圖 3-17 所列之五張圖譜可以發現，改變 Au/MPDO 莫耳比並不會改變 Au-MPDO MPC 金原子數的分佈，原子數都維持在 4 到 8，但是對於不同原子數的 Au-MPDO MPC 的含量確有影響，表 3-2 列出 Au-MPDO (1:x)/SVP-110(Py)， $x = 2、4、6、8、15$ ，以五種不同 Au_3^+ /MPDO 莫耳比合成出的 Au-MPDO MPC 中，所含金原子數由 4 到 7 所佔的百分比，並以折線圖表現其趨勢 (MALDI 並非一個嚴謹的定量工具，僅以此分析其趨勢)。可以發現在任何 Au_3^+ /MPDO 莫耳比條件下反應， Au_5 MPC 的含量幾乎都是最豐富，而 Au_6 MPC 的則都是最少，對照圖 3-18 列出的兩張，Au-MPDO (1:2)/SVP-229(Py) 及 Au-MPDO (1:2)/SVP-252(Py) 的 MALDI 圖譜中， Au_6 MPC 的訊號也相當微弱，判斷 Au_6 MPC 並不是一個穩定的結構，而 Au_5 MPC 的結構則較穩定。在 $Au_3^+ : MPDO = 1:2$ 的合成條件下， Au_5 MPC 的含量能夠達到 60%，且就算改變 PS-P4VP 的種類，只要 Au_3^+ /MPDO 比例維持 1/2，都能得到相似的結果 (對照圖 3-18)，表示當微胞尺寸有變化時，對所合成出的 Au-MPDO MPC 所含的金原子數並不會有太大影響。

另外，在圖 3-17 中亦發現，隨著 MPDO 比例的增加，Au-MPDO MPC 上所接著的硫醇分子很合理的跟著增加，在 $Au_3^+ : MPDO$ 比例超過 1:6 之後，除了 $Au_5 S_0^-$ 及 $Au_7 S_0^-$ 的訊號仍能佔有部分比例外， $Au_4 S_0^-$ 、 $Au_6 S_0^-$

的訊號幾乎消失，暗示了 Au_5 MPC 及 Au_7 MPC 擁有較為穩定的結構。而當 $\text{Au}_3^+ : \text{MPDO}$ 為 1:2 時，MALDI 圖譜顯示樣品幾乎只有 $\text{Au}_4 \text{S}_0^-$ 、 $\text{Au}_5 \text{S}_0^-$ 及 $\text{Au}_7 \text{S}_0^-$ 的訊號，表示在此比例下幾乎所有合成出的 Au cluster 都沒有任何的硫醇分子接著！再對照圖 3-8 的 UV-Vis 吸收圖譜後發現，位於 363 nm，代表配位基、金屬之間的電荷轉移(LMCT)的吸收峰有隨著 MPDO 比例的減少而減弱的趨勢，在 $\text{Au}_3^+ : \text{MPDO}$ 為 1:2 時此吸收則幾乎消失，更驗證了這個結論。應是 P4VP 分子鏈提供了某種保護機制，才使得 Au cluster 在沒有任何表面改質劑的保護之下不會聚集形成更大的 cluster。但是單就此圖譜並不能排除所偵測到的，只是少部分未聚集 Au cluster 的訊號的可能性，需要更多的證據證明大部分的 Au cluster 都未聚集。首先是 UV-Vis 吸收圖譜，在圖 3-8 當中，Au- MPDO (1:2)/SVP-110(Tol)在 540 nm 左右並無吸收，因此證明了大部分的樣品並非尺寸在 2 nm 以上金奈米粒子。再者，考慮到含有較大原子數的 Au cluster 也許較不容易吸收雷射而脫附，因此在樣品中加入了幫助吸收雷射能量的 246-THAP 之後再量測一次，並將偵測範圍提高到 23000 m/z，如圖 3-19 所示，但並無其他訊號被偵測到，顯示質量數超過 2000 之後並無分佈，而若是聚集成質量數超過 23000m/z 的 cluster，則此 cluster 所含金的原子數也已超過一百，如此其尺寸應大約在 1.5 nm 左右，則應能以 TEM 清楚的辨識出，但顯然與圖 3-13(d)及(e)所顯示的不相符。因

此推論，在 Au- MPDO (1:2)/SVP-110(Tol)當中，大部分的 Au cluster 的確都是以 Au₄、Au₅、Au₇ 的形式存在。

3-3.5 光激發光(PL)圖譜

以硫醇類分子做為表面改質劑的 Au MPC 的發光性質令許多研究者投身其中，近年來也已有許多文獻報導。在本實驗中，我們亦發現在 PS-P4VP 微胞內所合成出的 Au-MPDO MPC 有發光現象。圖 3-20 為 Au-MPDO (1:6)/SVP-110(Tol)的光激發光(PL)圖譜與 UV-Vis 吸收圖譜並列，另外圖 3-21 則將 Au-MPDO (1:4)/SVP-110(Tol)、Au-MPDO (1:6)/SVP-110(Tol)、Au-MPDO (1:8)/SVP-110(Tol)三種樣品的光激發光圖譜經標準化(Normalized)程序後並列。在圖 3-20 中可以看到，以 340 nm 的光激發 Au-MPDO (1:6)/SVP-110(Tol)所發出的光，波長最大值(Max.) 在 610 nm，半高寬(FHWM)約為 80 nm，圖中紅色波峰代表樣品是吸收這個波長範圍的光來激發樣品發出 610 nm 的可見光。由此樣品的 UV-Vis 吸收圖譜中觀察，在 340 nm 左右也能夠發現有吸收峰。

從圖 3-21 能夠發現，改變合成時 Au/MPDO 的比例對於發光波長並沒有影響。由先前 MALDI 數據 (3-3.4 節，圖 3-17) 的討論當中已經瞭解，改變 H₂AuCl₄/MPDO 的比例對所合成出的 Au-MPDO MPC 所含金原子數影響不大 (分佈不變，4~7 個金原子)。因此，發光波長必然不會隨

著合成比例的改變而改變。

以電子能階軌域的觀點而言，Au MPC 的發光行為是因吸收某段波長的光，將 d 軌域的電子激發到較高能量軌域(如：sp 軌域)後，激發電子與較低能量軌域電洞再結合(Recombination)的過程中能量減少以光的形式釋放，一般認為分 $sp \rightarrow sp$ (Intraband)及 $sp \rightarrow d$ (Interband)兩種形式⁽¹⁹⁾，見示意圖 1-2。本實驗在 PS-P4VP 微胞中所合成出的 Au-MPDO MPC 所發的 610 nm 的光是屬於哪種？

圖 3-22 是 2004 年日本的 Tsukuda 在 Chem. Phys. Lett. 期刊上所發表，以 meso-2,3-dimercaptosuccinic acid 為改質劑的 Au₁₂ MPC 的 PL 圖譜及 UV-Vis 吸收圖譜⁽¹⁸⁾，我們發現，圖 3-20 與圖 3-22 兩圖譜相當類似。另外，我們列出表 1-1 中所整理出，文獻中所認定的由 $sp \rightarrow sp$ (Intraband)所誘發的光的特性與金原子數之間的關係：

Au₃₈(Dodecanethiol)發光波長在 1200 nm (以 1064 nm 激發)、Au₂₈(Glutathione)發光波長在 1080 nm(以 514 nm 激發)、Au₁₂(DMSA)發光波長在 630 nm (以 395 nm 激發)。由本實驗所合成出的 Au-MPDO MPC(金原子數 4~7)的發光性質(以 340 nm 激發出 610 nm 的光)符合此趨勢。根據上述兩點，我們認為本實驗在 PS-P4VP 微胞中所合成出的 Au-MPDO MPC 所發的 610 nm 的光也應是屬於 $sp \rightarrow sp$ 的範疇。