

台灣二〇〇五年國際科學展覽會

科 別：化學

作品名稱：「金」枝「玉」葉—金奈米與葉綠素的交互作用

得獎獎項：大會獎第一名

紐西蘭正選代表:參加紐西蘭 2005 年科技展覽會

學 校：國立臺中女子高級中學

作 者：王淨樺

評語與建議事項：

金奈米的製程，與葉綠素的萃取皆為已知之步驟，但是利用金奈米來觸發葉綠素以電子傳遞速度，是目前熱門課題，太陽能電池的製程有關，是一個相當好的研究主題，但作者對於能量傳遞過程與金奈米，葉綠素的沈澱等必須再加強。



天生充滿好奇心,對於未知的事物,總會想要打破沙鍋問到底。個性有些迷糊,生活的細節常常記不住,但遇到自己有興趣的事,我願意付出比別人多的心血。在高二上學期開始作科展,可說是替高中生活在一堆堆的書本和考卷之外,寫下嶄新的一頁。體會到了研究的辛苦和感受到目睹成果的喜悅,也了解了科學的精神。憧憬未來的人生能就像一場科學的探險-充滿挑戰和驚奇。

台灣二〇〇五年國際科學展覽會

英文摘要

Much attention is currently focused on chromophoric molecules because they can not only mimic natural antenna systems but also exhibit unique optical and physical properties. Chlorophyll, produced by extracting from green leaves, has electrostatic interactions with Au nanoparticles through carboxyl groups. Herein, we report the charge transfer between chlorophyll and Au nanoparticles using UV-vis electronic absorption spectroscopy. The efficiency of charge transfer from chlorophyll to Au nanoparticles was estimated by the normalization of Q-band absorption intensity. From the observation of absorption intensity versus concentration of chlorophyll curves, we find that the efficiency of charge transfer is increased while the size of Au-particle is larger than 30nm, but decreased while the size smaller than 30nm.

中文摘要

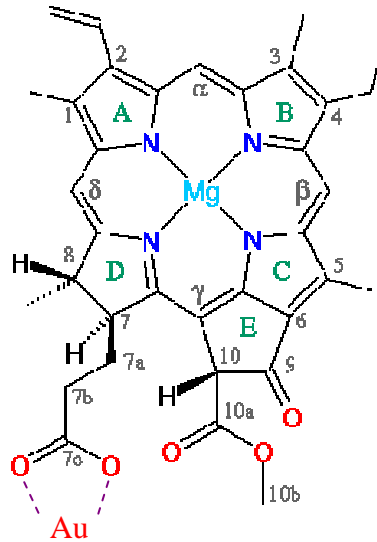
本實驗在探討，當金奈米粒子和植物中的葉綠素產生鍵結作用力時，能量轉移的結果是否能幫助葉綠素激發電子。經由兩者混合後光譜的變化，發現兩者之間發生能量轉移。為探討此轉移現象和濃度的關係，我們將大小不同的金奈米和不同毫升數的葉綠素作用，並將其結果和金奈米與葉綠素的吸收強度和作比較，使用正規化的計算方法算出比值，由此看出兩者之間能量轉移的效率。當金顆粒約大於30nm時，正規化的數值隨的葉綠素濃度的增加而變大；而當金奈米顆粒約小於30nm時，則隨著葉綠素的增加而變小。

壹、研究動機

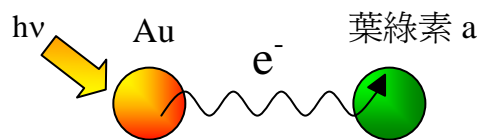
葉綠素是植物體中的有機色素，能夠將光能轉化成其他形式的能量。在牛頓出版的「從綠葉到激光光盤」中，看見一些常見的太陽能電池種類，例如：由金或其它金屬/有機薄膜/鋁或其它金屬組成的三明治電池，所選的有機物是葉綠素。在學校的生物課，我們學到葉綠素分子會吸收光能激發電子。近日來，奈米科技突飛猛進，當粒子縮小至奈米顆粒時產生許多奇妙的性質。因此使我們想要研究當粒子縮小至奈米尺寸是否能夠讓在太陽能有機電池中擔任有機導電材料的葉綠素加速激發電子，進而可能提高電池轉換光能的效率。

貳、研究目的

本研究探討當金奈米與葉綠素之間產生鍵結作用力（參考圖一）時，從吸收光譜的變化與金奈米放光光譜圖的結果，推測電荷轉移的原因。並探討能量轉移的效率與金奈米顆粒大小及葉綠素濃度的關係，在何種情況下金奈米和葉綠素之間能量轉移的變化會最為明顯（參考圖二），使葉綠素較易激發電子，並期待未來能夠提高太陽能電池轉換光能的效率。



（圖一）金奈米與葉綠素間鍵結作用力的示意圖



電荷轉移(charge transfer)

（圖二）本實驗在於探討金奈米和葉綠素之間的電荷轉移。

參、研究設備及器材

一、儀器：

1. 螢光光譜儀 (FP 6200 Spectrofluorometer)
2. 光譜儀 (PerkinElmer instruments Lambda 900 UV/VIS/NIR Spectrometer)
3. 超音波洗淨器 (BRANDSONIC[®] ul transonic cleaner)

二、器材：

1. 磁石
2. 磨鉢及杵
3. 烤箱或烘箱
4. 漏斗
5. 分液漏斗
6. 濾紙

三、藥品：

1. 菠菜
2. 四氯金(III)酸 (HAuCl_4)
3. Ethyl ether 乙醚 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$)
4. Methyl alcohol 甲醇 (CH_3OH)
5. Sodium Citrate 檸檬酸鈉 ($\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$)
6. Acetone 丙酮 (80%) (CH_3COCH_3)
7. Potassium hydroxide 氫氧化鉀 (KOH)
8. Petroleum ether 石油醚

肆、研究過程或方法

一、金奈米製備：

配製0.01%的 HAuCl_4 ，放入錐形瓶中劇烈地攪拌，加熱到些微沸騰時，快速地將1%檸檬酸鈉對著攪拌溶液的漩渦處倒入，持續加熱10分鐘，移除加熱器之後再攪拌15分鐘。待溶液回復至室溫，經過濾可得粒徑均勻之奈米微粒。

因為金奈米的製備過程中，檸檬酸鈉的劑量會影響金奈米的顆粒大小，因此我們分別在沸騰的 HAuCl_4 加入不同量的檸檬酸鈉，並將加入不同量的檸檬酸鈉分別代號A、B、C。

金奈米代號	A	B	C
HAuCl_4 0.01%	100mL	100mL	100mL
檸檬酸鈉 1%	2.5mL	1.5 mL	0.5 mL

(表一)

二、萃取葉綠素：

- 將市售菠菜半斤摘下葉片，置於高溫 110°C 烤箱內烘乾 2 小時。
- 秤乾菠菜 2.5g 置於磨鉢內磨成細粉。
- 加入 40mL 80%丙酮；繼續研磨使溶液呈深綠色。
- 取 50mL 石油醚先置入分液漏斗內，再將濾液徐徐倒入，慢慢旋轉(不可用力振盪)，使其分層，下層顏色淺、上層顏色深綠，再沿管壁徐徐加入 70mL 蒸餾水，再旋轉之，使分層更明顯，丟掉下層液，再用 25mL 蒸餾水洗二次，同法丟掉下層液。
- 加入 50mL 92%甲醇於步驟(四)之上層液慢慢旋轉，使分二層，沿管壁每次加入 5mL 蒸餾水直至二層明顯分開。

上層液—葉綠素 a 及類胡蘿蔔素

下層液—葉綠素 b 及葉黃素

- 取步驟(五)之上層液(葉綠素 a 及類胡蘿蔔素)30mL，加 15mL 新解配之 30%甲醇-氫氧化鉀溶液，靜置 10 分鐘，再加 30mL 蒸餾水，下層液即是葉綠素 a。

三、使用螢光光譜儀，設定 517nm 的激發光，觀察金奈米的放光位置。

四、配製下列溶液測其光譜：

第一組			
金奈米代號 A(mL)	葉綠素(mL)	水(mL)	實驗控制
2		2	
	1.0	3	
	0.9	3.1	
	0.7	3.3	
	0.5	3.5	
	0.4	3.6	
	0.3	3.7	
	0.2	3.8	
	0.1	3.9	
2	1.0	1.0	
2	0.9	1.1	
2	0.7	1.3	
2	0.5	1.5	
2	0.4	1.6	
2	0.3	1.7	
2	0.2	1.8	
2	0.1	1.9	

(表二)

第二組			
金奈米代號 B(mL)	葉綠素 a(mL)	水(mL)	實驗控制
2		2	
	1	3	
	0.9	3.1	
	0.7	3.3	
	0.5	3.5	
	0.4	3.6	
	0.3	3.7	
	0.2	3.8	
	0.1	3.9	
2	1	1	
2	0.9	1.1	
2	0.7	1.3	
2	0.5	1.5	
2	0.4	1.6	
2	0.3	1.7	
2	0.2	1.8	
2	0.1	1.9	

(表三)

第三組			
金奈米代號 C(mL)	葉綠素(mL)	水(mL)	實驗控制
2		2	混合後 30 秒放入偵測槽，連續測 2 次吸收光譜，時間間隔 2 分鐘。
	1	3	
	0.7	3.3	
	0.5	3.5	
	0.4	3.6	
	0.3	3.7	
	0.1	3.9	
2	1	1	
2	0.7	1.3	
2	0.5	1.5	
2	0.4	1.6	
2	0.3	1.7	
2	0.1	1.9	

(表四)

五、在實驗三中，我推測造成 A、B、C 金奈米與葉綠素反應結果的差別可能與顆粒大小有關。因此爲了求證此現象，又配置以下四種溶液，並用電子顯微鏡觀察其大小。

金奈米代號	D	E	F	G
H _{Au} Cl ₄ 0.01% (mL)	100	100	100	100
檸檬酸鈉 1% (mL)	2.5	2.0	1.5	1.0

(表五)

第一組			
金奈米代號 D(ml)	葉綠素(ml)	水(ml)	實驗控制
2.00		2.00	
	0.05	3.95	
	0.10	3.90	
	0.15	3.85	
	0.20	3.80	
	0.25	3.75	
	0.30	3.70	
	0.35	3.65	
	0.40	3.60	
	0.45	3.55	
	0.50	3.50	
	0.60	3.40	
	0.70	3.30	
	0.80	3.20	
	0.90	3.10	
	1.00	3.00	
2.00	0.05	1.95	將金奈米和葉綠素混合計時兩分鐘後，測其光譜圖。
2.00	0.10	1.9	
2.00	0.15	1.85	
2.00	0.20	1.80	
2.00	0.25	1.75	
2.00	0.30	1.70	
2.00	0.35	1.65	
2.00	0.40	1.60	
2.00	0.45	1.55	
2.00	0.50	1.50	
2.00	0.60	1.40	
2.00	0.70	1.30	
2.00	0.80	1.20	
2.00	0.90	1.10	
2.00	1.00	1.00	

(表六)

第二組			
金奈米代號 E(ml)	葉綠素 (ml)	水(ml)	實驗控制
2.00		2.00	
	0.05	3.95	
	0.10	3.90	
	0.15	3.85	
	0.20	3.80	
	0.25	3.75	
	0.30	3.70	
	0.35	3.65	
	0.40	3.60	
	0.45	3.55	
	0.50	3.50	
	0.60	3.40	
	0.70	3.30	
	0.80	3.20	
	0.90	3.10	
	1.00	3.00	
2.00	0.05	1.95	將金奈米和葉綠素混合計時兩分鐘後，測其光譜圖。
2.00	0.10	1.9	
2.00	0.15	1.85	
2.00	0.20	1.80	
2.00	0.25	1.75	
2.00	0.30	1.70	
2.00	0.35	1.65	
2.00	0.40	1.60	
2.00	0.45	1.55	
2.00	0.50	1.50	
2.00	0.60	1.40	
2.00	0.70	1.30	
2.00	0.80	1.20	
2.00	0.90	1.10	
2.00	1.00	1.00	

(表七)

第三組			
金奈米代號 C(ml)	葉綠素(ml)	水(ml)	實驗控制
2.00		2.00	將金奈米和葉綠素混合計時兩分鐘後，測其光譜圖。
	0.05	3.95	
	0.10	3.90	
	0.15	3.85	
	0.20	3.80	
	0.25	3.75	
	0.30	3.70	
	0.35	3.65	
	0.40	3.60	
	0.45	3.55	
	0.50	3.50	
	0.60	3.40	
	0.70	3.30	
	0.80	3.20	
	0.90	3.10	
	1.00	3.00	
2.00	0.05	1.95	
2.00	0.10	1.9	
2.00	0.15	1.85	
2.00	0.20	1.80	
2.00	0.25	1.75	
2.00	0.30	1.70	
2.00	0.35	1.65	
2.00	0.40	1.60	
2.00	0.45	1.55	
2.00	0.50	1.50	
2.00	0.60	1.40	
2.00	0.70	1.30	
2.00	0.80	1.20	
2.00	0.90	1.10	
2.00	1.00	1.00	

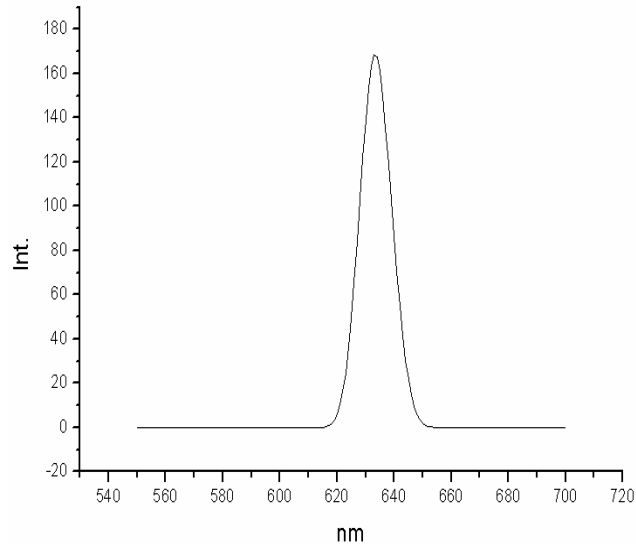
(表八)

第四組			
金奈米代號 D(ml)	葉綠素(ml)	水(ml)	實驗控制
2.00		2.00	
	0.05	3.95	
	0.10	3.90	
	0.15	3.85	
	0.20	3.80	
	0.25	3.75	
	0.30	3.70	
	0.35	3.65	
	0.40	3.60	
	0.45	3.55	
	0.50	3.50	
	0.60	3.40	
	0.70	3.30	
	0.80	3.20	
	0.90	3.10	
	1.00	3.00	
2.00	0.05	1.95	
2.00	0.10	1.9	
2.00	0.15	1.85	
2.00	0.20	1.80	
2.00	0.25	1.75	
2.00	0.30	1.70	
2.00	0.35	1.65	
2.00	0.40	1.60	
2.00	0.45	1.55	
2.00	0.50	1.50	
2.00	0.60	1.40	
2.00	0.70	1.30	
2.00	0.80	1.20	
2.00	0.90	1.10	
2.00	1.00	1.00	

(表九)

伍、研究結果

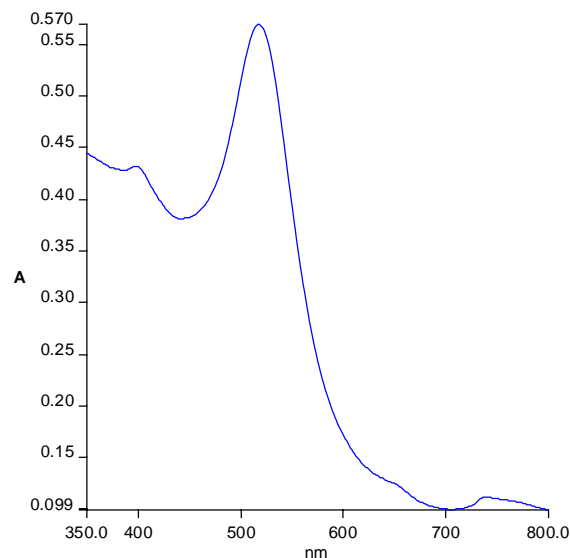
一、使用螢光光譜儀，設定 517nm 的激發光，看到金奈米的放光位置。



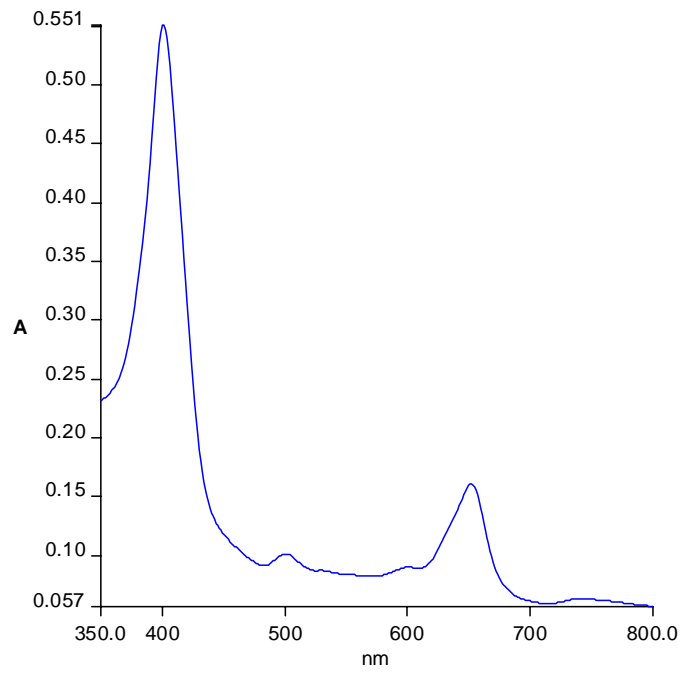
(圖三)

二、由實驗三吸收光譜測量的結果，我們得到金奈米與不同濃度葉綠素及兩者混合之後測 2 次的吸收光譜圖，於是我們使用電腦軟體將金奈米與特定濃度葉綠素的吸收強度加成，與我們實際操作將兩者混合得到的吸收光譜圖(測第 2 次的)作比較。以下是第一組配製溶液所得到的吸收光譜圖：

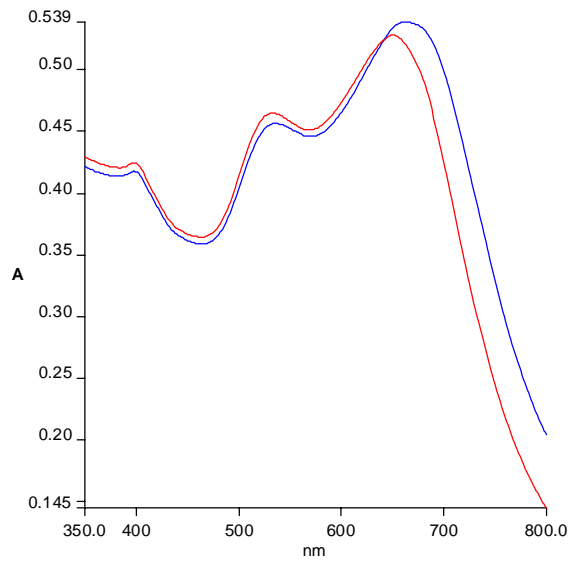
(由於報告篇幅的限制，以下只陳列一組資料的吸收光譜圖，其它光譜圖皆以相同方式處理)。



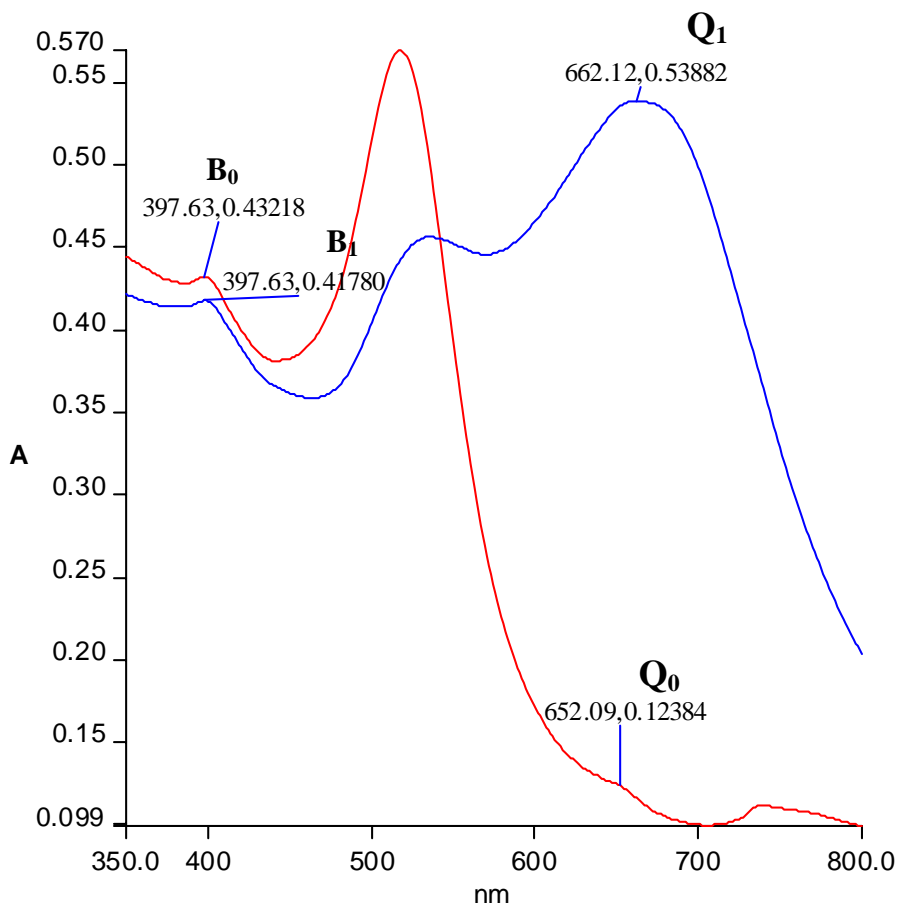
(圖四) 金奈米 B2mL +水 2mL



(圖五) 葉綠素 a 0.1 mL + 水 3.9 mL



(圖六) 金奈米 B2 mL + 葉綠素 a 0.1 mL + 水 1.9 mL
 紅色：第一次測 藍色：隔兩分鐘後測第二次



(圖七)

紅：圖七第二次測的吸收光譜圖 藍：使用電腦軟體將圖五與圖七的吸收強度相加

B₀ (Q₀)：利用電腦軟體將個別金奈米B和葉綠素的吸收強度相加後藍光（紅光）部分吸收帶之吸收波峰的強度。

B₁ (Q₁)：金奈米B2mL+葉綠素 0.1mL +水 1.9mL後得到的藍光（紅光）部分吸收帶吸收波峰的強度。

三、處理數據：

1. 下圖的表格是我們使用電腦軟體將金奈米與特定濃度的葉綠素的吸收強度加成，與我們實際操作將兩者混合得到的吸收光譜圖(測第2次的)做比較，將圖中的B₀、B₁、Q₀、Q₁的強度與帶入以下算式得到的結果，整理如下表：

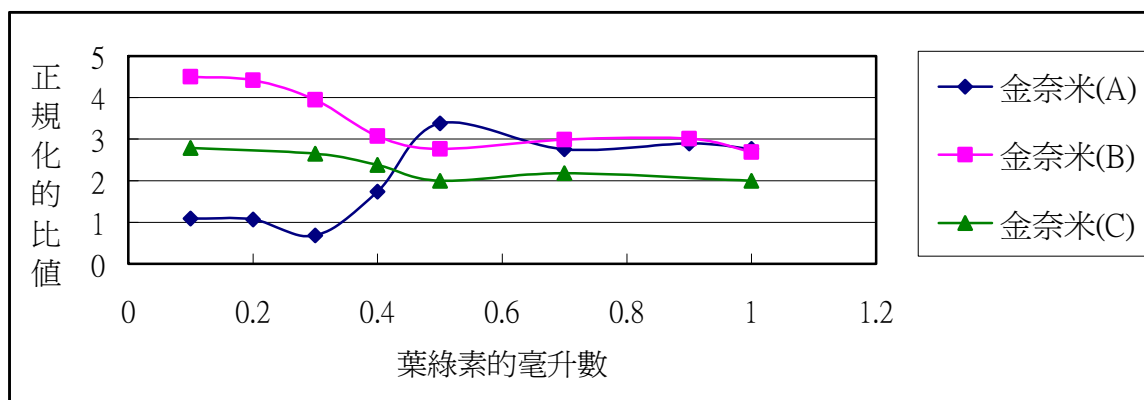
$$(Q_i/B_i)/(Q_0/B_0) = \text{正規化的比值}$$

金奈米代號		A	B	C
葉綠素 a 1mL	B ₀	0.91261	0.89955	0.85613
	B ₁	0.84647	0.86684	0.83460

	Q ₀	0.25221	0.23875	0.26032
	Q ₁	0.64701	0.61845	0.50754
	正規化的比值	2.76581	2.68811	1.99997
葉綠素 a 0.9mL	B ₀	0.84876	0.83570	
	B ₁	0.80608	0.79386	
	Q ₀	0.22817	0.21431	
	Q ₁	0.62711	0.61342	
	正規化的比值	2.89396	3.01316	
葉綠素 a 0.7mL	B ₀	0.76517	0.75210	0.70869
	B ₁	0.70083	0.69155	0.64195
	Q ₀	0.21419	0.20062	0.22246
	Q ₁	0.54071	0.55160	0.44026
	正規化的比值	2.75646	2.99021	2.1848
葉綠素 a 0.5mL	B ₀	0.65403	0.64096	0.85613
	B ₁	0.58638	0.60010	0.83460
	Q ₀	0.18068	0.16705	0.26032
	Q ₁	0.54803	0.43302	0.50754
	正規化的比值	3.38308	2.76865	1.99997
葉綠素 a 0.4mL	B ₀	0.59824	0.58517	0.54176
	B ₁	0.56520	0.54380	0.48742
	Q ₀	0.17779	0.16413	0.18678
	Q ₁	0.29100	0.46823	0.40073
	正規化的比值	1.73244	3.06983	2.384652
葉綠素 a 0.3mL	B ₀	0.48099	0.55385	0.51044
	B ₁	0.56692	0.52376	0.45030
	Q ₀	0.17214	0.15874	0.17974
	Q ₁	0.13933	0.59306	0.41988
	正規化的比值	0.68672	3.9507	2.64803
葉綠素 a 0.2mL	B ₀	0.48977	0.47671	
	B ₁	0.46954	0.46148	
	Q ₀	0.14579	0.13395	
	Q ₁	0.14959	0.57247	
	正規化的比值	1.070273	4.41480	
葉綠素 a 0.1mL	B ₀	0.44515	0.43218	0.38880
	B ₁	0.40862	0.41780	0.34965
	Q ₀	0.13729	0.1238	0.14607
	Q ₁	0.13819	0.53882	0.36578
	正規化的比值	1.08940	4.50069	2.78453

(表十)

2. 將上表中得到的正規化的數值作為 Y 軸，加入葉綠素 a 的毫升數為 X 軸，繪製的結果如下圖。



(表十一)

四、如同實驗三的步驟，整理實驗五的數據並將其會成圖表。

1. 實驗數據

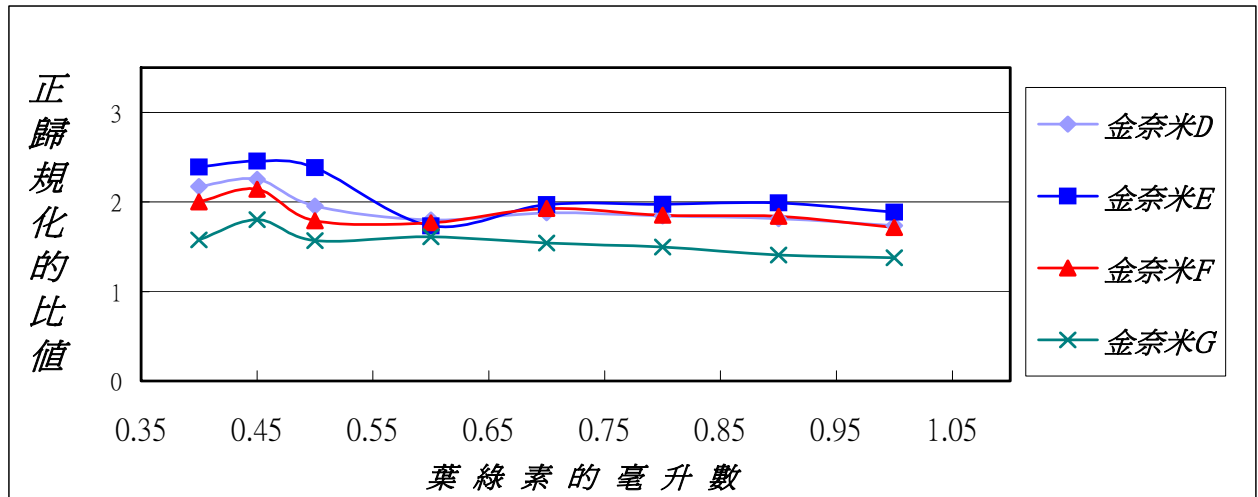
金奈米代號		D	E	F	G
葉綠素 0.05mL	B_0	0.49926	0.47383	0.47842	0.47305
	B_t	0.44181	0.48671	0.46226	0.41969
	Q_0	0.28758	0.24523	0.26171	0.31145
	Q_t	0.48771	0.67155	0.38590	0.29522
	正規化的比值	1.916436	2.665981	1.526081	1.068405
葉綠素 0.10mL	B_0	0.49227	0.46737	0.47119	0.46887
	B_t	0.48623	0.47742	0.47642	0.46378
	Q_0	0.22739	0.19654	0.20971	0.26190
	Q_t	0.58354	0.56479	0.56491	0.51153
	正規化的比值	2.59813	2.813172	2.664196	1.974586
葉綠素 0.15mL	B_0	0.60266	0.57813	0.58186	0.57928
	B_t	0.54307	0.68326	0.51042	0.48410
	Q_0	0.32814	0.28896	0.31736	0.37367
	Q_t	0.63284	0.70442	0.50731	0.45744
	正規化的比值	2.140185	2.062688	1.822267	1.464871
葉綠素 0.20mL	B_0	0.61600	0.59130	0.59510	0.59261
	B_t	0.58918	0.57559	0.60003	0.54944
	Q_0	0.27193	0.24074	0.25114	0.30851
	Q_t	0.63132	0.58946	0.62153	0.53136
	正規化的比值	2.427309	2.515363	2.454501	1.857669
葉綠素 0.25mL	B_0	0.61202	0.58696	0.59076	0.58789
	B_t	0.53815	0.60294	0.53942	0.60346
	Q_0	0.31187	0.26905	0.28155	0.34436
	Q_t	0.44794	0.67501	0.55095	0.61996
	正規化的比值	1.63346	2.442371	2.143091	1.753875
	B_0	0.62363	0.59893	0.60343	0.60023

	B_t	0.62445	0.63347	0.59442	0.61454
	Q_b	0.28507	0.23898	0.25650	0.31907
	Q_t	0.63589	0.67729	0.59045	0.55791
	正規化的比值	2.227716	2.679558	2.336841	1.707834
葉綠素 0.35mL	B_0	0.64603	0.62271	0.62653	0.62335
	B_t	0.62859	0.65433	0.69088	0.65884
	Q_b	0.22265	0.28051	0.29264	0.35814
	Q_t	0.60178	0.54624	0.62759	0.57194
	正規化的比值	2.777795	1.853208	1.94483	1.510948
葉綠素 0.40mL	B_0	0.65876	0.63405	0.63786	0.63536
	B_t	0.71650	0.70219	0.75603	0.71590
	Q_b	0.29264	0.25205	0.26877	0.32914
	Q_t	0.69141	0.66704	0.63716	0.58418
	正規化的比值	2.172266	2.389649	2.000111	1.575192
葉綠素 0.45mL	B_0	0.68698	0.66228	0.66608	0.66490
	B_t	0.74585	0.73595	0.71069	0.66009
	Q_b	0.27606	0.23392	0.25005	0.31104
	Q_t	0.67521	0.63845	0.57149	0.55644
	正規化的比值	2.252828	2.456139	2.142042	1.802002
葉綠素 0.50mL	B_0	0.63175	0.60705	0.61213	0.60835
	B_t	0.88620	0.83652	0.91691	0.83491
	Q_b	0.126813	0.22962	0.24236	0.30202
	Q_t	0.73503	0.75452	0.64977	0.65032
	正規化的比值	4.131947	2.384565	1.789846	1.568936
葉綠素 a 0.60mL	B_0	0.81198	0.78858	0.79333	0.79076
		0.89483	0.89869	0.98899	0.85582
	Q_b	0.32580	0.36219	0.29979	0.36219
	Q_t	0.64582	0.71550	0.66091	0.63269
	正規化的比值	1.798727	1.733441	1.768427	1.614049
葉綠素 0.70mL	B_0	0.81801	0.79331	0.79711	0.79932
	B_t	1.1394	1.1362	1.0578	1.0630
	Q_b	0.31863	0.27658	0.29249	0.35523
	Q_t	0.83755	0.78012	0.74790	0.73093
	正規化的比值	1.88715	1.969377	1.926847	1.547225
葉綠素 0.80mL	B_0	1.1404	1.1123	1.1196	1.1136
		1.1909	1.2909	1.2221	1.1602
	Q_b	0.43027	0.38954	0.40444	0.46718
	Q_t	0.80851	0.89183	0.81807	0.72837
	正規化的比值	1.799394	1.972692	1.853073	1.496457
葉綠素 0.90mL	B_0	0.86738	0.83944	0.84325	0.84075
	B_t	1.2449	1.2408	1.3143	1.2990
	Q_b	0.33122	0.29028	0.35051	0.36771
	Q_t	0.87086	0.85353	0.87568	0.80039
	正規化的比值	1.831921	1.989251	1.602902	1.408815

葉綠素 1.00mL	B_0	1.3603	1.3317	1.3381	1.3316
	B_t	1.3181	1.2303	1.3355	1.2386
	Q_0	0.55803	0.5162	0.53172	0.59395
	Q_t	0.93976	0.89983	0.90989	0.76111
	正規化的比值	1.737984	1.886852	1.714552	1.377654

(表十二)

2. 以下是將代號 A、B、C、D 的金奈米得到正歸化的比值分別化成數線圖。(表七)



(表十三)

3. 我們利用電子顯微鏡觀察金奈米的顆粒大小，得到金奈米的顆粒大小大致如下(電子顯微鏡的圖請翻閱後面的附圖)：

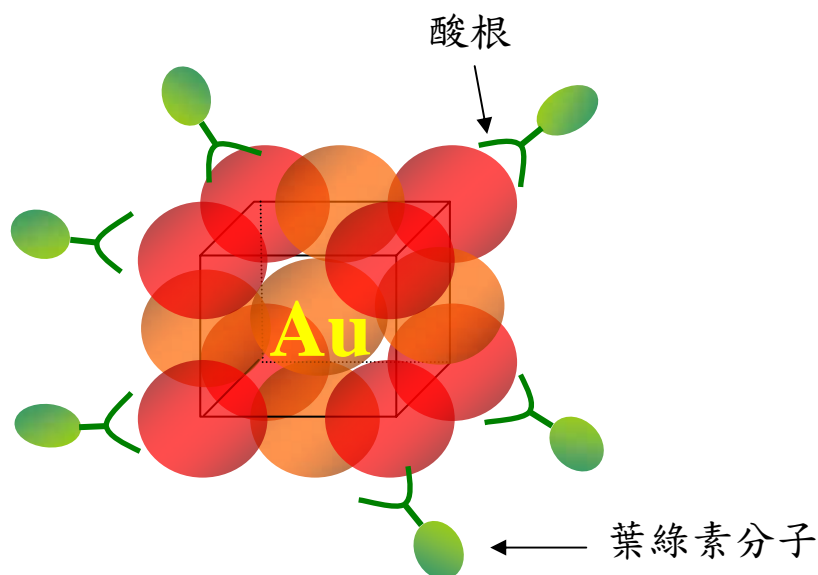
金奈米代號	D	E	F	G
顆粒大小 (nm)	16~19	14~16	17~21	27~29

(表十四)

由上表觀察，顆粒大小的順序由大至小大約是金奈米代號 E、D、F、G。

陸、討論

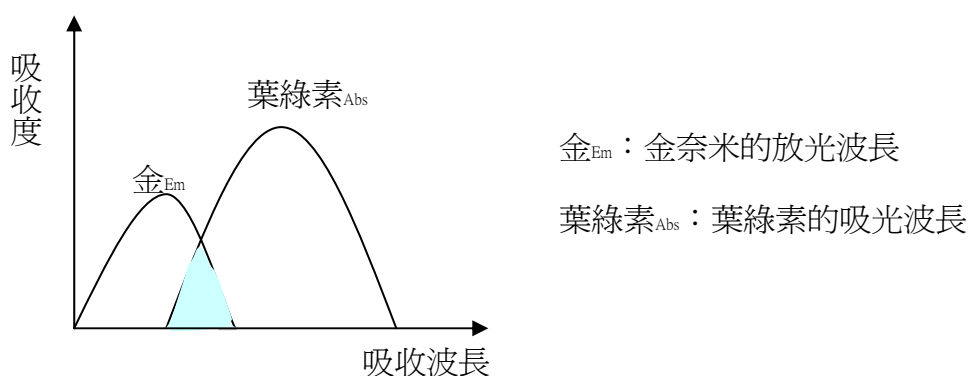
- 一、因為奈米粒子較不安定，故需在金奈米的瓶子外包上一層黑色的紙，避免照光，且在一般的情況下需冷藏於4°C左右。
- 二、本實驗為了控制濃度，所以將配置的溶液體積固定為4毫升，固定金奈米2毫升，因此改變葉綠素的毫升數即可改變葉綠素在溶液中的濃度。
- 三、實驗四和實驗五中所使用的背景值皆是水，因為水在不同的試樣當中所含的比例不同，即濃度不同，扣除背景值之後，吸收強度會與實際的情況有出入；且在試樣中可能含有一些雜質，也許會對吸收強度有些許影響。但因為我們探討的是加了金奈米後的葉綠素與未加金奈米的葉綠素的比較，故不會影響我們實驗所要探討的目標。另外葉綠素溶於甲醇-氫氧化鉀溶液，但甲醇及氫氧化鉀的吸收波長範圍均不在350nm及800nm之間，所以並不會影響實驗結果。
- 四、金奈米粒子由於是金屬，故比較傾向於失去電子，在溶液中的金奈米粒子的外層是尚未完全還原的金一價離子，會吸引溶液中的檸檬酸根、氯離子與帶負電的離子，使得整個奈米微粒是帶負電荷。葉綠素分子結構上的酸根，因為氧原子的電負度強，容易吸引電子，在溶液中會取代金奈米粒子上的負離子，所以金奈米粒子和葉綠素分子之間及產生的一種鍵結作用力。示意圖如下所示：



(圖八) 金奈米粒子和葉綠素之間作用力的示意圖。

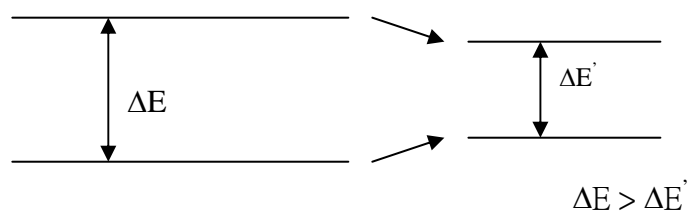
五、在實驗前我們推測檸檬酸的量應該會影響金粒子的顆粒大小，於是我們控制金奈米在相同的條件下製作，唯一改變的是檸檬酸鈉的濃度。但因為製作的過程中畢竟是開放的外在環境，所以此實驗看不出金粒子的大小和檸檬酸鈉的劑量有絕對的關係。

六、為了解金奈米將能量傳遞給葉綠素的原因，利用螢光光譜儀以517nm的激發光觀察金奈米放光的位置，結果發現其放光落在約630nm的地方，與葉綠素的紅光部分吸收帶範圍重疊。所以金奈米釋出的電子會被葉綠素所吸收，即可增加葉綠素的儲存能量。示意圖如下所示：



(圖九) 金奈米的放光波長和葉綠素紅光部分吸收帶有部份重疊的示意圖。

七、從圖七可發現金奈米粒子的吸收波峰向波長較長的方向發生偏移，可見金奈米粒子的電子組態已發生改變，所以我們可推斷金奈米和葉綠素兩者之間確實有產生鍵結作用力。當金奈米粒子與葉綠素分子作用時，由於兩物質可能發生干擾的效果，使金奈米粒子能階中的電子吸引力增強，能階互相靠近，能量差即變小，故觀察到金奈米的吸收波峰發生紅移的效果。金奈米的能階示意圖如下所示：

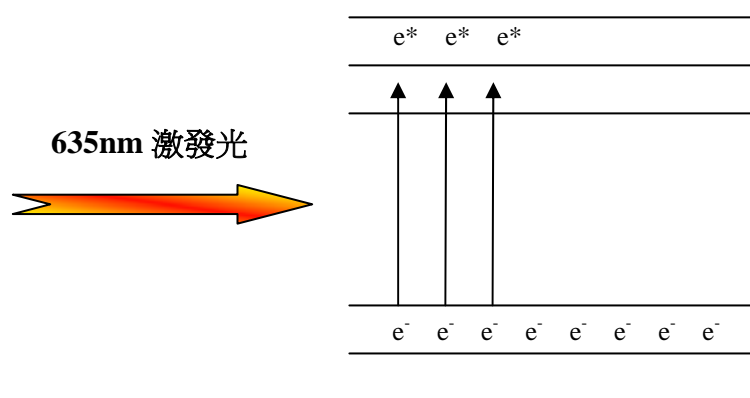


ΔE ：未和葉綠素混合的金奈米能階示意圖。

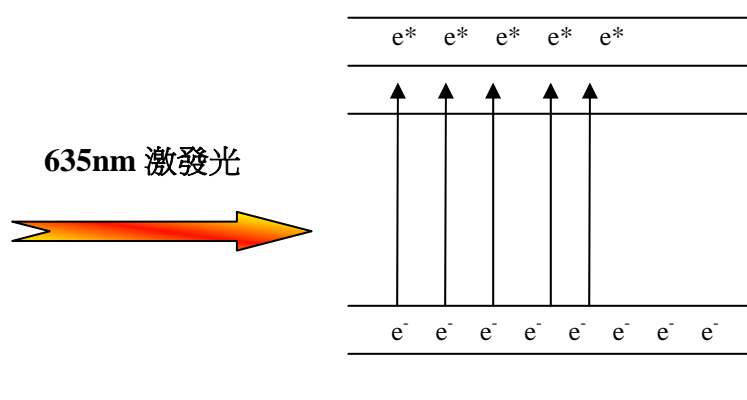
$\Delta E'$ ：和葉綠素混合的金奈米能階示意圖。

(圖十) 和葉綠素混合前後的金奈米能階示意圖

八、我們將金奈米和葉綠素的溶液，混合後計時三十秒即放入偵測槽中每隔兩分鐘測一次吸收光譜的變化，測兩次。隨著時間的變化，葉綠素紅光部分的吸收帶有增強的趨勢，而金奈米吸收波峰的吸收強度則是減弱。表示金奈米吸收約517nm的光後，所放出約635nm的光被葉綠素吸收，兩者之間發生了能量的轉移，金奈米的電子會轉移至葉綠素，表示在葉綠素能階中的電子被激發的數目增多(示意圖參考圖十一)。



(未加金奈米的葉綠素電子能階示意圖)



(加金奈米後的葉綠素電子能階示意圖)

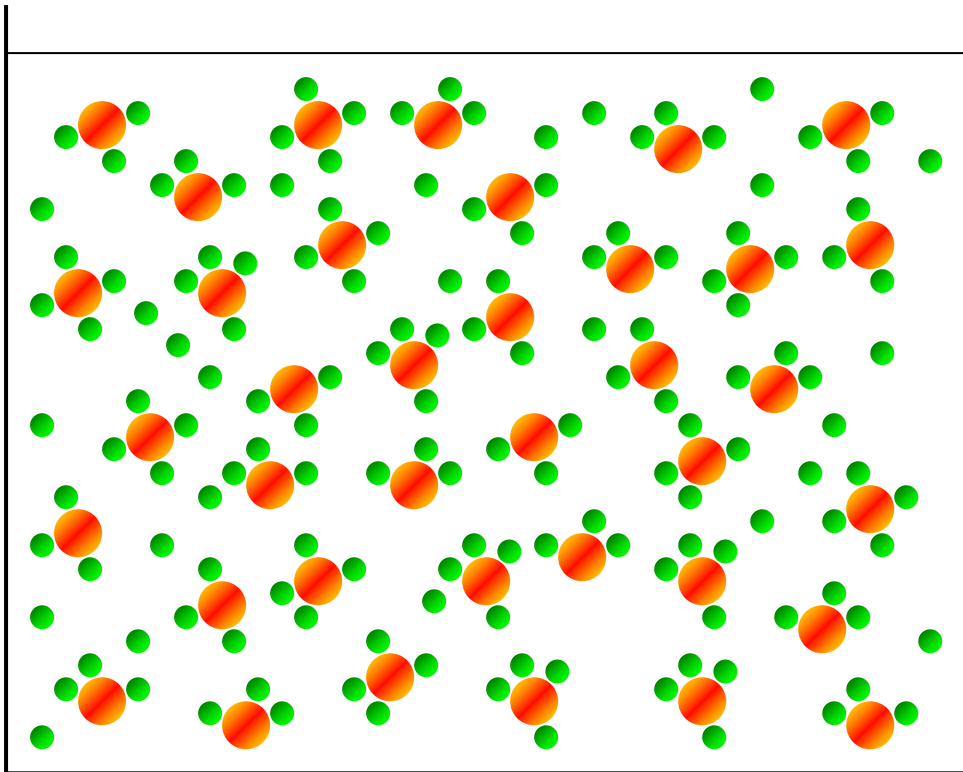
(圖十一) 加了金奈米前後的葉綠素電子能階示意圖。

九、實驗四中我們分別將代號A、B、C金奈米各分別與不同比例的葉綠素作用，實驗的配置如(表二、表三、表四)所示。我們將實際混合的金奈米和葉綠素溶液與使用電腦軟體將個別金奈米和葉綠素的吸收強度和作比較，電腦的合成圖中，葉綠素的藍光部分吸收帶的吸收強度標示為 B_0 ，紅光部分吸收帶的吸收強度標示為 Q_0 ，而實際混合溶液所得到的光譜圖，葉綠素的藍光部分吸收帶的吸收強度標示為 B_1 ，紅光部分吸收帶的吸收強度標示為 Q_1 。將得到的結果整理後繪成圖表(表十一)，因為金奈米的放光位置約在630nm，所以對葉綠素藍光部分吸收帶不會有影響，因此我們使用正規化的方法算出的比值。結果發現，金奈米當葉綠素的加入的毫升數小於0.3毫升和大於0.5毫升時，得到正規化的比值為定值，而在0.3毫升至0.5毫升之間，正規化得到的數值分別有呈現遞增和遞減的曲線。這樣的結果表示，當溶液中的葉綠素濃度達到飽和或稀少至某個程度時，正規化的數值不改變。

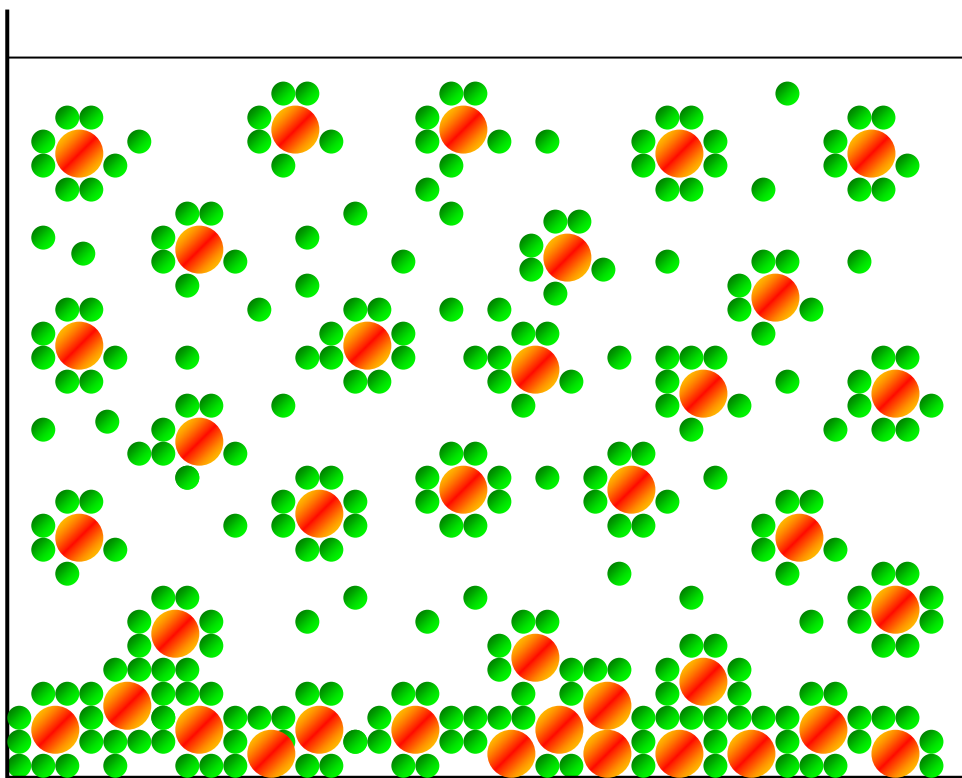
十、在實驗四的結果中，看到截然不同的兩種曲線，猜測可能是因為金顆粒大小小導致這個現象。因此我做了以下的推論：因為金奈米和葉綠素之間會有吸附的作用，當金顆粒大時，所帶的正電荷多，所以即使是稀薄的葉綠素也會使其產生聚集而沉澱，故沉澱量不是影響能量轉移大小的首要原因，而是，仍均勻散佈在溶液中的金顆粒表面附著的葉綠素分子數主要影響了正規化的比值；另一方面，當金奈米的顆粒較小時，所帶的正電荷亦少，少量的葉綠素不易使其聚集，加上製備金奈米的過程中，皆使用相同劑量的，故可知顆粒較小的溶液中金顆粒的數目 $HAuCl_4$ 較多，且總表面積較大，因此可與葉綠素更有效率的進行能量轉移，但當葉綠素的濃度大至某個程度時，金奈米開始有聚集的現象產生，使正規化的數值漸漸下降。

十一、為了證明對實驗四的推論，我再做一次不同顆粒大小的金顆粒與葉綠素的反應，並用電子顯微鏡觀察其大小。結果發現，顆粒較小的E、D金奈米，正規化的數值呈現較明顯的遞減的曲線，而顆粒較大的F、G的金奈米幾乎看不太出遞增遞減的趨勢。依照之前的推論，因為當金顆粒越來越大時，沉澱量的影響開始減小，且金奈米表面附著的葉綠素分子數影響正規化比值的程度開始增加，使得顆粒較大的F、G金奈米幾乎看不出遞增或遞減的趨勢。

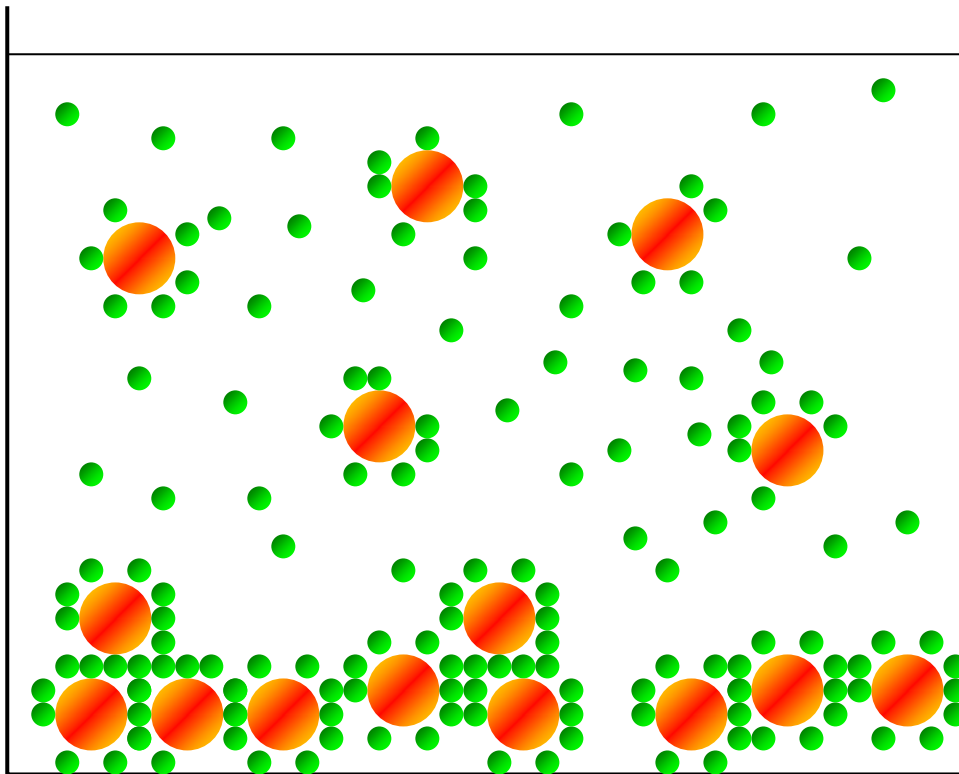
符號說明： ● 葉綠素分子； ● 金顆粒（下列皆為示意圖，故不符合實際大小比例）



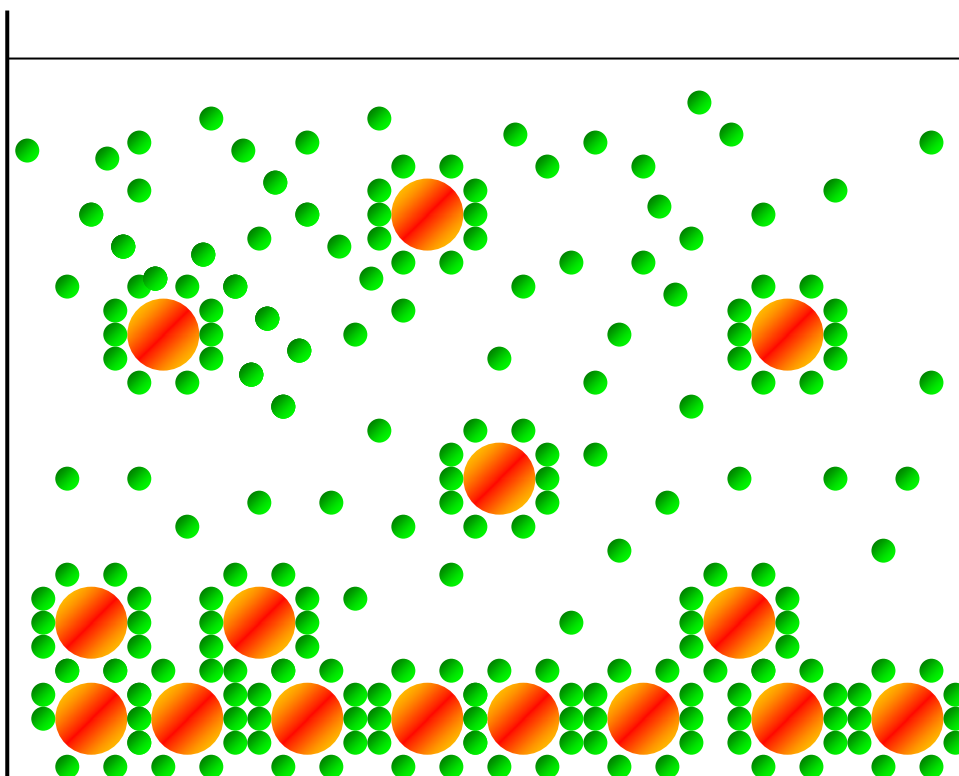
（圖十二）當金奈米顆粒較小時，濃度稀薄的葉綠素和其不會產生聚集而沉澱，且金奈米總表面積大，故能量轉移明顯。



（圖十三）當金奈米顆粒較小時，濃度較高的葉綠素和其開始產生沉澱，使能量轉移程度變小。



(圖十四) 當金奈米顆粒較大時，即使是稀薄的葉綠素和其也容易產生沉澱，未沉澱的金奈米表面所附著的葉綠素分子數為主要影響能量轉移程度大小的原因。



(圖十五) 當金奈米顆粒較大時，濃度較高的葉綠素雖然易產生沉澱，但與加入濃度稀薄的葉綠素差異不大，但未沉澱的金奈米顆粒表面附著了較多的葉綠素分子，使能量轉移較明顯。

柒、結論與未來展望

因爲金奈米粒子與葉綠素在溶液中會產生鍵結作用力，且發現金奈米的放光波長與葉綠素紅光部分的吸收帶有重疊的部分(參考圖九)，故可以觀察到加了金奈米的葉綠素溶液與個別金奈米、葉綠素的吸收強度和比較，葉綠素紅光部分吸收帶的吸收強度明顯增強，而金奈米吸收波峰的強度明顯減弱，得知金奈米的電子會轉移至葉綠素，產生能量轉移。爲了解能量轉移的效率與金顆粒大小和葉綠素濃度之間的關係，從實驗四和實驗五結果加上電子顯微鏡所觀察到的顆粒大小推論，當金顆粒約大小於30nm時，沉澱量的多寡是影響正規化數值的重要因素，因此正規化的數值呈現遞減的曲線；而當金顆粒約大於30nm時，葉綠素濃度的改變並不會使金奈米的沉澱量發生太大的改變，主要影響正規化數值的因素爲仍均勻散布在溶液中的金顆粒表面所附著的葉綠素分子數，故此時正規化的數值爲遞增的曲線。若當兩個因素對金奈米影響相當時，則無法呈現明顯的遞增或遞減的曲線。

根據以上結論，金奈米粒子確實能夠加速葉綠素分子激發電子，前面提到的目前的太陽能有機電池只能把不到1%的陽光能量轉換成電能，雖然目前還沒有做過將此研究的現象實際與這種電池結合的實驗，但若能在其中的有機薄層中加入金奈米粒子，即可能增加葉綠素吸收光能後激發電子的速率，使太陽能有機電池釋放出較大的電能。

捌、參考資料及其它

- 一、王月雲 陳是瑩 童武夫 植物生理學實驗 增訂本 修訂版二刷 藝軒圖書出版社 P.88~92 西元 2000 年 10 月
- 二、田禾、陳孔常 從綠葉到激光光盤 初版 牛頓出版股份有限公司 P.49~53 西元 2001 年 3 月 31 日
- 三、楊吉水 中華民國 91 年 12 月 電子予體和電子受體間的光化學與相關之螢光感應分子的訊號傳遞原理 化學 第 60 卷第四期 P.611~617
- 四、鄭湧涇 光合作用淺說 初版 幼獅文化事業公司 P.58~69 中華民國 68 年 11 月
- 五、Duncan J Shaw 膠體及界面化學入門 二版 高立圖書有限公司 P.12~13 中華民國 90 年 1 月 10 日
- 六、Luis M. Liz-Marzán 西元 2004 年 2 月 Nanometals: formation and color Materials Today P.28
- 七、Neil A. Campbell 生物學(上冊) 三版 台灣培生教育出版股份有限公司 P.182~201 西元 2002 年 5 月

Introduction

Metal nanoparticles (NPs) have currently attracted much attention because of their unconventional electronic and optical properties, arising from reduced dimensionality and high surface-to-volume ratio. It is now known that chlorophyll (*Chl*) is capable of harvesting light energy into other energy forms. Organic solar cells having *Chl* conduction layers have recently been invented. Improvement in the conducting efficiency of *Chl* has become an important subject in searching for high efficient cells. The surface electrons of metal nanoparticles are known to be only loosely bounded, and they are good candidates for improving conduction when the nanoparticles are physical or chemical bonded to *Chl*.

Experimental

1. Material.

1.1 Synthesis of Au NPs.

1.1.1 100 mL of gold chloride, trihydrate was boiled at 100°C, and various amounts of 1% sodium citrate were then added. The reaction mixture was further boiled for 10 min to reduce gold chloride, trihydrate to Au NPs. Five preparations, AuNP-1, AuNP-2, AuNP-3, AuNP-4, and AuNP-5 were obtained (Table 1).

Table 1: Receipts used in preparing the Au NPs for this study.

Sample	AuNP-1	AuNP-2	AuNP-3	AuNP-4	AuNP-5
H ₂ AuCl ₄ 0.01% (mL)	100	100	100	100	100
Sodium Citrate (mL)	2.5	2.5	1.5	1.0	0.5
Particle size (nm)	14	17	15	19	28

1.2 Preparation of *Chl-a*.

1.2.1 2.5 g of dried spinach was pulverized, and 40 mL of acetone was added to extract *Chl-a*. 50 mL of petroleum ether and 70 mL of water were added to the acetone extraction and stirred slowly. *Chl-a* was extracted from upper layer with 50 mL methanol followed by 15 mL 30% potassium hydroxide-methanol.

2. Study the optical properties of *Chl*-Au complex.
 - 2.1 Using spectrophotometer as the diagnostic, we found that the Q-band of *Chl* was enhanced in *Chl*-Au complex.
 - 2.2 Study the dependency of charge transfer on Au NPs sizes.
 - 2.3 Study the dependency of charge transfer on *Chl* concentration.
 - 2.4 Mixing gold colloid and pure *Chl-a* together to study the variations of the B-band and Q-band absorption spectra.

Result and discussion

1. Study the optical properties of *Chl*-Au complex.

1.1 The enhancement in Q-band was observed. The intensity ratio I_1/I_0 was used to characterize the enhancing efficiency. The enhanced Q-band absorption of the *Chl*-Au complex may be associated with the occurrence of charge transfer between *Chl* and Au NPs when bonded.

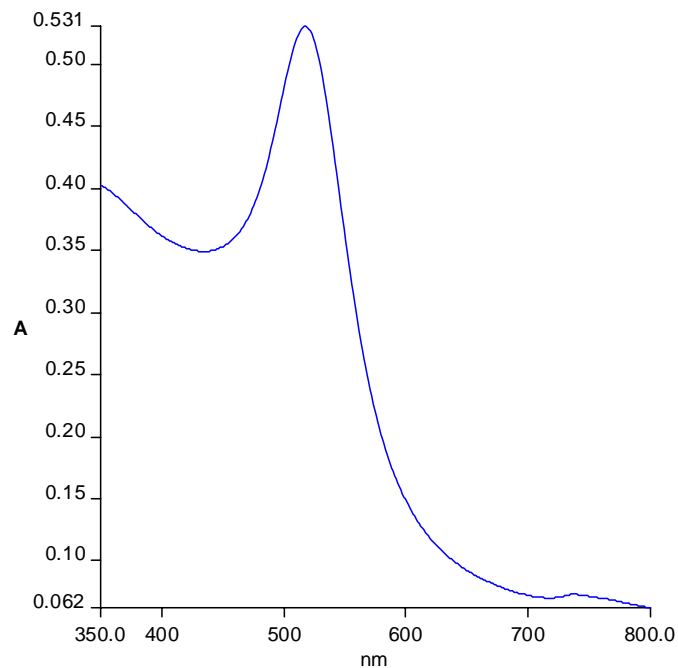


Fig.1. Absorbance of Au NPs.

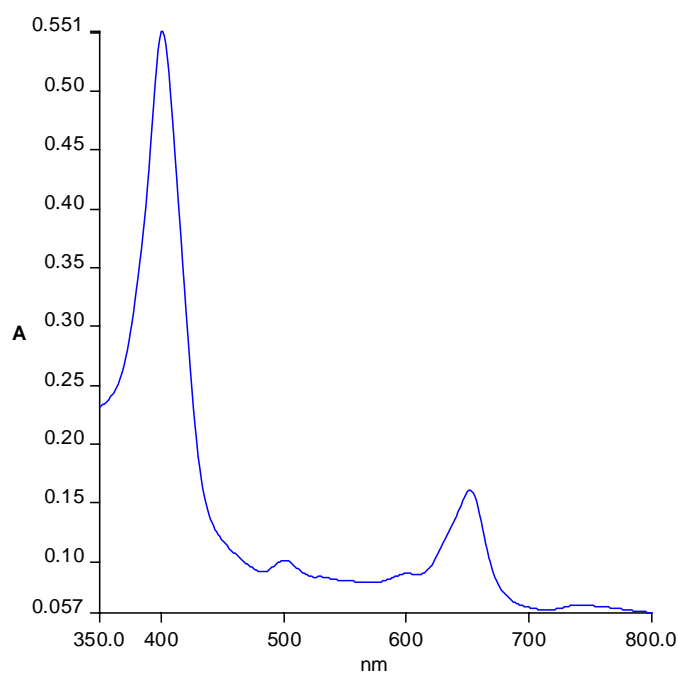


Fig.2. Absorbance of *Chl*.

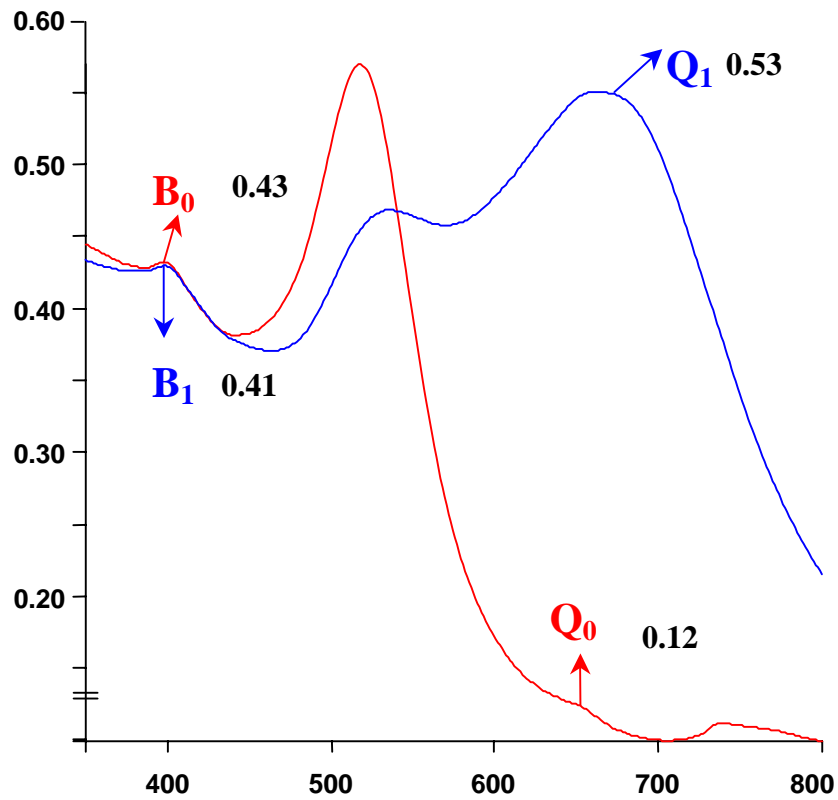


Fig.3. Absorption spectra of *Chl*-Au complex (———), and the characteristic intensities of individual Au and *Chl* (———).

Q_0 and B_0 : From the characteristic intensities of individual Au and *Chl*.

Q_1 and B_1 : From absorption spectra of *Chl*-Au complex.

$$I_0 = Q_0/B_0 \quad I_1 = Q_1/B_1$$

Normalized intensity: I_1/I_0

2. Study the dependency of charge transfer on Au NPs size.
 - 2.1 Four sets of Au NPs from AuNP-1 to AuNP-4 were fabricated and send to AFM image to get the mean particle sizes. Their capabilities in enhancing Q-band absorption of *Chl* were studied.
 - 2.2 Higher normalized intensities were observed for smaller particles and for all *Chl* concentrations studied. The higher enhancing efficiency observed for smaller particle may be associated with higher surface-to-volume ratio and weaker bounding of the surface electrons for smaller particles.

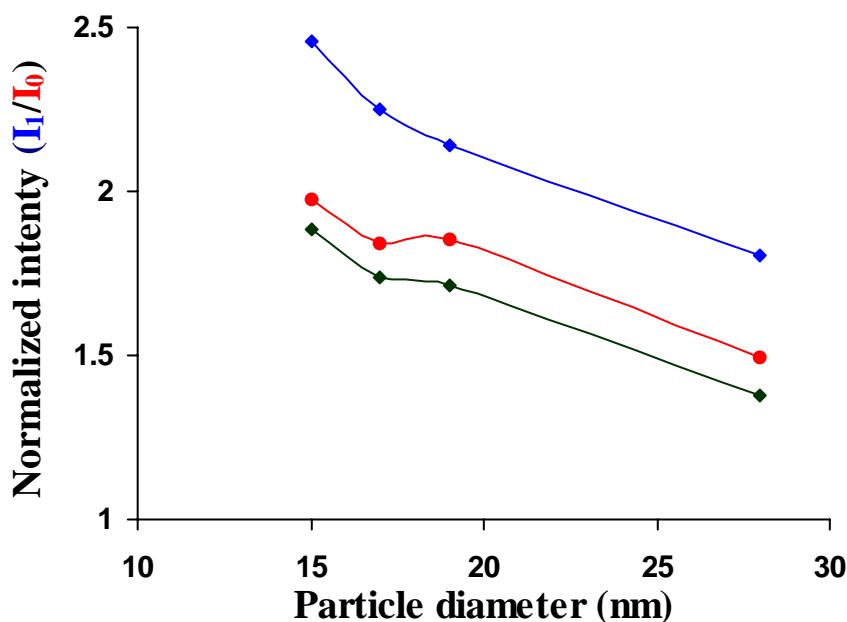


Fig.4. Variations of I_1/I_0 with the mean particle diameter, where smaller particle gave raise to a larger enhancement was observed.

Concentration of *Chl*: 1.35 mg/m³ (———), 1.08 mg/m³ (———),
 0.54 mg/m³ (———).

3. Study the dependency of charge transfer efficiency on *Chl* concentration.
- 3.1 AuNP-5 was sent to study the dependency of charge transfer efficiency on *Chl* concentration.
- 3.2 The enhancing efficiency, represented by the I_1/I_0 ratio, reaches its maximum at 0.4 mg/m^3 of *Chl*, higher than which the enhancement weakened slightly, and no obvious changes were then detected for the *Chl* concentration over than 0.55 mg/m^3 . Similar behaviors were observed when using different Au NPs, however, the *Chl* concentration for best enhancement was found to depend on the size.

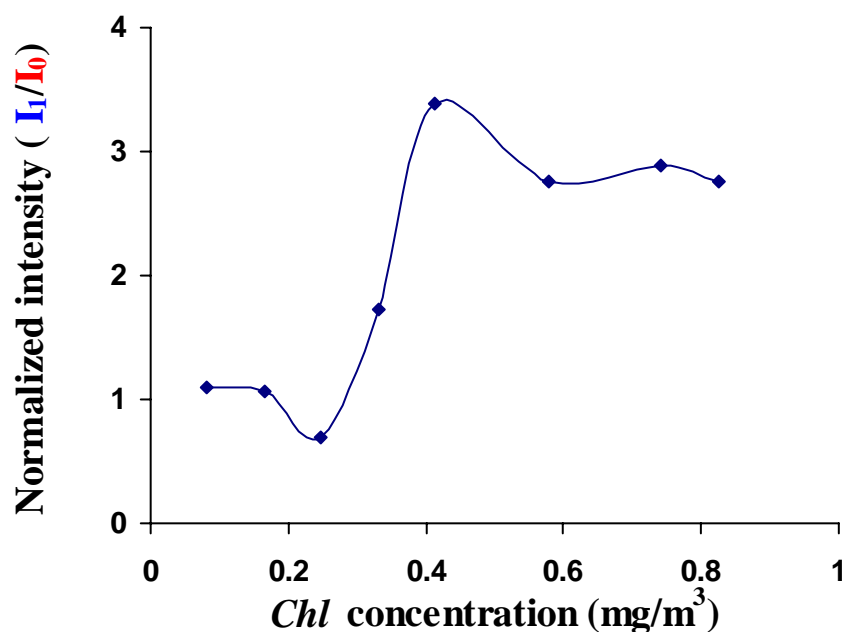


Fig.5. Variations of the I_1/I_0 ratio with the amount of *Chl* used in the formation of *Chl*-Au complex.

3.3 To make sure the decreasing with *Chl* concentration within 0.4~0.55 mg/m³ is exclusive from inaccuracy. We repeated the experiment four times at the same range by using AuNP-1~AuNP-4.

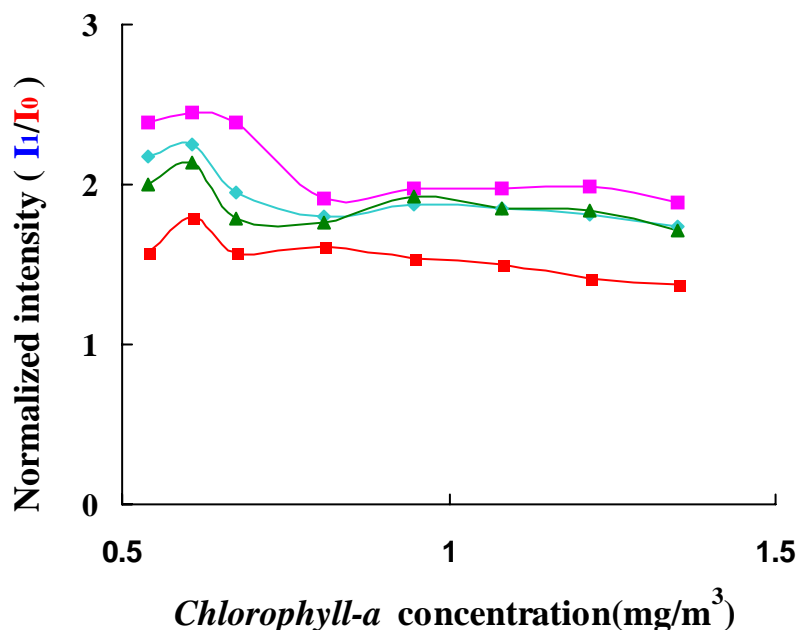


Fig.6. Variations of the I_1/I_0 ratio with the amount of *Chl* used in the formation of the *Chl*-Au complex.

3.4 (a) At a *Chl* concentration of 0.4 mg/m³, all of the available Au NPs were coupled to *Chl* and form *Chl*-Au complex.

(b) Adding more *Chl* may result in the formation of *Chl*-*Chl* π - π linkage on the *Chl*-Au surface, which in terms reduced the charge transfer efficiency between *Chl* and Au.

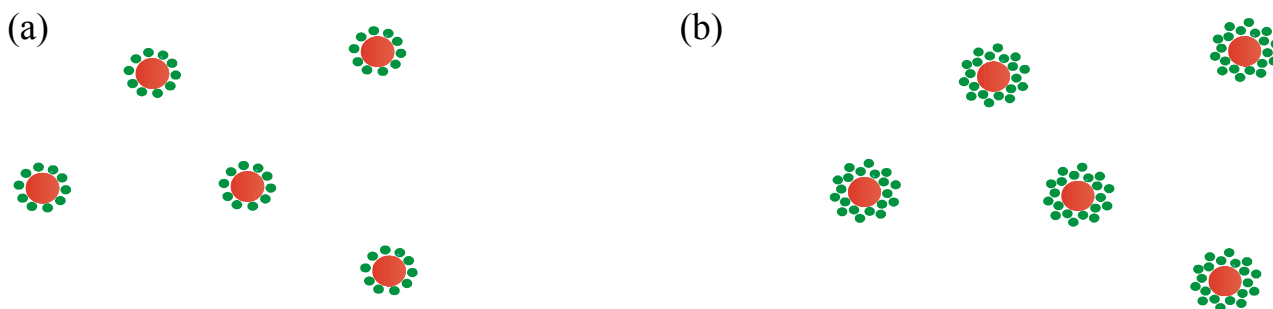


Fig.7. Schematic drawing of the formations of *Chl*-Au complexes when *Chl* concentrations are (a) saturated and (b) over saturated.

3.5 (a) Formation of *Chl*-Au complex.

(b) Linkage between *Chl* and *Chl* by porphyrin π - π interaction.

(c) Formation of Au-*Chl*-*Chl* complex when *Chl* was saturated. The linkage of *Chl*-*Chl* would reduce the bonding strength between *Chl* and Au NPs.

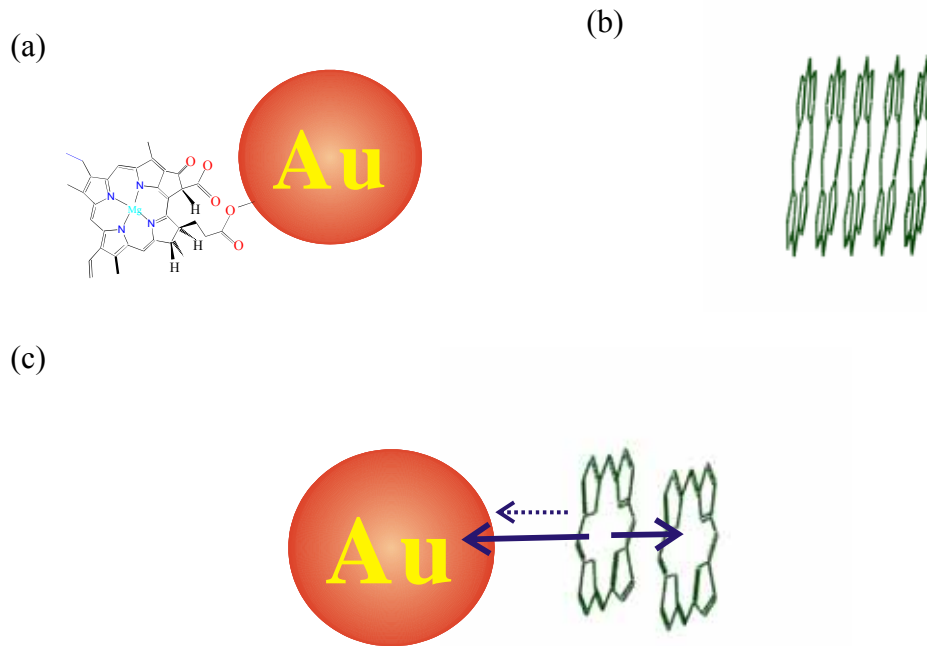


Fig.8. Formation of (a) *Chl*-Au, (b) *Chl*-*Chl*-*Chl*, and (c) Au-*Chl*-*Chl*.

Conclusions

1. Au nanoparticles were found to be capable of enhancing Q-band absorption of chlorophyll-a.
2. A smaller Au nanoparticle gave rise to a larger enhancement.
3. There existed a specific chlorophyll a concentration for best enhancement.
4. Enhancement effects observed in this study may be understood by charge transfer mechanism.

Acknowledgment

At first, I would like to express my deep thanks to my consultant Kuan-Jiuh Lin and Wen-Xian Li for the enthusiastic teaching and the equipments. Second, my great thanks go to my chemical teacher as she aroused my interesting in chemistry field. Third, I would like to acknowledge the Ming-Yi Li teacher for equipment supply. At last, I'm grateful to all the support and encouragement from my parents and the all my teachers and friends in my research.

References

1. Y. N. Hwang, D. H. Jeong, H. J. Shin, D. Kim, *Femtosecond Emission Studies on Gold Nanoparticles*, J. Phys. Chem. B 106, 7581-7584 (2002).
2. S. Barazzouk, P. V. Kamat, S. Hotchandani, *Photoinduced Electron Transfer between Chlorophyll a and Gold nanoparticles*, J. Phys. Chem. B 109, 716-723 (2005).
3. D. J. Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, 4/e, (Butterworth-Heinemann, 1992).
4. L. R. Milgrom, *The Colours of Life*, (Oxford University, 1997)
5. L. L. Li, C. J. Yang, W. H. Chen, K. J. Lin, *Towards the Development of Electrical Conduction and Lithium-Ion Transport in a Tetragonal PorphyrinWire*, *Angewandte Chemie*. (2003)