

自来水对银溶胶的聚集作用 及其光谱特性

张春平 于风崎 张光寅
(南开大学物理系)

提 要

本文详细研究了银溶胶中加入自来水而引起银溶胶聚集的现象,这种聚集不是简单地堆积成团状,而是形成链状结构,即形成分形体态。

一、引 言

自从1976年确定银电极表面吸附吡啶分子有喇曼增强效应后^[1],又对其它体系进行了研究。实验上在观察到银溶胶*对吡啶的喇曼增强效应的同时,发现一个新的现象,引起人们的注意,这就是分形体态^[2]。这种状态有一定的普遍性,它不仅存在于银溶胶-吡啶系统中,其它体系也同样存在分形体态,只是不同体系分形体的性质有所不同。本文就银溶胶-自来水系统进行了研究,在这个体系中发现了分形体态。

二、实验结果及其讨论

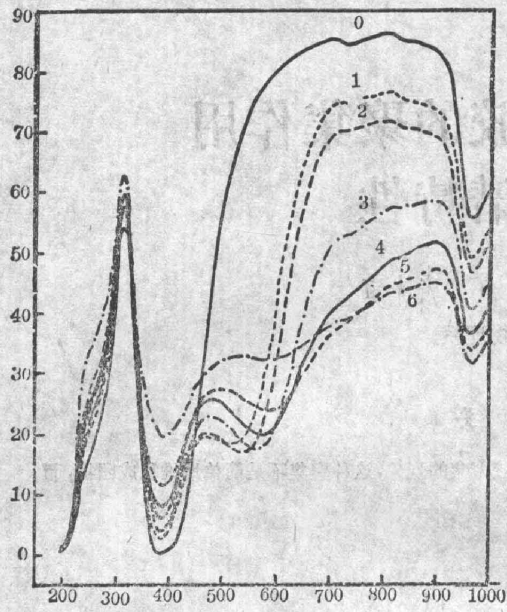
取银溶胶6份体积,加入1份体积的普通自来水,记为I*样品,发现I*样品的颜色变化过程依序为淡黄、鲜红、大红、玫瑰红、紫红、蓝绿、蓝灰,最后出现黑色沉淀。图1是I*样品随时间变化的透射光谱。

图2是I*样品不同时刻的电镜照片。图2(a)是银溶胶的电镜照片,这时基本是单颗粒状态,银颗粒的大小基本相同,也有轻微的堆积,但参与堆积的银颗粒个数极少,整个银溶胶中银颗粒分布基本均匀。图2(b)是体系处于状态1时(对应图1中曲线1时)的电镜照片,此时银溶胶发生聚焦而形成各种大小的分形体。但也存在较少的银单颗粒,图2(c)是某个分形体的放大照片**,这时可以看出明显的链状结构,且在聚集过程中银颗粒的大小基本不变。图2(d)是对应于体系处于图1中曲线3(或称状态3)时的电镜照片,溶胶中的大分形体占多数,小分形体很少。与曲线1相比,分形体大小要大很多,链也变长,分形体分布稀疏。图2(e)是对应于体系处于图1中曲线5(或称状态5)的状态时的电镜照片,这时链状结构(分形体态)遭到破坏。由图2(e)看到,有一部分堆集成团状,还有一部分仍然是链

收稿日期: 1986年10月3日; 收到修改稿日期: 1986年12月29日

* 银溶胶的制备,类似于文献[3]。所有实验测量都是在室温(30°C)下进行的。

** 照片上重叠现象系电镜照像时把三维空间压缩成二维空间所致。



0—Ag sol, 1—after 6 minutes, light rose colour, 2—after 17 minutes, rose colour, 3—after one hour and 36 minutes, purplish red colour, 4—after 3 hours and 23 minutes, lush green colour, 5—after 6 hours and 53 minutes, bluish grey colour, 6—after 20 hours and 33 minutes, bluish grey colour (there is some sediment)

Fig. 1 Transmission spectra of sample I#

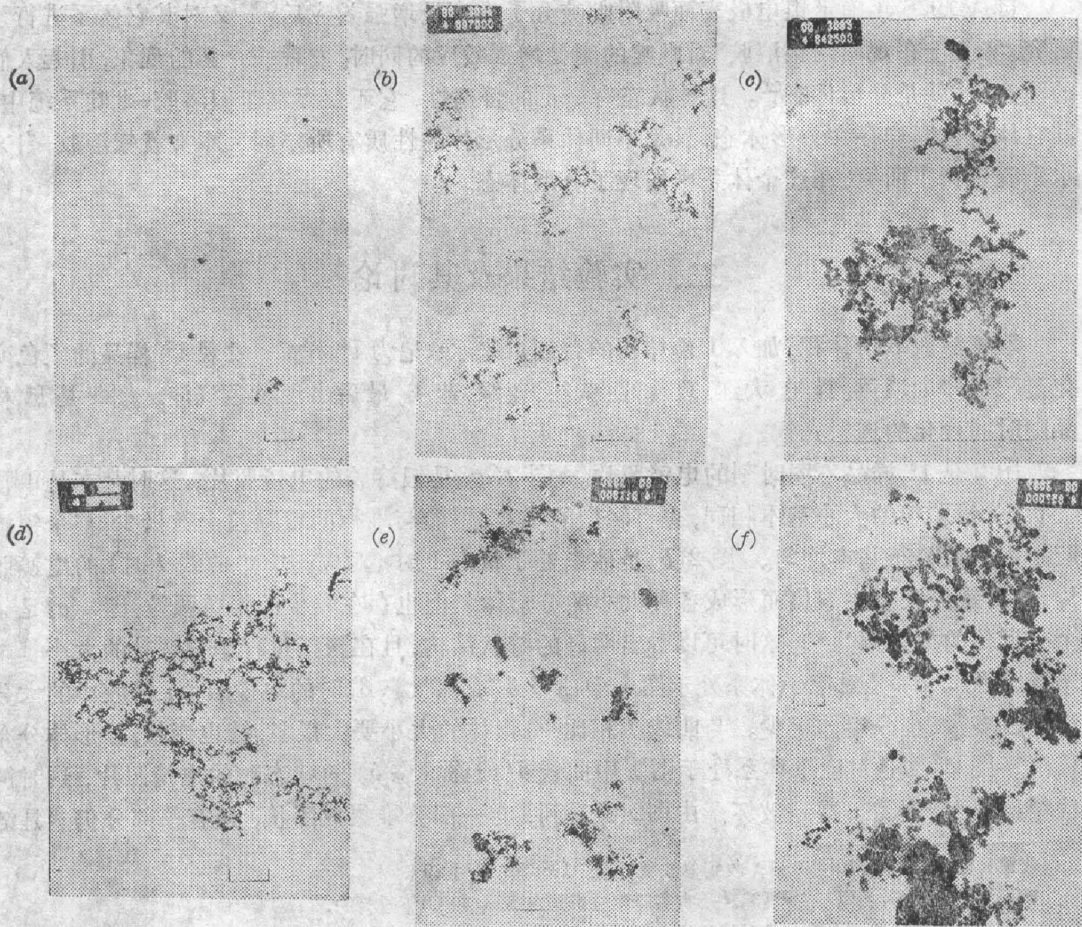


Fig. 2 Electron micrograph of sample I#

状。而图 2(f) 是此状态下某个分形体的放大电镜照片。

由图 1 的透射光谱可以看到, 随着时间的变化, 银溶胶又出现了一个新吸收带, 这个新吸收带随时间向长波方向移动。由对应的电镜照片得知, 对于银溶胶-自来水系统, 这个新吸收带是分形体态所特有的, 为了方便起见, 暂时把它叫做分形体特征吸收带, 简称分形体带。

由电镜照片可以看到, 体系开始形成较短的链状结构, 这时对应的分形体带的波长较短, (可能只是一个台阶), 随着时间的推移, 链逐渐加长, 且出现了一些支链——分形体加大, 对应的分形体带向长波方向移动, 最后可达到 590 nm 左右, 这时分形体开始聚集沉淀(分形体态遭到破坏)。由透射光谱还可得到, 分形体带半宽度随时间增大而增宽。由电镜照片得知, 分形体带半宽度增大, 对应有一部分分形体态遭到破坏而发生堆积, 同时分形体带仍有向长波方向移动的趋势, 这就说明部分分形体没有破坏, 而仍在继续长大, 但其速度已经慢了。透射曲线的长波部分不断下移, 到达某个状态后又开始上移。长波部分下移说明银溶胶中大颗粒在不断增多(即分形体在增大), 使得溶胶在长波部分吸收越来越大, 但当大到一定程度, 有一些大分形体开始沉淀, 溶胶变得透明, 这时透射曲线在长波部分又开始上升。而 380 nm 的吸收带上移, 说明银溶胶中的银颗粒在不断减少。作者认为, 分形体生长过程的开始阶段是单颗粒碰撞形成小分形体, 即开始是 DLA (diffusion-limited aggregation) 过程^[4], 这时单颗粒的减少应该是最大, 接着可能是单颗粒聚集成小分形体、单颗粒向小的分形体上聚集而形成大的分形体和小的分形体相互聚集而形成大的分形体 [即 CA 过程(cluster-cluster aggregation)^[5]] 三个过程同时存在, 但占主导地位的是第三个过程。因为当银颗粒聚集成小链后, 其周围单颗粒的密度下降, 因此单颗粒碰到单颗粒的几率和单颗粒碰到小链的几率减小, 而小的分形体相互碰撞的几率增大, 因此大的分形体主要是由 CA 过程形成的, 而小的分形体聚集成大的分形体后, 大分形体周围的小分形体密度减小, 这样大分形体与大分形体会聚集成更大的分形体, 直到沉淀。然而大分形体再发生碰撞的几率较小, 因此体系可在某一状态停留一定的时间, 越到后面, 体系变化得越慢。由于某种偶然因素的影响, 使得溶胶中某处小分形体优先聚集, 大分形体优先出现, 某处的分形体优先沉淀, 使得整个溶胶是单颗粒、小分形体、大分形体(最后还有沉淀)的混合体, 只是开始单颗粒、小分形体比例大, 后来大分形体比例大。从电镜上观察到, 开始阶段溶胶中几乎全是小分形体和单颗粒, 到后来单颗粒减少小分形体也减少, 大分形体增多, 且大分形体周围几乎没有小分形体, 大分形体与大分形体的间距很大, 这支持了开始是 DLA 过程占主导地位, 后来是 CA 过程占主导地位的看法。另外从透射光谱上还可知道, 开始阶段单位时间内银溶胶吸收带(380 nm)向上移动得较快, 随后越来越慢, 说明开始单个银颗粒减少很快, 后来减少速度变慢, 这也与我们的看法是一致的。

下面我们比较一下分形体在生长过程中的大小变化, 状态 1 时, 较大分形体的大小与状态 5 时遭到破坏的分形体大小基本相同, 而状态 3 时, 分形体大小明显要比两个状态的要大, 这说明当分形体遭到破坏时, 一个大分形体分成几个小块聚集成团状, 即一个分形体可能有几处银颗粒聚集较密, 它吸引周围的部分而成团状, 这样某些链要发生断裂。

作者又做了银溶胶和自来水按体积 10:1 混合的实验(记为 II* 样品), 它的颜色变化与 I* 样品的颜色变化过程有所不同, 依序为淡黄、桔红、淡暗红、暗玫瑰红、暗红、蓝绿(有沉淀

出现)。图 3 是 II* 样品随时间变化的透射光谱。

接着又做了银溶胶和自来水按 20:1 混合的实验(记为 III* 样品), 发现它的颜色变化与前两种样品的都不同, 它的颜色变化过程是: 淡黄、桔红、暗红、黄绿, 且黄绿色比较稳定。图 4 是 III* 样品随时间变化的透射光谱。

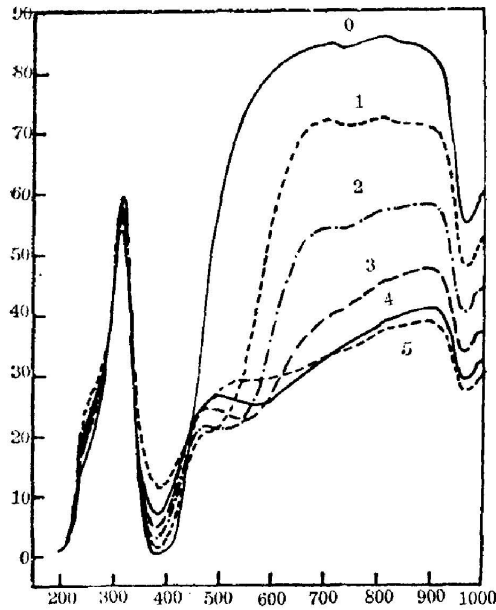


Fig. 3 Transmission spectra of sample II*

0—Ag sol, 1—after 3 minutes, tangerine colour, 2—after one hour and 30 minutes, dull rose colour, 3—after 4 hours and 3 minutes, dark red colour, 4—after 7 hours and 3 minutes, bluish green colour, 5—after 21 hours and 36 minutes, bluish green colour

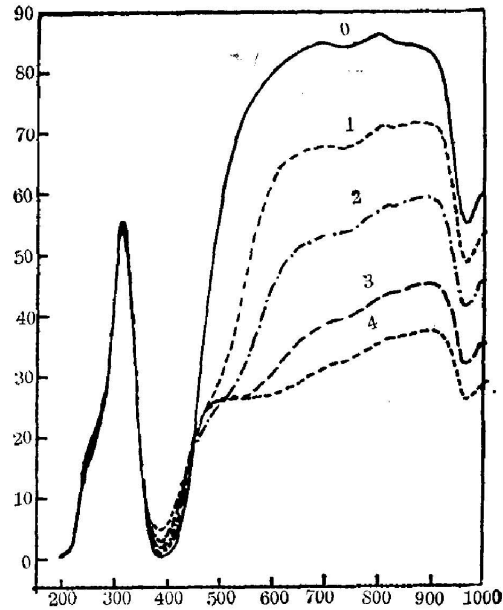


Fig. 4 Transmission spectra of sample III*

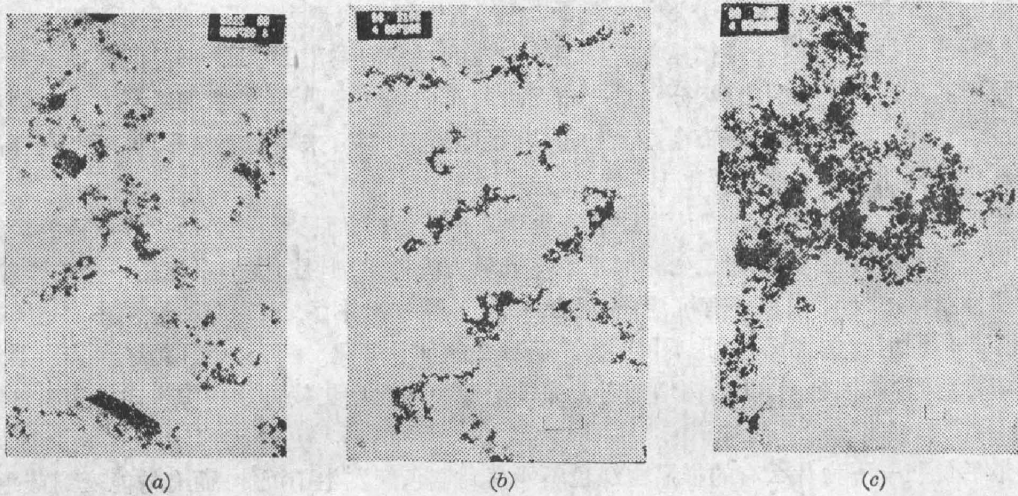
0—Ag sol, 1—after 25 minutes, orange colour, 2—after one hour and 37 minutes, tangerine colour, 3—after 2 hours and 47 minutes, dull red colour, 4—after 10 hours and 37 minutes, yellowish green colour

由图 4 看到, 新的吸收带没有出现, 而只出现了一个台状结构, 随着时间的推移, 这个台状结构越来越大, 且有出现吸收带的趋势。由对应的电镜照片看到, 其内部仍然有链状结构形成, 仅仅是很小、很短而已。作者认为, 对于银溶胶-自来水系统, 这个台状结构仍然是分形体态的特性。

图 5 是 III* 样品不同时刻的电镜照片。图 5(a) 是体系处于图 1 中曲线 2 状态时的电镜照片。从电镜上看到, 有一些较大的分形体, 但个数极少, 较多的是小链结构和集团。虽然这些小链不发生连接, 但有相聚的趋势。图 5(b) 是体系处于图 1 中曲线 4 状态时的电镜照片, 此时银颗粒发生堆集, 而图 5(c) 系银颗粒堆集处的放大电镜照片。

我们又做了银溶胶和自来水按 1:1 混合的实验(记为 IV* 样品), 发现它的颜色变化极快, 不到一分钟就变到了蓝色, 且这种蓝色能保持几个小时而无沉淀。图 6 是 IV* 样品 5 分钟后的透射光谱。

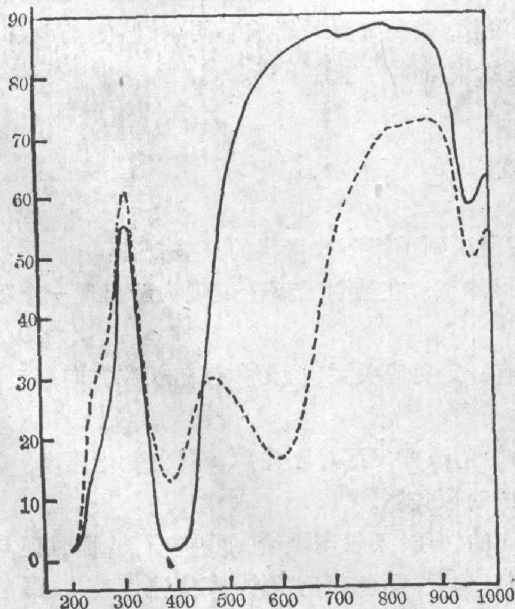
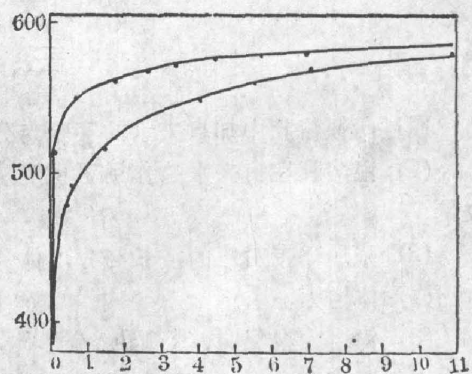
比较一下这四种样品, IV* 样品经历的颜色最多(只是变化太快而无法区分), 且聚集速度也快, 最后停留在蓝色, 然后出现沉淀; I* 样品经历的颜色次多, 聚集速度较快, 最后停留

Fig. 5 Electron micrograph of sample III[#]

在蓝灰色, 然后出现沉淀; II[#] 样品经历的颜色较少, 聚集速度较 I[#] 样品慢, 最后停留在蓝绿色, 然后出现沉淀; III[#] 样品经历的颜色最少, 聚集速度最慢, 最后停留在黄绿色, 比较稳定。

讨论: 首先, 样品每变到一个颜色对应一个分形体态, 在透射光谱上对应一条曲线。颜色对应一个分形体态, 在透射光谱上对应一条曲线。颜色变化依序为淡黄、桔红、玫瑰红、绿和蓝, 对应分形体由小到大的增长过程, 在透射光谱上对应分形体带由短波向长波方向移动。最后停留在蓝色样品的分形体一般要比停留在绿色样品的分形体大。然而, 这种颜色与分形体态的对应关系是对同一系统而言的, 不同系统不存在这种对应关系, 即颜色与分形体态不存在一一对应关系。

其次, 颜色的变化速度与分形体的形成速度有一定关系, 一般颜色变化速度越快, 分形

Fig. 6 Transmission spectra of sample IV[#]Fig. 7 Characteristic absorption band of fractal for samples I[#] and II[#] as a function of time

体形成的速度也越快,形成的分形体也越大,在透射光谱上表现为分形体带移动的较快,最后停留的波长也较长,这个规律是具有一定普遍性的。我们做了 I*、II* 样品的分形体带对应的波长随着时间变化的曲线(分别对应图 7 中的 1 曲线和 2 曲线),我们看到对于两种样品,分形体带都是开始向长波方向移动得较快,逐渐缓慢,到后来基本不再移动。而 I* 样品的分形体带开始移动的速度要比 II* 样品的快。

第三是颜色经历问题,我们认为颜色的变化是连续的。前面已经说过,形成分形体的后面过程主要是 CA 过程,那么颜色变化似乎应该表现为阶梯式,但是,整个系统是一个单颗粒、小分形体、大分形体(最后还有沉淀)的混合系统,各种过程并存,再者 CA 过程并不是所有的小分形体同时发生聚集,因此不可能发生阶梯式的颜色变化。但是当银溶胶-自来水系统中自来水(简称做聚合剂)的比例增加时,系统的颜色变化就更接近这种阶梯式,因为这时 CA 过程更加突出。

最后说明一下为什么有的样品由绿色不能变到蓝色就发生了沉淀,而有的能变到蓝色,然后再沉淀。这一现象与分形体的生长过程有关,通常能变到蓝色的系统一般是聚合剂的比例较大的情况,当所加的聚合剂多时,每个银颗粒上吸附的聚合剂分子就多,这样银颗粒的平衡遭到破坏的程度也就大,所形成的小分形体也较大,这些小分形体再发生聚集时自然也越容易形成较大的分形体。而对于最后颜色停留在绿色的系统,它的小分形体就小,要想形成大的分形体,需要更多的小分形体,当分形体形成一定大小时,它再撞到小分形体的几率就减小,因此就停留在绿色。

我们用同样的方法制备了另一瓶银溶胶,做了银溶胶和自来水按 6:1 比例混合的实验,发现自来水对这种银溶胶的聚集能力很弱,其颜色变化过程依序为淡黄、暗红、红绿和黄绿。从透射光谱上看到没有出现新的吸收带,而只出现一个新台阶,从电镜上看到,体系中单颗粒较多,有一些链状结构,但链都较短。

因此可以说,银溶胶中加入自来水是否能形成分形体和所形成分形体的大小与银溶胶的性质有关,并且实验还发现,即使是同一瓶银溶胶,受到外界的影响不同(如温度、存放时间等),它的性质也有所不同,存放时间较长的溶胶聚集能力也会下降。

三、结 论

通过向银溶胶中加自来水的实验与分析,我们得到了银溶胶聚集的某些规律:

(1) 银溶胶在自来水的作用下也能形成分形体态,在透射光谱上表现为新出现一个吸收带。

(2) 分形体带对应的波长与分形体大小有一定对应关系,分形体带向长波方向移动,对应分形体增大。

(3) 银溶胶聚集时,其颜色、分形体态和透射光谱有一定对应关系。颜色变化速度、分形体增长速度和分形体带的移动速度也有一定的对应关系。

(4) 银溶胶聚集的性质和最后形成分形体态的性质,不仅与聚合剂种类有关,而且还与所加聚合剂的量有关。其规律是:所加的聚合剂量越大,颜色变化越快,聚集速度越快,最后形成的分形体越大,对应的分形体带的波长越长。

- (5) 分形体带的半宽度最后增宽,说明有的分形体遭到破坏而聚成团状。
- (6) 分形体形成过程可分为两个过程,开始时 DLA 过程占主导地位,后来 CA 过程占主导地位。
- (7) 银溶胶是一个不稳定系统,用同样方法制备的银溶胶性质可能相差很大,即使是同一瓶溶胶受到外界影响,其性质也要发生变化。
- (8) 利用透射光谱测量可以方便地判断银溶胶聚集过程和状态。

参 考 文 献

- [1] D. I. Jeanmaire, R. P. Van Duyne; *J. Electroanal. Chem.*, 1977, **84**, No. 1 (Nov), 1~20.
- [2] B. B. Mandelbrot; *«The Fractal Geometry of Nature»*, (Freeman, San Francisco, 1982).
- [3] J. A. Greighton, C. G. Blatchford *et al.*; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II.*
- [4] P. Meakin; *Phys. Rev. (A)*, 1983, **27A**, No. 3 (Mar), 1495~1507.
- [5] M. Kolb, R. Botet *et al.*; *Phys. Rev. Lett.*, 1983, **51**, No. 13 (Sep), 1123~1126.

Aggregation effect of tap water on silver sol and its spectra

ZHANG CHUNPING, YU FENGQI AND ZHANG GUANGYIN

(Department of Physics, Nankai University, Tianjin)

(Received 3 October 1986; revised 29 December 1986)

Abstract

We have studied the phenomenon of silver sol aggregation caused by tap water in detail. Silver particales do not simply collect, but form chins, i.e- fractal state. We have made experiments of mixing silver sol with tap water in several kinds of proportion and measured their transmission spectra and taken their electron micrographs with time. Further more, we have analyzed the results of the experiments and found some rules of silver sol aggregation.