

水溶液中金属团簇的脉冲辐解研究进展

刘华蓉*, 葛学武, 倪永红, 叶强, 张广祥, 张志成

(中国科学技术大学应用化学系, 合肥 230026)

摘要: 介绍了以脉冲辐解技术为手段研究水溶液中单金属团簇的形成机理, 并对团簇的性质及其反应进行了简要的概括, 对今后团簇的发展趋势进行了展望。

关键词: 金属团簇, 脉冲辐解, 吸收光谱, 水溶液

中图分类号: O644.2, O614 **文献标识码:** A

1 引言

近十几年来, 团簇 (cluster) 研究日益引起物理、化学、材料等各界科学家的浓厚兴趣, 因其是由原子、分子向体相材料转变的中间状态, 具有区别于原子、分子及凝聚态物质的新的物理化学特性, 并随所含原子数目而变化。故有人称之为继等离子态之后的物质第五态。一般而言, 团簇是由几个乃至几千个原子、分子或离子通过物理和化学结合力而组成的相对稳定的聚集体, 其粒子尺寸在 10 nm 以下^[1]。团簇广泛存在于自然界和人类实践活动中, 涉及如催化、燃烧、晶体成核和生长、相变、临界现象、照相等许多过程和现象, 构成了物理和化学两大学科的一个交汇点, 并成为材料科学新的生长点。它还与冶金学、微电子学, 甚至环境和大气科学、天体物理以及生命科学密切相关。通过对团簇各种性质的研究, 可以了解团簇从简单的原子分子到宏观相的变化过程, 从而深化人们对客观物质世界这一新层次的认识, 并大大促进相关学科的发展。此外, 团簇在敏感元件、贮氢材料、磁性液体、高密度磁记录介质、微波及光吸收材料以及超低温和超导材料等很多方面具有潜在的应用前景^[2, 3]。可以预见, 随着团簇研究的深入, 新的现象和新的规律不断被揭示, 必然会出现更加广阔的应用前景。

液相中溶剂化的金属团簇反应活性很强, 存在时间极短, 很难用传统的方法来研究。而脉冲辐解技术为产生和观察未知粒子、测定非常快的反应速度和阐明短寿命中间体在反应机理中的作用提供了非常有力的手段, 是研究快速反应过程和短寿命中间体的有力工具, 在过去的几十年里已成功应用于均相溶液中自由基反应机理的研究。该技术在无机化学方面主要应用于水溶液中的氧化还原反应, 它在产生和研究非寻常价态的金属离子或金属团簇方面非常成功^[4, 5]。其原理为采用高能短脉冲辐照金属盐溶液, 产生各种活性粒子, 其中还原性粒子 (如水合电子) 能将金属离子还原成原子或更低氧化态的离子 (不寻常金属价态), 然后聚集成团簇。不同聚集数的团簇因表面状态的不同而导致光吸收特征的不同, 可用快速响应的吸收光谱进行检测。利用脉冲辐解技术研究这些新分散相的形成和稳定性有着极大的优点^[6]: (1) 在均匀介质中新分散相可同时快速而均匀地生成; (2) 研究分散相成核的早期阶段成为可能; (3) 分散相的浓度可以很容易地通过改变盐浓度或吸收剂量来调节。目前已用脉冲辐解

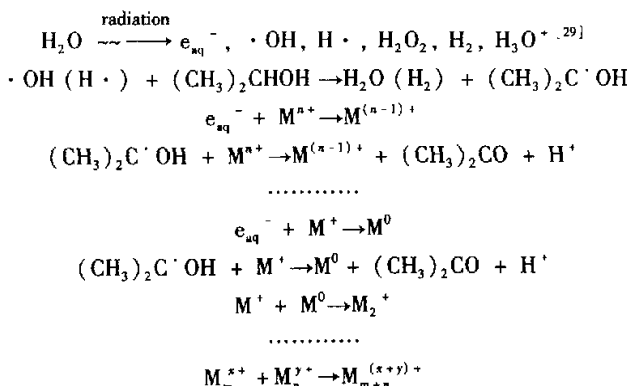
* 通讯联系人, Email: hrliu@ustc.edu.cn

收稿日期: 2000-05-11; 修回日期: 2000-12-08。

方法研究了多种金属盐稀水溶液中团簇的形成与反应过程,如 $\text{Ag}^{[7]}$ 、 $\text{Au}^{[8]}$ 、 $\text{Pt}^{[9, 10]}$ 、 $\text{Tl}^{[11-13]}$ 、 $\text{Ir}^{[14, 15]}$ 、 $\text{Cd}^{[16]}$ 、 $\text{Pb}^{[17, 18]}$ 、 $\text{Cu}^{[19-21]}$ 、 $\text{Pd}^{[22]}$ 、 $\text{Ni}^{[23]}$ 、 $\text{Co}^{[24]}$ 、 $\text{Sn}^{[25]}$ 、 $\text{In}^{[26]}$ 、 $\text{Bi}^{[27]}$ 等等,其中被研究得最多、形成机理被了解得最清楚的是 $\text{Ag}^{[28]}$,而其它金属元素的研究则不那么系统、深入。由于国内在这方面的研究很少,所以下面就这方面的情况作一介绍。

2 水溶液中单金属团簇的研究及其反应

高能电子或 γ 射线辐照含金属离子的稀水溶液时,主要与水发生作用,使之辐射分解产生 e_{aq}^- 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{H}\cdot$ 等活性粒子,而很少直接作用于溶质分子。这些活性粒子再与金属离子发生反应,间接将辐射能转移给溶质。为了能有效地将金属离子还原,必须去除氧化性粒子 $\cdot\text{OH}$,通常加入异丙醇。当然还需要除去体系中的溶解氧,一般往溶液中通入高纯氮。辐射还原金属离子生成团簇的机理可以概括如下:



这些小团簇将进一步团聚,形成金属胶体。我们用该法已成功地制备出 $\text{Ag}^{[30]}$ 、 $\text{Ni}^{[31]}$ 、 Cu-Pd 合金^[32]等纳米粒子。

2.1 水溶液中银团簇的脉冲辐解研究及其反应

银团簇的脉冲辐解研究我们已经总结过^[33],它在水溶液中的形成过程如图1所示^[34]:银

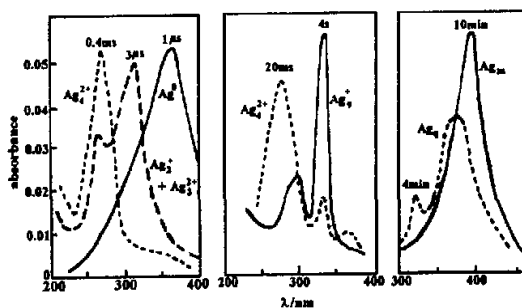


图1 银原子及其聚集体在脉冲辐解后不同时间的吸收光谱研究

Fig. 1 A pulse radiolysis investigation of the absorption spectra of the silver atom and its agglomerates at various times after the pulse

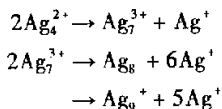
离子先被还原成银原子(Ag^0 , 360 nm),再复合成低聚团簇(Ag_2^+ + Ag_3^{2+} , 265 和 310 nm),继而发展成为具有幻数的团簇(Ag_4^{2+} , 260 nm; Ag_9^+ , 295 和 325 nm),经准金属粒子(Ag_q , q 为十几个原子, 360 ~ 370 nm),最终聚集成金属纳米粒子(Ag_n , 380 nm 以上)。在没有保护剂存在的情况下,聚集过程进行得很快,直到产生胶体甚至沉淀。故一般都加一些表面活性剂(如十二烷基硫酸钠^[35]和聚硫酸乙烯酯^[36]等)进行保护,但这些表面活性剂往往只能稳定金属胶体,却不能稳定非金属团簇,这就使得非金属团簇的研究难以进行。

但非金属团簇的研究非常有意义,它有利于了解团簇的性质以及原子、分子向宏观金属转变的过程。因此,人们极力致力于其研究。Henglein 首先在多聚磷酸钠存在下得到稳定的非金属银团簇^[37, 38], Ag_4^{2+} 的寿命可达数小时(单脉冲辐照),其最大吸收峰位于 275 nm 处,与上述 260 nm 有所位移。当多脉冲辐照时,最初的银团簇(如 Ag_2^+ 和 Ag_4^{2+})将进一步还原生成更大的非金属银团簇,在 300、330 nm 及 345 ~ 360 nm 处出现吸收;同时还生成少量吸收峰在 380 ~ 400 nm 的金属银胶体。但对 300 ~ 360 nm 出现的非金属团簇吸收峰,很难确定其结构^[39]。

不久, Mostafavi 等发现在聚丙烯酸阴离子(PA)存在下产生的银团簇即使在空气存在下也能存活很长时间(几星期),从而大大拓宽了低聚金属团簇的基础研究及应用领域^[40]。

Henglein 等随后也考察了在聚丙烯酸钠存在下 AgClO_4 水溶液的脉冲辐解情况^[41]。发现在适当条件下可产生寿命长达数天的低聚银团簇,吸收峰分别出现在 300、340 和 370 nm 处,后两个峰较之无稳定剂^[42]或多聚磷酸钠稳定^[38]时有所红移。与文献[40]相比,380 nm 以上的吸收峰(金属胶体)很弱,而且将银离子完全还原所需的剂量也小得多,这可能是由于前者使用的是 AgNO_3 , NO_3^- 能与电子反应生成具有氧化性的 NO_2 , 可重新氧化已还原的银。

Henglein 等还研究了无稳定剂保护下低聚银团簇的形成^[42-44]。这些团簇虽然很难用常规方法检测到,但在适当条件下脉冲辐解法还是可以探测到的,如用 AgClO_4 代替 Ag_2SO_4 , 因 SO_4^{2-} 的存在大大加速了团聚进程^[42]。此外,他们发现在过量银离子存在下,某些团簇(如 295 和 325 nm)能稳定存在几分钟^[43], 它们被认为是 Ag_9^+ 团簇, 它的形成过程可能是:



而无银离子存在时(即银离子被完全还原), Ag_2 和 Ag_4 等中性团簇可以探测到, 分别出现在 270 和 340 nm 处, 不过这些低聚团簇很快团聚成更大的银粒子^[44]。

此外, Kapoor 等人研究了银离子在明胶或羟甲基纤维素(CMC)存在下的还原和团聚^[45, 46]。发现由于银离子与明胶或 CMC 存在络合, 其还原速度随明胶或 CMC 浓度的增加而减慢, 但聚集速度随之而加快^[45]; 而当 Ag^+ 浓度与明胶或 CMC 浓度之比降至某一极限时, 则还原过程完全被阻止^[46]。在 CMC 存在下, 过量银离子能提高小团簇的稳定性。这些与以上的研究结果相一致。

我们曾研究过银离子在丙烯腈单体(AN)存在下的还原和团聚^[47]。发现银离子与丙烯腈同样存在络合作用, 其还原速度明显减慢, 在辐照初期能获得比较稳定的 Ag_4^{2+} 团簇。

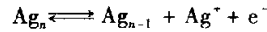
以上研究都是在银离子的稀水溶液中进行的, 朱英杰等还研究了较大浓度的 AgNO_3 水溶液辐照后的吸收光谱, 观察到寿命长达 1 个月以上的银团簇^[48]。

应该强调的是, 上述低聚团簇的吸收峰与团簇结构间的关系到目前为止还不很确定^[49]。

而且在不同体系它们的吸收峰位置也有所不同,这与实验条件(溶剂、温度、pH值、辐照剂量、存放时间、络合剂和稳定剂等)有关^[50, 51],如 Ag_2^+ 在水、液氨、哌嗪和液态氟化氢中的吸收峰位置依次为 310、380、345 和 300 nm^[40]。这些吸收峰中,只有 260 nm(有稳定剂时为 275 nm^[38, 39, 41])和 295 与 325 nm 处的团簇特别稳定,经研究发现这些团簇(Ag_4^{2+} 和 Ag_9^+)的离域价电子数目具备闭壳层电子构型,因此被称为幻数团簇,如 Ag_4^{2+} 具有 2 个价电子,而 Ag_9^+ 具有 8 个价电子^[34]。幻数是现代团簇研究中发现的一个非常奇特的现象,它指的是团簇的某种性质随构成团簇的原子数 n 变化时,某些原子数目的团簇其性质变化与总变化趋势相比突然增大或减小的现象。这与团簇的离域价电子构型有关,当具有 2、8、20 等闭壳层电子构型时,团簇具有很好的稳定性。

金属团簇的反应活性与其电化学电位有关,而电化学电位与团簇大小(即聚集数 n)密切相关^[52-54],因此研究团簇的电极电位与其聚集数 n 之间的关系具有重要意义^[55]。在一种包含 Ag_n 团簇和 Ag^+ 的溶液,其典型的电极平衡可

写为:



该银团簇的电极电位与聚集数 n 的关系如图 2 所示^[34]。由图 2 可见,随着聚集数 n 的增加,银电极的电位越来越正。当 n 很大时,即 $n \rightarrow \infty$,银电极接近通常所说的银电极电势 +0.799 V。但当 n 值很小时,其电极电位强烈地依赖于 n 值。对 $n=1$ 时,即自由银原子状态,其标准氧化还原电位为 -1.8 V^[56];而对 $n=2$ 和 3 时,它们的标准氧化还原电位则分别为 -0.1 和 -0.9 V,呈现明显的奇偶振荡特性^[57]。由于更大的银团簇的热力学性质还不清楚,故 $n > 3$ 的团簇电极

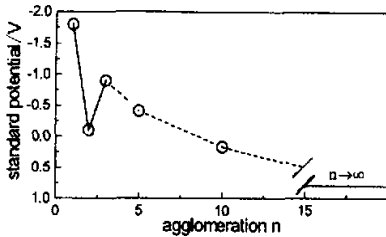


图 2 银团簇的标准氧化还原电位与其聚集数的关系

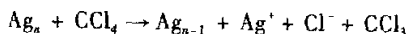
Fig. 2 Standard electrochemical potential of silver nano-electrodes as a function of the agglomeration number

位还不能表示得更细致。不过可以推测,在 $n > 3$ 时仍然会出现振荡现象^[58]。

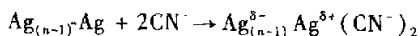
法国科学家 Belloni 等发现金属团簇的光吸收和氧化还原电位不仅与溶剂有关,而且与配位体有关^[50, 51]。当以 CN^- 为配位体时, $E_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}(\text{CN})_2^-}^0 = -2.6 \text{ V}$ ^[59], $E_{2\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}_2^{2+}, 4\text{CN}^-}^0$ 在 -2.1 和 -1.7 V 之间^[60],用甲基紫精 $\text{MV}^{2+}/\text{MV}^{\cdot+}$ 电对来研究该体系时发现其临界聚集数为 $n_c = 5-6$,此时电化学势为 $E_{\text{Ag}_5^{2+}, \text{CN}^-/\text{Ag}_6^{-}, \text{CN}^-}^0 \approx E_{\text{MV}^{2+}/\text{MV}^{\cdot+}}^0 = -0.41 \text{ V}$ ^[61];以 EDTA 为配位体时, $E_{\text{Ag}(\text{EDTA})^{3-}/\text{Ag}(\text{EDTA})^{4-}}^0 = -2.2 \text{ V}$ ^[62];而以 NH_3 为配位体时, $E_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^0}^0 = -2.4 \text{ V}$ ^[63]。

不同聚集数的银团簇可以和其它溶质反应,在所有反应中它总是一种强的电子给予体^[64],可催化溶液中光或电离辐射引发的自由基反应,将电子从自由基转移到溶剂或溶质上^[65, 66]。这种电子转移反应与电化学中的电极反应类似,因此常把这些金属团簇称为“微电极”。Henglein 及其合作者在这一方面做了不少工作。他们发现胶体银可作为电子的贮存池催化水产生氢气或与溶液中适当的电子受体反应(见图 3)^[35, 67]。后来,他们又研究了胶体银催化还原某些金属离子、 CH_2Cl_2 和 N_2O 、 NO_3^- 等物质^[66, 68]。研究发现 Ti^+ 和 Cd^{2+} (或 $\text{Cd}^{\cdot+}$) 能被胶体银还原成相应的金属胶体,不过与水被自由基分解产生氢气存在竞争;而 Zn^+ 、 Ni^+ 和 Co^+ 不能被还原成金属原子,相反它们将一个电子转移给胶体银电子贮存池,这是由于它们的氧化还原电位比胶体银还负所致。

Henglein 等还研究了由聚丙烯酸钠稳定的各种团簇与电子受体(如 O_2 、 CCl_4 、 CH_3NO_2 等)的反应^[41]。发现 370 nm 的团簇很快被 O_2 氧化, 340 nm 的团簇消失得很慢, 而 300 nm 的团簇所受影响则很小, 与多聚磷酸钠稳定时观察到的现象类似^[40]。 CCl_4 能与团簇和胶体银发生下列反应^[37, 41]:



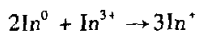
而 CH_3NO_2 只能氧化 370 nm 的团簇, 对 340 nm 的团簇没有影响^[41]。银团簇和胶体还能与络合剂(如 NH_3 、 CN^- 、 SH^- 等)反应^[41], 小团簇将形成更大的银粒子或复合团簇, 原因是由于银原子具备很高的配位不饱和性; 但络合剂的存在使胶体粒子的氧化腐蚀加剧, 其机理为:



络合剂先在胶体表面与银络合, 后再将其氧化下来, 使银粒子尺寸变小。此外, 在亲核试剂 CN^- 和 SH^- 存在下, 胶体银粒子(3 nm)还能在无氧情况下被有机和无机电子受体(如硝基苯、甲基紫精、氧化硝基吡啶和 $Fe(CN)_6^{3-}$)氧化^[69]。

另外, 他们还利用银胶体粒子可以作为电子贮存池还原其它金属离子, 来制备复合胶体金属粒子, 已得到了 $Ag-Cd$ ^[70]、 $Ag-Pb$ ^[71]、 $Ag-In$ ^[71] 和 $Ag-Au$ ^[72] 等以银为核的多层复合胶体粒子。例如: 当辐照加入了 Cd^{2+} 的银溶胶时, 随着辐照时间的延长, 金属镉不断沉积在胶体银表面。但其胶体吸收峰(250~280 nm)^[16] 在 Cd^{2+} 还原初期并不明显, 只看到银团簇的吸收峰不断蓝移和宽化(蓝移是由于镉原子将电子转移给了银粒子), 直到移至 260 nm 处, 这是胶体镉的吸收峰。进一步辐照时, 吸收峰的位置不再发生变化, 只是强度有所增加。当少量空气进入该体系时, 吸收峰又回到 380~400 nm 处, 这说明银粒子仍以原来的形式存在, 而其表面已还原的镉金属又被氧气重新氧化。

在研究金属铅沉积到胶体银表面时也观察到上述相似的效应^[71]。用同样的方法也可将金属铟沉积在胶体银的表面^[71]。在沉积初期, 银粒子吸收峰发生蓝移。然而形成单层金属铟后, 沉积不再发生, 溶液中开始出现被还原的 In^+ 。只有当溶液中 In^{3+} 几乎全部耗尽后, In^+ 才开始被还原成铟原子, 又进行进一步的沉积。出现这种现象是由于发生了下列反应:



而第一层铟原子被强烈束缚在银粒子的表面而不能发生这一反应。

在研究金包覆银粒子时, 观察到一个有趣的现象^[72]: 虽然初始的银胶体的粒子尺寸分布较宽, 但随着沉积的金量的增加, 双金属粒子越来越趋于单分散。显然, 银粒子越小, 其增长速度越快。

最近, Henglein 研究了 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ag^+ 和 Hg^{2+} 等金属离子的化学吸附对银粒子的影响^[73]。发现金属的电位越高对银粒子的影响越大, 这可解释为银粒子将电子给予了金属离子。在 Hg^{2+} 存在下, 因电子给予导致银部分氧化而生成汞合金。而 UV 光照射含 Cd^{2+} 的银溶胶同样可使金属镉包覆在银粒子的表面。

2.2 水溶液中金团簇的脉冲辐解研究及其反应

Mosseri 等用脉冲辐解法研究了水溶液中 $Au(CN)_2^-$ 的还原过程^[8], 发现 $Au(CN)_2^-$ 的还

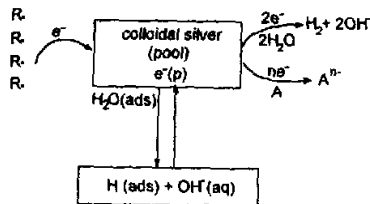
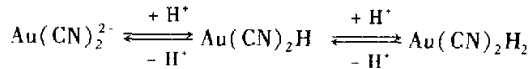


图 3 在胶体银电子池中反应的图解描述

Fig. 3 Schematic presentation of reactions at the electron pool of colloidal silver
(aq: aqueous, ads: adsorbed, p: pool)

原是一个复杂的过程,它必须通过中间体衰变生成 Au^0 。而且,这个中间体在不同 pH 值下存在的形式也不同,它们之间有着下列平衡:

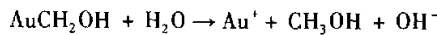
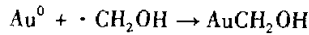


这些中间体的吸收峰分别位于 420 nm ($\text{Au}(\text{CN})_2^{2-}$, pH=9.5)、430 nm ($\text{Au}(\text{CN})_2\text{H}^-$, pH=4.8) 和 260 nm ($\text{Au}(\text{CN})_2\text{H}_2$, pH=3.0) 处。它们衰变后生成金原子,如



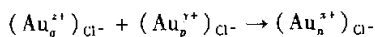
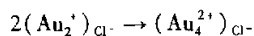
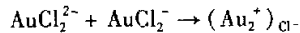
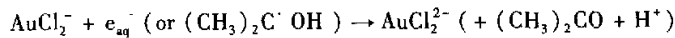
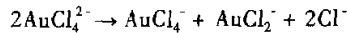
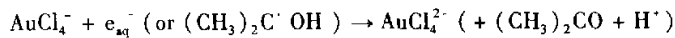
金原子先团聚成非金属性团簇(320 和 410 nm),然后形成胶体粒子(520 nm),最后聚集成更大的金粒子(600 nm)。虽然 $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ 与 $(\text{CH}_3)_2\text{C}^-\text{OH}$ 可以还原 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$,但其速度很慢;而 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 与叔丁醇自由基则不能还原 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 。

金原子具有很强的还原能力($E_{\text{Au}^0/\text{Au}^+}^0 = -1.5\text{ V}$),能还原各种自由基,而且这种还原不是简单的电子转移,而是通过有机-金复合中间体的水解完成的。如:



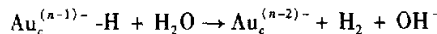
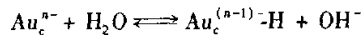
上述反应与双自由基失活反应相竞争。由此可见,金原子的产生是一个复杂过程,而且由于这些还原反应很慢,因此自由基还可以氧化已形成的 Au^0 。

Gachard 等研究了 AuCl_4^- 的辐射与化学还原过程^[74],发现若无团簇或异丙醇、PVA 存在,即使强还原剂(γ 辐射产生的还原性自由基)也难使 Au^+ 还原,它可稳定存在数小时,直到 $\text{Au}^+/\text{Au}^{3+} = 1$ 。这是因为低价 Au^+ 在某种程度上被更浓的 Au^{3+} 所保护,而团簇或醇类则可催化 Au^+ 发生歧化反应。 γ 辐射产生的团簇浓度随辐射剂量的增加而增加。异丙醇与 PVA 虽是弱还原剂,不能直接还原 AuCl_4^- ,但能在已形成的金团簇表面将其还原,使其尺寸逐渐增至 100~500 nm。为了防止这种情况发生,可将 γ 辐射同化学还原联用,甚至直接用 γ 辐射将 Au^{3+} 还原。尤其在 Au^+ 歧化和还原这两步上,高剂量率的辐射可使 Au^+ 完全还原。他们认为 AuCl_4^- 的辐射还原与增长的机理如下:



AuCl_4^- 经还原、歧化、团聚,最终生成胶体粒子。

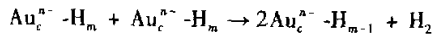
与胶体银一样,胶体金也可作为催化剂,通过自由基的电子转移使水水解产生氢气^[75-78]。其机理是自由基先将电子转移给胶体金产生 Au_c^{n-} ,而后 Au_c^{n-} 将电子转移给吸附在其表面的 H 原子,经脱附产生氢气^[76, 78]:



与胶体银相比,胶体金不仅可以贮存电子,而且还能吸附一定数量的氢原子,因此更适合作为水被有机自由基分解产生氢气的催化剂^[78]。但由于电子转移到被吸附的氢原子上的速度相对较快,胶体金贮存电子的能力比胶体银要差一些。在高剂量率下,有些自由基在胶体金催化

下与胶体表面被吸附的氢原子发生反应,而使氢气产额减小^[76]。

在研究聚合物稳定的金溶胶催化甲基紫精自由基(MV^{•+})的反应时发现^[77],聚合物对催化反应有影响。当胶体金在聚电解质聚硫酸乙烯酯(PVS)稳定下, MV^{•+}发生二聚反应生成双自由基(MV^{•+})₂,而不产生氢气;但在聚乙烯醇(PVA)稳定的金溶胶体系里, MV^{•+}主要产生氢气,其机理同上。不过也有部分氢化反应发生,只是产物还不能确定: Au_cⁿ⁻-H_m + MV^{•+} → Au_cⁿ⁻-H_{m-1} + (P)。在高催化剂浓度下,金粒子之间会发生下列反应:

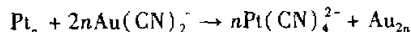


Mulvaney 等研究了铅离子在 19 nm 胶体金粒子表面上的还原^[79]。观察到了与铅和镉沉积在胶体银表面^[80,81]相似的现象,三层铅就足以产生铅的吸收峰(225 nm)。沉积的铅除第一层外,其余的都能被氧和甲基紫精氧化。他们还研究了 Cd²⁺ 加到上述 Ag-Pd 溶胶中进一步辐照生成三金属粒子的情况,发现 225 nm 处的吸收峰逐渐红移,直到 240 nm 的吸收峰出现,预示镉原子层的形成。

2.3 水溶液中铂团簇的脉冲辐解研究及其反应

Delcourt 等研究了电离辐射还原 H₂PtCl₆ 水溶液生成铂溶胶的情况^[9]。当辐照剂量较小时, PtCl₆²⁻ 在紫外区的两吸收峰(215 和 260 nm)就变成了 204 nm 的吸收峰;随着剂量的继续增大,该峰又消失,出现 265 nm 的肩峰和覆盖整个可见区的弱吸收,最后形成从紫外到可见区的斜坡状的弱吸收。此时溶液从无色变成灰褐色,预示着铂溶胶的生成。但在此之前生成的中间体并没有确定其结构。还发现 G(Pt⁰) = 1.8, 即 G_{还原} = 7.2, 大于还原剂的 G 值(6.0); 其原因他们认为是在云团完全扩散开之前,一些消除反应就已发生,使还原剂的 G 值变大;或者 H₂O₂ 在此也作为还原剂。

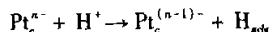
Henglein 等人研究了 PtCl₄²⁻ 在多聚磷酸钠存在下的辐解还原^[10]。PtCl₄²⁻ 的吸收峰(最大吸收位于 215 nm 处,在 225 nm 还有一肩峰)随着辐射剂量的增大而逐渐减小,直至消失,最后形成最大吸收峰位置在 215 nm 处的宽吸收(此时 D = 180 Gy),该峰被认为是胶体铂的吸收峰。若将溶液只辐照较小剂量(80 Gy),放置一段时间后,同样能生成胶体铂,只是速度慢些。这说明铂的还原是个链式过程,能自催化。在无氧条件下,胶体铂的吸收峰随存放时间的延长,215 nm 处最大吸收稍稍变弱,可见区部分稍微增强,亦即吸收光谱变得更平坦。当少量氧进入该体系,在几分钟内低于 400 nm 的吸收减弱,长波区则稍稍增加,4 天后胶体铂才彻底消失。而 SH⁻ 对铂的吸收带影响很小。铂胶体能促进异丙醇自氧化成丙酮;也能将 Au(CN)₂⁻ 还原,生成胶体金(520 nm)。其反应如下:



他们还发现,铂粒子的吸收光谱与其大小无关,这与金和银的情况不同。

他们进一步研究了水溶液中自由基引发 PtCl₄²⁻ 的配位交换链式反应^[82]。发现甲醇、异丙醇、乙醇和乙醚等自由基能加速 Cl⁻ → H₂O 的配位交换链式反应,使 PtCl₄²⁻ → PtCl₃(H₂O)⁻ → PtCl₂(H₂O)₂, 最后再将其还原为 Pt⁰, 形成胶体铂。而 e_{aq}⁻ 和叔丁醇自由基不能引发上述链式反应。PtCl₄²⁻ 能被 e_{aq}⁻ 还原,在 1 μs 内出现 310 nm 的吸收峰,估计是 Pt⁺ 或 PtCl₃⁻。在整个研究中没有观察到铂团簇。

Matheson 等研究了胶体铂催化 MV^{•+} 产生氢气的动力学,并与胶体金作比较^[83]。发现电子从 MV^{•+} 转移给胶体铂后,立即发生下述反应:



因此胶体铂可以说是 H 原子的贮存池,而不是电子贮存池。 MV^{+} 的衰变速度与胶体铂浓度有关,这与胶体金催化时一样,可能是发生了粒子间反应。

Delcourt 等也研究了铂溶胶的催化能力^[9]:①催化硝基苯氢化:其催化能力与其它此类反应常用的催化剂相当;②催化 $(CH_3)_2C=OH$ 产生氢气:发现氢气产额与银溶胶的情形相当,但比金溶胶催化时少;③铂粒子作为微电极使 MV^{+} 将电子转移给水产生氢气:发现在新鲜铂溶胶表面上, MV^{+} 的衰变呈准一级反应,且其速度远远大于以前的任何报道,这可能是由于铂粒子(1 nm)很小造成的。而且其快速衰变与氢气产额无定量关系,说明有副反应发生。一旦铂粒子表面被 H 原子吸附, MV^{+} 的衰变速度将大大减慢,受氢脱附所控制。

2.4 水溶液中铈团簇的脉冲辐解研究及其反应

Henglein 及其合作者研究了 Tl^+ 在脂肪醇或甲酸存在下的脉冲辐解过程^[12]。 Tl^+ 能被 e_{aq}^- 、 CO_2^- 和 1-羟基烷基自由基阴离子还原,生成的 Tl^0 (吸收峰位于 450 nm) 很快与 Tl^+ 复合成 Tl_2^+ , 其吸收峰位于 420 nm^[11]。 Tl_2^+ 经二聚成 Tl_4^{2+} (最大吸收位于 300 nm 处), 然后聚集成胶体铈(在 250~500 nm 间有宽吸收)。他们进一步研究了在聚乙烯基亚胺保护下胶体铈的形成^[13], 发现铈粒子的吸收光谱与其聚集情况密切相关(见图 4)。随着 Tl^+ 的还原,聚集越来越大且分散性越来越差(从 TEM 得到证明),直至 Tl^+ 全部还原。此时,在整个可见区范围都有吸收,最大峰位于 430 nm,且在 270 nm 处有弱吸收。若加入 NaOH,峰形又变回到低剂量的形状;而加入 $Ba(ClO_4)_2$,峰形不变但强度降低; $HClO_4$ 的加入则使峰的强度降低,且其位置随时间而蓝移。以上讨论的是 pH 值为中性的情况。当 pH = 11 时,胶体铈在可见区无吸收,而在紫外区 220 nm 处有最大吸收峰,在 340 nm 处有一小的肩峰。而且还发现其 G 值远远高于中性条件,这是因为在碱性条件下,有机自由基阴离子能还原 Tl^+ ^[12]。

铈的中间粒子具有很强的还原性,能和许多物质发生反应^[12]。表 1 列出了部分反应的速率常数。其中 $E_{(Tl^+/Tl^0)}^0 = -1.9$ V, $E_{(2Tl^+/Tl_2^+)}^0 = -1.7$ V, $E_{(2Tl^+/Tl_2)}^0 = -1.6$ V, $E_{(Tl_2^+/Tl_2)}^0 = -1.5$ V。

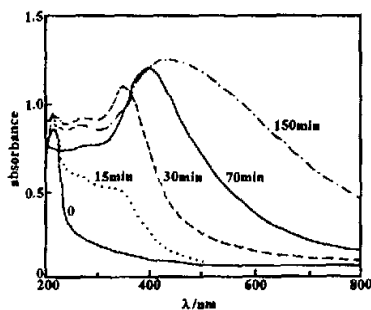


图 4 0.1 mmol/L Tl^+ , 0.1 mol/L 异丙醇和 0.4 mmol/L 聚乙烯基亚胺水溶液在辐照前及辐照不同时间后的吸收光谱 (剂量率为 400 Gy/h)

Fig. 4 Absorption spectrum of a solution containing 0.1 mmol/L Tl^+ , 0.1 mol/L isopropanol and 0.4 mmol/L poly(ethyleneimine) (Dose rate: 400 Gy/h)

表 1 Tl^0 和 Tl_2^+ 与不同物质反应的速率常数

Table 1 Rate constants for the reaction of Tl^0 and Tl_2^+ with various substances

Substance	Rate constant ($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)	
	Tl^0	Tl_2^+
Cd^{2+}	3.6×10^8	1.2×10^8
Ag^-	1.7×10^9	1.3×10^9
Sm^{3+}	$< 2.0 \times 10^7$	$< 6.0 \times 10^6$
Pb^{2+}	2.3×10^9	1.5×10^9
Ni^{2+}	$< 1.0 \times 10^7$	$< 1.0 \times 10^5$
Cr^{3+}	6.0×10^8	2.5×10^8
O_2	3.5×10^9	3.0×10^9
H_2O_2	3.7×10^9	3.0×10^9
Cu^{2+}	3.5×10^9	3.1×10^9
$Fe(CN)_6^{3-}$	3.7×10^9	3.0×10^9

2.5 水溶液中铱团簇的脉冲辐解研究及其反应

Belloni 及其合作者用电离辐射还原 IrCl_6^{2-} 水溶液时发现^[14]: 在无异丙醇和表面活性剂存在下, IrCl_6^{2-} 经 Ir^{3+} (在 220 nm 处有吸收) 还原成稳定的胶体铱, 其吸收峰从紫外到可见区, 且低波长段吸收强些。胶体铱可催化硝基苯氢化, 在催化 MV^{++} 产生氢气方面与胶体铂相似^[84]。而 Henglein 等人认为^[15]: 辐照无氧的 Na_3IrCl_6 水溶液不能产生胶体铱, 只得到兰色溶液, 可能生成了 IrO_2 。而在异丙醇存在下进行辐照, 溶液由黄色变成棕色, IrCl_6^{3-} 在 357 和 415 nm 处的吸收峰消失, 且 pH 从 4.1 降到 3.1, 最后的溶液透明, 其吸收峰随波长变短而增强。该胶体在无氧情况下能稳定存在几天, 一旦接触空气几分钟内产生絮凝现象。更稳定的胶体铱可在聚乙烯醇保护下获得, 其吸收峰的强度低于无表面活性剂时的情形, 这可能是由于粒子更小(平均粒径为 2 nm)所致。胶体铱可催化 H_2O_2 分解, 也可催化异丙醇被氧化成丙酮。从电导测试中可以看出, IrCl_6^{3-} 经辐照后, 其还原在无进一步辐照的情况下仍能继续进行, 因此同 Pt 一样具有自催化性。同样, 胶体铱也是催化自由基产生氢气的有效催化剂, 当电子从自由基转移到铱粒子上后, 很快形成被 H 原子吸附的粒子, 因此它也不能贮存多余电子。

2.6 水溶液中镉团簇的脉冲辐解研究及其反应

Henglein 等人研究了在聚乙烯硫酸钠(PVS)存在下 Cd^{2+} 的辐解还原(见图 5 和 6)^[85]。若无 PVS 保护, 则金属镉易沉淀下来, 而且用甲酸钠作清除剂时比用异丙醇时产生的沉淀更多。镉溶胶在 PVS 保护下其颜色与自由基清除剂和剂量率有关: 当甲酸钠作自由基清除剂时, 在高剂量率(10^3 Gy/h 数量级)下呈黄绿色, 在低剂量率(10^2 Gy/h 数量级)下呈兰色或紫色; 而当异丙醇作自由基清除剂时, 所有剂量率下都呈兰色。从图 5 和 6 可以看出: 以甲酸钠为清除剂时比用异丙醇获得的粒子更小, 分布更窄。他们将所得到的平均粒径为 11 nm 的镉溶胶(残存少量 Cd^{2+})催化 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{OH}$ 产生氢气, 发现其效率与以前研究的贵金属一样高。电子从自由基转移到镉胶粒的速度受扩散控制。带负电的胶粒首先还原和沉积残留的 Cd^{2+} , 然后再贮存多余电子。贮存的电子和后沉积上的镉原子都能使水产生氢气。水被后者还原的机理为: 镉原子溶解为 Cd^{2+} , 将电子留给胶粒; 然后胶粒将电子又转移给水。

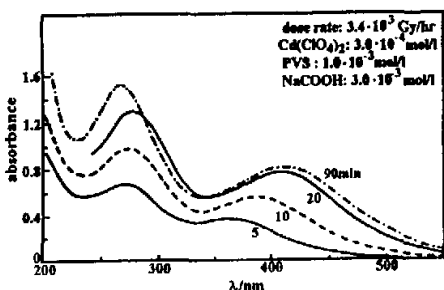


图5 甲酸钠-高氯酸镉-PVS溶液在 3.4×10^3 Gy/h 剂量率的 γ 射线辐照不同时间后的吸收光谱

Fig. 5 Absorption spectrum of a formate-cadmium perchlorate-sodium polyvinyl sulfate solution at various times of γ -irradiation at a dose rate of 3.4×10^3 Gy/h

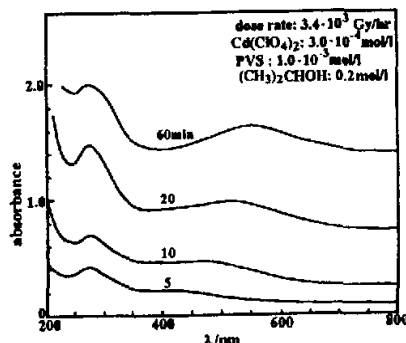


图6 异丙醇-高氯酸镉-PVS溶液在 3.4×10^3 Gy/h 剂量率的 γ 射线辐照不同时间后的吸收光谱

Fig. 6 Absorption spectrum of an isopropanol-cadmium perchlorate-sodium polyvinyl sulfate solution at various times of γ -irradiation at a dose rate of 3.4×10^3 Gy/h

后来他们又进一步研究了 Cd^{2+} 的脉冲辐解过程^[16]。 Cd^{2+} 被 e_{aq}^- 还原成 Cd^{\cdot} ，再二聚为 Cd_2^{\cdot} ，或发生歧化生成 Cd^0 ，最终胶体镉通过 Cd_2^{\cdot} 的歧化和团聚而形成。在醇存在下金属镉的产率较低，而甲酸钠存在时产率高些。这是由于醇会氧化 Cd^{\cdot} ，而 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 能还原 Cd^{\cdot} 。他们还研究了在多聚磷酸钠存在下高能电子还原 Cd^{2+} 的情况，发现得到与前不同的吸收光谱，在 260 nm 处有窄吸收并带有一个低强度的尾巴至长波区。600 次脉冲后得到的胶体镉平均粒径只有 5~7 nm，随着存放时间的延长，260 nm 处的吸收峰逐渐消失，在长波区开始出现宽吸收峰。但在此过程中并无镉氧化发生，只是粒子逐渐长大，存放 6 天后粒子的平均粒径变为 15 nm。镉粒子具有还原能力，可被氧、甲基紫精、 N_2O 和 CCl_4 氧化。无多聚磷酸钠存在下也能得到胶体镉（其它条件同上），但最大吸收峰的强度低得多，且在较长波段有较强的吸收尾巴。相似地，用异丙醇替代甲酸钠作为自由基清除剂时，得到较宽的吸收峰，且随着脉冲数的增多，其最大吸收峰的位置逐渐红移，这是因其粒子偏大、分布偏宽造成的。

最近，Kapoor 等还研究了离子强度、pH 值及还原性自由基对胶体镉形成速度的影响^[86]。

2.7 水溶液中铅团簇的脉冲辐解研究

Henglein 等人对含甲酸钠的 $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 水溶液进行了脉冲辐解研究^[18]。 Pb^{2+} 首先被 e_{aq}^- 和 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 还原成 Pb^{\cdot} （最大吸收峰位于 320 nm 处）， Pb^{\cdot} 通过双分子歧化反应生成 Pb^0 ($2k = 8.2 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)， Pb^0 在 290 nm 有最大吸收峰，在 660 nm 处还有弱吸收。它以二级反应消失，在更短波长有更强吸收。这说明 Pb^0 二聚成 Pb_2 ($2k = 1.5 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)，此后又出现 Pb_4 和 Pb_8 低聚团簇，它们在 210 nm 处有吸收，而此时 Pb^0 的吸收峰仍然可见。2 ms 后， Pb^0 的吸收峰消失，且长波区的吸收不再变化，紫外区仍在 210 nm 处有最大吸收，这是胶体铅的吸收峰。200 ms 后，紫外区的吸收峰红移至 220 nm 处，且峰更宽更强。这是由于没有

稳定剂存在，胶体铅粒子随着时间的延长而团聚在一起，形成更大的粒子，导致吸收峰的宽化和红移。

同银微电极一样，铅微电极在低聚集数时，其标准氧化还原电位也存在奇偶振荡现象（见图 7）^[17]。

2.8 水溶液中铜团簇的脉冲辐解研究及反应

Ershov 等人利用脉冲辐解技术研究了水溶液中铜胶体的形成机理^[20, 21]。在甲酸钠存在下，辐照产生 e_{aq}^- （在 760 nm 处有吸收）和 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ （在 240 nm 处有吸收），它们都能将 Cu^{2+} 还原成 Cu^{\cdot} （在 265 nm 处有弱吸收），

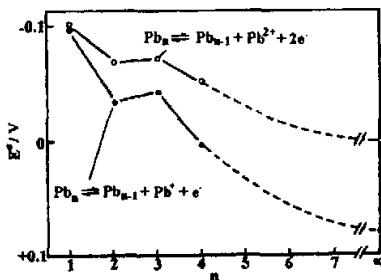
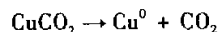
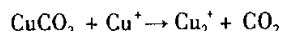
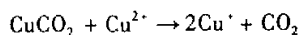


图 7 铅微电极在不同聚集数 n 下的标准电位
Fig. 7 Standard potentials of the lead microelectrode as functions of agglomeration number n

Cu^{\cdot} 可被 e_{aq}^- 还原成 Cu^0 ，也能和 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 生成 CuCO_2 （当 $\text{pH} = 7.3$ 时，吸收峰位于 480 nm；当 pH 更低时，因存在方式发生变化使吸收峰移至 385 nm 处）。由于 $E_{(\text{Cu}^{\cdot}/\text{Cu}^0)}^0 = -2.7 \text{ V}$ ^[87]，比 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 的标准电位（-2.0 V）更低，故不能发生下述反应：



CuCO_2 的衰变是由下面两种反应引起的：



Cu_2^+ 在 350 nm 处有吸收。中间体 CuCO_2 和 Cu_2^+ 在 $100\mu\text{s}$ 内形成, 然后它们在微秒至秒时间内聚集成核, 最后在秒时间内突然形成大的团聚体 (见图 8)。其中 280、375 和 450 nm 处的吸

图 8 溶液在两脉冲辐照后不同时间的吸收光谱

溶液: 0.1 mmol/L $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$,
10 mmol/L NaHCO_2 ,
Ar, pH = 7.3, 每个脉冲产生的
· 自由基浓度为 3.5×10^{-2} mmol/L.

Fig. 8 Absorption spectrum at various times after

the application of the two pulses

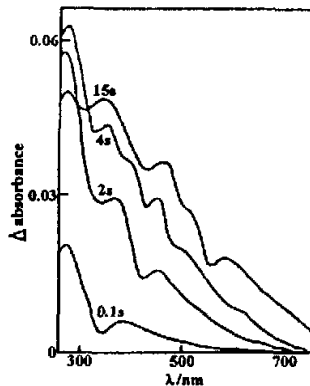
Solution: 0.1 mmol/L $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$,

10 mmol/L NaHCO_2 ,

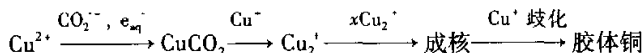
Ar, pH = 7.3; Each pulse

producing 3.5×10^{-2} mmol/L

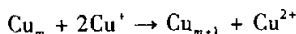
hydrated electron plus radicals.



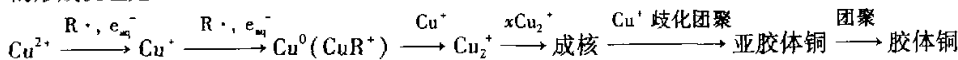
收峰可能是铜的低聚团簇或非金属性团簇, 也可能是溶解性差的 CuOH 、 Cu_2O 、 CuCO_3 以及此类的峰。综上所述, 在 $\text{CO}_2^{\cdot -}$ 还原下, 胶体铜的形成机理是^[20]:



随后, 他们又研究了醇存在下胶体铜的形成机理^[21]。脉冲辐解产生的 e_{aq}^- 和 $(\text{CH}_3)_2\text{C}^-\text{OH}$ 将 Cu^{2+} 还原成 Cu^+ , 但 Cu^+ 的歧化反应不能发生, 因为 $E_{(\text{Cu}^+/\text{Cu}^0)} = -2.7 \text{ V}^{[87]}$ 太负, 它只能被 e_{aq}^- 还原成 Cu^0 , 或与有机自由基生成 CuR^+ 复合体。 Cu^0 与 Cu^+ 复合生成 Cu_2^+ , 此后再团聚成 Cu_m 聚集集体而成核。这时 Cu^+ 的歧化反应在 Cu_m 核上才能发生:



歧化和团聚这两个过程同时发生导致亚胶体和胶体铜的生成。综上所述, 在醇存在下, 胶体铜的形成机理是^[21]:

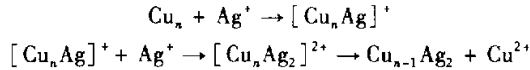


脉冲辐解异丙醇存在下氩气饱和的 Cu^{2+} 水溶液 (pH = 5.5 ~ 6.0) 产生胶体铜的过程相当长, 需要 10 ~ 20 min。而加入少量 SO_4^{2-} 可加速胶体铜的形成, 这是因为 SO_4^{2-} 中和了溶胶核表面的正电荷, 导致双电层的电势下降, 弥散部分厚度减小。在此情况下, 几秒钟内出现 570 nm 处胶体铜的特征吸收峰, 且紫外区的吸收有所增加。亚胶体在小于 300 nm 处有吸收, 它们的衰变伴随着胶体铜的形成。10 s 后, 由于小的胶体粒子团聚成更大的聚集体造成吸收峰的宽化与红移。在酸性条件下, 金属铜的产额较中性时小。随着剂量率的增加, 胶体形成的速度加快, 这是由于 Cu^+ 浓度增加所致。胶体铜极不稳定, 遇氧立即氧化。

Khatouri 等人则研究了在表面活性剂 (聚乙烯醇 PVA、聚丙烯酸 PA) 存在下 CuSO_4 水溶液的辐射还原过程^[19]。在 PVA 保护下, 当 pH = 2.6 时, 吸收光谱的峰形随剂量增加没有变化, 在 570 nm 处有一个很宽弱吸收, 溶液由无色变成淡红色; 当 pH = 6.2 时, 离子的还原经历两个阶段: 低剂量时, 溶液有点混浊且呈淡黄, 最大吸收位于 450 ~ 470 nm, 可能是 CuOH ; 剂量高于 0.5 Mrad 时, 粉红色的金属铜聚集集体出现。由此可见, 在中性条件下 Cu^+ 的歧化反应可忽略, Cu^0 的产生必须在所有 Cu^{2+} 全部被还原成 Cu^+ 后才能开始进行, 所以 Cu^+ 是被 e_{aq}^- 还原成

Cu^0 而后再复合成 Cu_2^+ 的。

在胶体铜中加入 Ag^+ 后,胶体铜的峰逐渐消失,取而代之的是 415 nm 处胶体银的吸收峰。这一反应过程如下:



直至铜完全被氧化。

在 PA 保护下,当 $\text{pH} = 10.7$ 时,聚丙烯酸变成了阴离子,能与铜离子络合。这时随着剂量的增加,先后出现了 292、350 和 455 nm 的吸收峰,最后当 570 nm 胶体铜的特征吸收峰也出现时,上述峰的强度减弱,但还存在,它们可能是低聚铜团簇;当 $\text{pH} = 3.1$ 时,只出现 480 和 570 nm 的吸收峰,说明 PA 不能稳定小的铜团簇体,但能与 Cu^+ 形成络合物,阻止其歧化。480 nm 的吸收峰就是该络合物形成的。

后来, Sosebee 等研究了在聚乙烯亚胺存在下 Cu^{2+} 的辐射还原过程^[88]。研究发现还原明显分两步进行: Cu^{2+} 首先被定量地完全还原成 Cu^+ ; 然后经过一个较长的还原期,铜才成核长大为胶体。此时,溶液呈透明深桔红色,吸收峰出现在 570 nm 处。随着还原的继续,最大吸收峰逐渐移至 555 nm 处。胶体铜一旦遇氧,立即被完全氧化。胶体铜的形成强烈地依赖于清除剂的性质和溶液的 pH 值:若使用电子清除剂,则未观察到胶体铜的形成,这似乎说明只有 e_{aq}^-

才能将 Cu^+ -PEI 络合物还原成 Cu^0 ; 而 $\text{pH} < 4$ 或 $\text{pH} > 12$ 时有利于胶体铜的形成。Kapoor 等也探讨了离子强度、pH 值以及还原性自由基对胶体铜形成的影响^[34]。

Sosebee 等还发现少量贵金属 Pb^{2+} 或 Ti^+ 的存在可催化胶体铜成核^[88], 这是因为辐射在溶液中产生 Pb 和 Ti 核,随后它们被 Cu^+ 氧化。胶体铜的形成同样能被胶体银或 Ag^+ 催化,辐解产生包覆在胶体银上的铜。

2.9 水溶液中钯团簇的脉冲辐解研究及其反应

Michaelis 和 Henglein 在研究聚乙烯亚胺存在下 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 水溶液的辐射还原时发现^[22]:钯的中间体团簇可以被聚乙烯亚胺稳定(见图 9), 308 和 400 nm 的吸收峰被认为是钯团簇的吸收峰。随着剂量的增加,这两个峰逐渐消失,而长波区的吸收增加,最后形成从紫外到可见区的斜坡状吸收光谱,进一步辐照也不再改变。电镜照片显示生成的胶体钯尺寸分布较宽(1~4 nm)。钯团簇在无氧条件下比较稳定,几天后才消失,并伴随着胶体钯宽吸收的出现;但遇氧则很快被氧化。它还能被 H_2O_2 和甲基紫精氧化;与 N_2O 反应生成 N_2 ; 与 H_2S 反应生成 PdS 和 H_2 ; 与 KCN 反应生成 PdCN 络合物,吸收峰蓝移至 302 和 374 nm; CO 能加速团簇向胶体转化

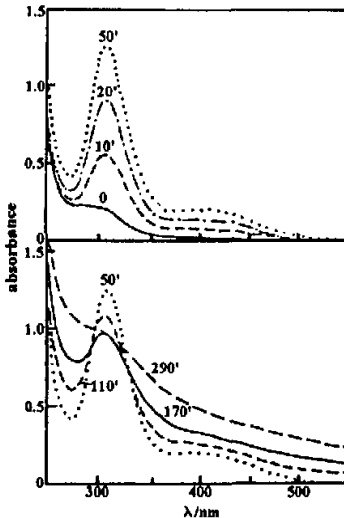


图 9 溶液在不同辐照时间后的吸收光谱
除氧溶液: 0.2 mmol/L $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$,
6 mol/L 异丙醇, 0.5 mol/L 聚乙烯亚胺,
剂量率为 1×10^3 Cy/h.

Fig. 9 Absorption spectrum of a solution containing
0.2 mmol/L $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, 6 mol/L
isopropanol and 0.5 mol/L poly(ethyleneimine)
at various times of irradiation at a dose rate
of 1×10^3 Cy/h

(因 CO 能拆开钯团簇与聚合物链的络合)。该团簇没有电子顺磁性,他们认为可能是 Pd_2^{2+} 。胶体钯也能和 H_2S 反应生成 PdS 和 H_2 ; 与 KCN 反应生成 $\text{Pd}(\text{CN})_4^{2-}$ 和 H_2 。

他们还对 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 水溶液进行了脉冲辐解研究。无聚乙烯亚胺存在下,脉冲 $1.5 \mu\text{s}$ 时,小于 300 nm 有吸收,这是 e_{aq}^- 还原 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 生成的一价钯离子引起的; $90 \mu\text{s}$ 后,在所有波长区(尤其在长波区)的吸收都有增加; 160 ms 后,从紫外到可见的宽吸收出现,说明胶体钯生成。此时溶液变为暗黑色,较短时间后有黑色沉淀生成。显然,无稳定剂存在时,胶体钯在 $100 \mu\text{s}$ 内就已开始形成。而在聚乙烯亚胺存在下还原过程明显减慢,脉冲过后几毫秒才出现与上述 $1.5 \mu\text{s}$ 相似的吸收光谱;当 250 nm 吸收峰减小时, 310 nm 处出现了新的吸收峰 (Pd_2^{2+}); 几秒钟后仍无胶体产生。

他们还进行了 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 水溶液和 Pd_2^{2+} 团簇的紫外光解实验。用 308 nm 的紫外光照射聚乙烯亚胺存在下的 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 水溶液也能产生钯团簇(310 nm)和胶体。用 308 nm 的紫外光照解 Pd_2^{2+} 团簇时,团簇逐渐消失,胶体钯随之生成,并伴随着少量氢气的产生。而当团簇完全消失后,氢气的量很快增加,说明紫外光照射胶体钯的水溶液能使水产生氢气。

我们也研究了在聚乙烯醇存在下 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 水溶液的辐射还原过程^[99],发现了更短波长的吸收峰,而且随钯离子浓度的变化而变化。当辐照含 $2 \text{ mmol/L Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 、 2 mol/L 异丙醇和 0.1% 聚乙烯醇 ($\text{pH} = 10$) 的溶液时,随着剂量的增加,先后出现 230 和 285 nm 的吸收峰,且从紫外到可见光区的吸收都随之增强,波长越短吸收越强;而当 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 的浓度降为 0.2 mmol/L (其它条件不变)时,上述吸收峰蓝移至 220 和 265 nm 处。

2.10 水溶液中镍团簇和钴团簇的脉冲辐解研究及其反应

Kelm 等人研究了除氧的 NiSO_4 水溶液在自由基清除剂(如脂肪族醇、乙醚、环戊烷或甲酸钠)存在下被 γ 射线或单脉冲高能电子辐照还原的情况^[23]。 γ 射线辐照含异丙醇或甲酸钠的 NiSO_4 水溶液(除氧)会产生金属镍沉淀,前者 $G_{\text{Ni}} = 1.7$,后者 $G_{\text{Ni}} = 1.9$ 。若将其暴露在空气中,会被氧化。若辐照含异丙醇和丙酮的 NiSO_4 水溶液(除氧),此时只产生 $(\text{CH}_3)_2\text{C}^\cdot\text{OH}$,则无镍生成。说明水合电子在镍离子的还原过程中起着很重要的作用,它首先将 Ni^{2+} 还原成 Ni^+ (在 310 nm 处有吸收),但 Ni^+ 并不发生歧化反应。

脉冲辐解无自由基清除剂存在的 NiSO_4 水溶液(除氧),发现生成的 Ni^+ 很快消失,被 $\cdot\text{OH}$ 和 H_2O_2 氧化。而在甲醇、乙醇、异丙醇、乙醚和环戊烷存在下,脉冲结束时 300 nm 处 Ni^+ 的吸收峰只存在一会,然后很快消失,在短波区出现新的吸收峰,不同的自由基吸收峰位置不同。另外,在 400 nm 处还有弱吸收。其电导在脉冲过后立即增加,随后在几微秒内保持恒定。这可能是由于 Ni^+ 与有机自由基反应生成了有机镍化合物 NiR^+ 。 NiR^+ 能被氧化,还能和水缓慢反应。在甲酸钠存在下,吸收光谱的变化同上,但其电导大大下降,说明 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 与 Ni^+ 形成络合物 NiCO_2 后,又很快拾得一个质子生成 NiCO_2H^+ 。在叔丁醇存在下,产生的 $\cdot\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ 不与 Ni^+ 形成络合物,而是被 Ni^+ 还原成异丁烯。

他们以异丙醇为例,认为 Ni^{2+} 被 e_{aq}^- 还原成 Ni^+ 后, Ni^+ 立即与 $(\text{CH}_3)_2\text{C}^\cdot\text{OH}$ 生成络合物。然后 $(\text{CH}_3)_2\text{C}^\cdot\text{OH}$ 还原该络合物,或通过 Ni^+ 与络合物的歧化生成 Ni^0 。但这一观点我们不能认同。我们以为还是 e_{aq}^- 还原 Ni^+ 成 Ni^0 ,然后逐渐团聚成较大团簇,这时自由基才能还原团簇离子, Ni^+ 在团簇上的歧化反应也才能进行。

我们研究了丙烯酰胺单体存在下 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 的辐射还原过程^[90],发现单体浓度对镍团簇的形成有很大影响。当单体浓度很稀时,辐照产生 335 nm 金属镍胶体的吸收峰;而当单体

浓度较高时,则出现 270nm 的非金属性镍团簇。我们认为这是体系粘度过大,使镍原子难以聚集造成的。

Ershov 等对含醇或甲酸离子的 Co^{2+} 水溶液进行了脉冲辐解研究^[24],形成的 Co^+ 在 220、315 和 370 nm 处出现吸收峰,但它会被醇自由基和 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 离子基氧化。他们还计算出 $E_{(\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0)}^0 = -2.3 \text{ V}$, $E_{(\text{Co}^+/\text{Co}^0)}^0 = -2.9 \text{ V}$ 。

2.11 水溶液中锡团簇的脉冲辐解研究及其反应

Henglein 等研究了在聚乙烯亚胺和异丙醇存在下 SnCl_2 水溶液的辐射还原^[25],在 200 nm 处产生胶体锡的吸收峰, $G_{\text{Sn}} = 2.6$ 。电镜照片显示锡粒子分布较宽(6~20 nm)。若上述溶液中还添加丙酮,进行辐照时只产生 $(\text{CH}_3)_2\text{C}^{\cdot}\text{OH}$,此时被还原的锡很少($G_{\text{Sn}} = 0.1$),还原很慢。说明只有 e_{aq}^- 能有效还原 Sn^{2+} ,它将 Sn^{2+} 还原成 Sn^+ 后, Sn^+ 通过歧化生成 Sn^0 ,而部分 Sn^+ 又会被 $(\text{CH}_3)_2\text{C}^{\cdot}\text{OH}$ 氧化成 Sn^{2+} ,故辐照初期 Sn^0 的形成较慢。随着体系中锡粒子的不断生成, Sn^{2+} 的浓度越来越小, $(\text{CH}_3)_2\text{C}^{\cdot}\text{OH}$ 则开始将电子转移给锡粒子,每个锡粒子可接受和贮存很多电子。这些被贮存的电子可在锡粒子表面将 Sn^{2+} 还原。长时间辐照可导致 G_{Sn} 下降,这是由于锡微电极催化水产生氢气造成的。

在平均粒径为 19 nm 的胶体金存在下,辐照含聚乙烯亚胺、异丙醇、 N_2O 和 SnCl_2 时, 520 nm 胶体金的吸收峰被强烈衰减,这是由于锡沉积在其表面,发生电子相互作用造成的,此时 $G_{\text{Sn}} = 2.3$ 。由此可见,在胶体金存在下, $(\text{CH}_3)_2\text{C}^{\cdot}\text{OH}$ 还原 Sn^{2+} 的效率被大大提高,这是由于金粒子阴极极化(电子从自由基转移给胶体金)导致 Sn^{2+} 直接在其表面还原。若将该复合粒子溶液暴露在空气中,发现只有部分锡被重新氧化,其余部分锡被强烈束缚在金的表面而不易被氧化。若延长辐照时间,则有更多锡沉积在金表面,导致胶体金的吸收峰被完全遮盖,而出现胶体锡的吸收峰,不过其峰形比纯锡的吸收峰更宽,电子衍射表明有六方晶系的 Au-Sn 合金生成。

2.12 水溶液中铟团簇的脉冲辐解研究

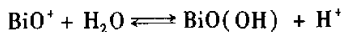
Ershov 和 Svkho 脉冲辐解 InBr (pH = 6.8) 水溶液时发现^[26], In^+ 被 e_{aq}^- 还原后,立即合成 In_2^+ ($k = 1.5 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$),其吸收峰位于 310 和 460 nm 处; In_2^+ 后又二聚成 In_4^{2+} ($k = 5 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$),吸收峰位于 290 nm 处;以后逐渐团聚歧化生成胶体铟(吸收峰位于 270 nm)。

中国科学技术大学刘允萍曾在叔丁醇存在下对 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液进行了脉冲辐解研究^[91],也发现了 290 nm 处 In_4^{2+} 的吸收峰。同时她还发现 In^{3+} 浓度越高, In_4^{2+} 的生成速度越快,衰变速度也加快。只有 1/6 的 e_{aq}^- 参与了 In^{3+} 的还原,因此铟的还原 G 值较小。

2.13 水溶液中铋团簇的脉冲辐解研究及其反应

Sukhov 等人曾在强酸条件下辐射还原 Bi^{3+} 得到胶体铋(吸收峰位于 280 nm)^[26]。

Gutierrez 和 Henglein 在中性条件下研究了 BiOClO_4 水溶液的辐射还原过程^[26]。 BiO^+ 在溶液中存在下列平衡:



在异丙醇存在下, BiOClO_4 水溶液在脉冲辐解过后,吸收光谱随着波长减小而吸收增强,并在 270 nm 处有一肩峰,这是 e_{aq}^- 还原 BiO^+ 或 $\text{BiO}(\text{OH})$ 所得的 BiO 或 $\text{BiO}(\text{OH})^{\cdot-}$ 的吸收谱。若另加丙酮,则吸收光谱与脉冲辐解前无变化,说明 $(\text{CH}_3)_2\text{C}^{\cdot}\text{OH}$ 在此条件下不能还原 $\text{Bi}(\text{III})$,因其浓度相当高,导致双自由基反应成为其衰变的主要方式。

在含70%或10%羰基的聚丙烯酰胺(PAA-70或PAA-10)存在下,用 γ 射线辐照 BiOClO_4 水溶液得黄褐色胶体铋,其吸收光谱随着波长的减小而吸收增强,并在253 nm处有一弱的吸收峰。继续辐照,紫外区吸收不再变化,可见区吸收稍有增加。若将该胶体溶液暴露在空气中,则铋立即被重新氧化。若辐照体系中只生成 $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{OH}$,也能以同样的速度得到上述吸收峰,说明在(辐照引发还原下 $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{OH}$ 与 e_{aq}^- 一样有效。这是因为在 γ 射线辐照下自由基的浓度相对较低,故双自由基反应比其还原 Bi(III) 要慢得多。当第一还原产物 BiO 或 BiO(OH)^- 生成后,通过歧化团聚,最终获得胶体铋。上述胶体溶液在无氧条件下可稳定许多天。若在聚乙烯亚胺(PEI)存在下也可得到相似的吸收光谱,其胶体稳定性差一些。当纯聚丙烯酰胺(PAA)作稳定剂时,得到在长波区更平坦些的吸收光谱,通常表明是团簇粒子的生成。在辐照过程中有氢气产生,并随着辐照时间的延长,氢气产额增加。说明形成的胶体铋起着催化剂的作用,它催化自由基产生氢气。另外,电镜照片显示,在PAA-10或PEI作稳定剂时得到的铋粒子较大(平均粒径为20 nm),多面体形状规则;在PAA-70稳定下,铋粒子较小(平均粒径为8 nm),但粒子形状不规则;而在纯PAA稳定下,铋粒子相互粘接,说明其稳定效果不好。

在胶体铋存在下, Cd^{2+} 可被 $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{OH}$ 还原,在铋粒子表面形成镉壳层,导致整个波长范围内吸收增加,而且镉在铋粒子上的沉积并不均匀。在胶体银存在下, Bi(III) 在其粒子表面被 $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{OH}$ 还原而沉积,与以前研究的Cd和Pd在胶体银表面沉积一样,导致380 nm处胶体银吸收峰的蓝移。

3 展 望

团簇粒子作为联系宏观物体及微观粒子的桥梁,其重要性毋庸置疑。用辐射化学的方法来研究金属团簇的性质已引起了各国研究人员的兴趣,我们也做了一些的工作,研究了在各种单体存在下银团簇的生成及稳定情况。虽然对银团簇的研究较为深入系统,发现了两个小幻数的团簇 Ag_8^{2+} 和 Ag_9^+ ,但更大幻数的团簇还未发现;其它金属团簇的研究还很肤浅,混合团簇的研究更是刚刚开始^[92, 93],因而还有大量的工作要做。另外,对于团簇的应用研究和开发也迫在眉睫^[94]。而国内由于设备条件的限制,在这一领域的研究还较少进行。

参 考 文 献

- [1] Service R F. *Science*, 1996, **271**: 920
- [2] Kobo R. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1962, **17**(5): 975
- [3] Fendler J H. *Chem. Rev.*, 1987, **87**: 877
- [4] Janata E. *Radiat. Phys. Chem.*, 1996, **47**: 29
- [5] Belloni J. *Radiat. Res.*, 1998, **150**(Suppl.): S9
- [6] Ershov B G, Sukhov N L, Troitskii D I. *Radiat. Phys. Chem.*, 1992, **39**(1): 127
- [7] Henglein A, Tausch-Tremel R. *J. Colloid Interface Sci.*, 1981, **80**: 84
- [8] Mosseri S, Henglein A, Janata E. *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**: 6791
- [9] Delcourt M O, Keghouche N, Belloni J. *Nouv. J. Chim.*, 1983, **7**: 131
- [10] Janata E, Henglein A, Ershov B G. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**: 14129
- [11] Cercek B, Ebert M, Swallow A J. *J. Chem. Soc. (A)*, 1966: 612
- [12] Butler J, Henglein A. *Radiat. Phys. Chem.*, 1980, **15**: 603
- [13] Ershov B G, Henglein A. *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**: 3434

- [14] Belloni J, Delcourt M O. *Nouv. J. Chim.*, 1982, **6**: 507
- [15] Mills G, Henglein A. *Radiat. Phys. Chem.*, 1985, **26**: 385
- [16] Henglein A, Gutierrez M, Janata E, Ershov B G. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**: 4598
- [17] Gingerich K A, Cocke D L, Miller F. *J. Chem. Phys.*, 1976, **64**: 4027
- [18] Henglein A, Janata E, Fojtik A. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**: 4734
- [19] Khatouri J, Mostafavi M, Amblard J, Belloni J. *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **191**: 351
- [20] Ershov B G, Janata E, Michaelis M, Henglein A. *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**: 8996
- [21] Ershov B G, Janata E, Henglein A. *Radiat. Phys. Chem.*, 1992, **39**: 123
- [22] Michaelis M, Henglein A. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**: 4719
- [23] Kelm M, Lilie J, Henglein A, Janata E. *J. Phys. Chem.*, 1974, **78**: 882
- [24] Ershov B G, Janata E. *High Energy Chem.*, 1999, **33(2)**: 62
- [25] Henglein A, Giersig M. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**: 6931
- [26] Ershov B G, Sukhov N L. *Radiat. Phys. Chem.*, 1990, **36(2)**: 93
- [27] Gutierrez M, Henglein A. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**: 7656
- [28] Henglein A. *Chem. Rev.*, 1989, **89**: 1861
- [29] Buxton G V. The Study of Fast Processes and Transient Species by Electron Pulse Radiolysis, Baxendale J H, Busi F, Eds., D. Reidel Publishing Company, 1982: 241
- [30] Yingjie Zhu, Yitai Qian, Manwei Zhang, Zuyao Chen. *Mater. Lett.*, 1993, **17**: 314
- [31] Chen Zuyao(陈祖耀), Chen Wen(陈文), Zhu Yingjie(朱英杰), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1997, **10**: 26
- [32] Liu Huarong(刘华蓉), Zhang Zhicheng(张志成), Qian Yitai(钱逸泰), Zhang Manwei(张曼维). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1999, **12**: 301
- [33] Xu Xiangling(徐相凌), Ni Yonghong(倪永红), Yin Yadong(殷亚东), et al. *Progress in Chemistry* (化学进展), 1999, **11**: 239
- [34] Henglein A. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1995, **99**: 903
- [35] Henglein A. *J. Phys. Chem.*, 1979, **83**: 2209
- [36] Henglein A, Lilie J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**: 1059
- [37] Henglein A. *Chem. Phys. Lett.*, 1989, **154**: 473
- [38] Mulvaney P, Henglein A. *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**: 4182
- [39] Linnert T, Mulvaney P, Henglein A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**: 4657
- [40] Mostafavi M, Keghouche N, Delcourt M O, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **167**: 193
- [41] Henglein A, Linnert T, Mulvaney P. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1990, **94**: 1449
- [42] Mulvaney P, Henglein A. *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **168**: 391
- [43] Ershov B G, Janata E, Henglein A. *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**: 339
- [44] Ershov B G, Janata E, Henglein A, et al. *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**: 4589
- [45] Kapoor S, Gopinathan C. *Radiat. Phys. Chem.*, 1997, **49**: 51
- [46] Kapoor S, Gopinathan C. *Radiat. Phys. Chem.*, 1998, **53**: 165
- [47] Huarong Liu, Xuewu Ge, Yonghong Ni, et al. *Radiat. Phys. Chem.*, 2000, **60**:
- [48] Zhu Yingjie(朱英杰), Qian Yitai(钱逸泰), Zhang Manwei(张曼维), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1995, **8**: 435
- [49] Henglein A. *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**: 5457
- [50] Mostafavi M, Remita S, Delcourt M O, et al. *J. Chim. Phys.*, 1996, **93**: 1828
- [51] Mostafavi M, Belloni J. *Recent Res. Devel. Phys. Chem.*, 1997, **1**: 459
- [52] Mostafavi M, Marignier J L, Amblard J, et al. *Z. Physik D*, 1989: 31

- [53] Belloni J. *Curr. Op. Colloid Interf. Sci.*, 1996, **1**: 184
- [54] Mostafavi M, Marignier J L, Amblard J, et al. *Radiat. Phys. Chem.*, 1989, **34**: 605
- [55] Henglein A. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1997, **101**: 1562
- [56] Henglein A. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1977, **81**: 556
- [57] Henglein A. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1990, **94**: 600
- [58] Bauschlicher C W, Langhoff S R, Partridge H. *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**: 8133
- [59] Remita S, Archirel P, Mostafavi M. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**: 13198
- [60] Texier I, Mostafavi M. *Radiat. Phys. Chem.*, 1997, **49**: 459
- [61] Cointet C de, Mostafavi M, Khatouri J, et al. *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**: 3512
- [62] Remita S, Delcourt M O, Mostafavi M. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**: 10187
- [63] Texier I, Remita S, Archirel P, et al. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**: 12472
- [64] Tausch - Tremel R, Henglein A, Lilie J. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1978, **82**: 1335
- [65] Henglein A. *Top. Curr. Chem.*, 1988, **143**: 113
- [66] Henglein A. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1980, **84**: 253
- [67] Henglein A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1979, **18**: 418
- [68] Henglein A. *J. Phys. Chem.*, 1979, **83**: 2858
- [69] Mulvaney P, Linnert T, Henglein A. *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**: 7843
- [70] Henglein A, Mulvaney P, Linnert T, et al. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**: 2411
- [71] Henglein A, Mulvaney P, Holzwarth A, et al. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1992, **96**: 754
- [72] Mulvaney P, Giersig M, Henglein A. *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**: 7061
- [73] Henglein A. *Chem. Mater.*, 1998, **10**: 444
- [74] Gachard E, Remita H, Khatouri J, et al. *New J. Chem.*, 1998: 1257
- [75] Meisel D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**: 6133
- [76] Kopple K, Meyerstein D, Meisel D. *J. Phys. Chem.*, 1980, **84**: 870
- [77] Meisel D, Mulac W A, Matheson M S. *J. Phys. Chem.*, 1981, **85**: 179
- [78] Westerhausen J, Henglein A, Lilie J. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1981, **85**: 182
- [79] Mulvaney P, Giersig M, Henglein A. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**: 10419
- [80] Henglein A, Mulvaney P, Linnert T, Holzwarth A. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**: 2411
- [81] Henglein A, Mulvaney P, Holzwarth A, Sosebbe T E, Fojtík A. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1992, **96**: 754
- [82] Janata E, Henglein A, Ershov B G. *J. Chem. Phys.*, 1996, **100**: 1989
- [83] Matheson M S, Lee P C, Meisel D, Pelizzetti E. *J. Phys. Chem.*, 1983, **87**: 394
- [84] Delcourt M O, Keghouche N. *Nouv. J. Chim.*, 1985, **9**: 235
- [85] Henglein A, Lilie J. *J. Chem. Phys.*, 1981, **85**: 1246
- [86] Kapoor S, Gopinathan C. *Radiat. Phys. Chem.*, 1998, **53**: 165
- [87] Henglein A. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1977, **81**: 556
- [88] Sosebee T, Giersig M, Holzwarth A, Mulvaney P. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1995, **99**: 40
- [89] Liu H, Ge X, Xu X, Zhang Z, Zhang M. *Radiat. Phys. Chem.*, 1999, **55**: 357
- [90] Liu H, Ge X, Zhu Y, Xu X, Zhang Z, Zhang M. *Mater. Lett.*, 2000, **46**: 205
- [91] Liu Yunping(刘允萍). The Doctoral Thesis in University of Science and Technology of China(中国科学技术大学博士论文), 1996
- [92] Liu H, Ge X, Xu X, et al. *Radiat. Phys. Chem.*, 1999, **55**: 357
- [93] Belloni J, Mostafavi M, Remita H, et al. *New J. Chem.*, 1998: 1239
- [94] Pal T, Jana N R, Sau T. *Radiat. Phys. Chem.*, 1997, **49**: 127

Developments in Pulse Radiolysis Study of Metallic Clusters in Aqueous Solution

Liu Huarong*, Ge Xuewu, Ni Yonghong,

Ye Qiang, Zhang Guangxiang, Zhang Zhicheng

(Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract The developments in pulse radiolysis studies of the formation of metal clusters in aqueous solution are introduced. The property of metal clusters and their various reactions with other substances are summarized. The trends of research on this subject are prospected.

Key words Metal clusters, Pulse radiolysis, Absorption spectra, Aqueous solution

* To whom correspondence should be addressed, Email address: hrlu@ustc.edu.cn