

# 周围介质及微粒间相互作用对微粒 光吸收影响的光声光谱研究\*

李若林 李增发 张光寅 俞平\*\*

(南开大学物理系, 天津, 300071)

**摘要**——介绍了微粒红外光学吸收的光声光谱法的初步研究结果. 明显观察到由于微粒周围介质变化导致的微粒表面模的吸收移动, 及由于微粒间的聚集和亲和倾向的增加、微粒间的四极和高阶极矩增强所导致的表面模吸收展宽, 并对实验结果进行了分析和讨论.

**关键词**——超微粒, 表面模, 光声光谱.

## 1. 引 言

近年来微晶光学特性引起了人们的密切注意<sup>[1, 2]</sup>. 同块体材料相比, 极性微晶光学的一个重要特性是: 由于表面极化, 光学活性振动模移向高频, 会在块体晶体的横光学频率  $\omega_{TO}$  和纵光学频率  $\omega_{LO}$  之间出现吸收, 吸收谱的形状和峰位置与微晶的形状及周围介质等<sup>[3, 4]</sup>有关. 有关理论是对单体或彼此分离得足够好的微粒做出的, 但实验上不可能对单体微粒进行光谱分析, 单体的性质只能从微粒集系的平均测量获得. 因此, 进一步探讨微粒集系中微粒-微粒、微粒-介质间的相互作用在光谱上的表现无疑是十分重要的.

光声光谱法是通过测量伴随样品光吸收而产生的热变或形变变化而获得有关样品光学或热学信息的方法, 可用于测量样品极微弱的体吸收和研究表面态的某些性质等. 我们曾通过红外透射谱手段系统地研究了  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  超微粒的表面声子模吸收<sup>[5]</sup>, 本文用国产光声附件(拾音器光声池), 配接 Nicolet 170 SXFIR 光谱仪, 通过光声光谱法测量了  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  超微粒的红外光学表面模吸收随周围介质的变化及其受微粒间相互作用的影响, 并对结果进行了分析.

## 2. 理 论

根据连续介质理论<sup>[5]</sup>, 微粒的外场  $E_m$  为外加场  $E_0$  与其它微粒极化场的迭加, 如图 1 所

本文 1989 年 5 月 9 日收到, 修改稿 1989 年 11 月 6 日收到.

\* 国家教委博士点基金资助课题.

\*\* 现在天津大学物理系工作.

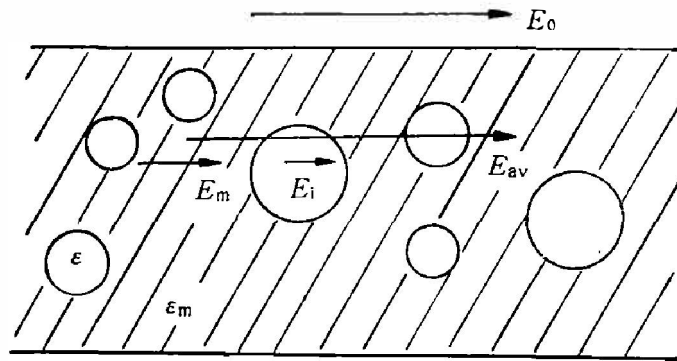


图1 处于介电常数为  $\epsilon_M$  的非吸收介质中的介电函数为  $\epsilon(\omega)$  的离子晶体微粒球, 球内和周围介质的电场分别为  $E_i$  和  $E_m$ , 离子球加介质的平均场为  $E_{av}$

Fig. 1 The small spheric ionic particles with dielectric function  $\epsilon(\omega)$ , embedded in the non-absorption medium with dielectric constant  $\epsilon_M$ . The electric fields inside and outside the particles are denoted by  $E_i$  and  $E_m$ , respectively.  $E_{av}$  is the average field of composite medium (ionic particles plus medium).

示.  $E_m$  在整个复合介质内部涨落, 这一不均匀性是由于微粒的分立和微粒的分布不均匀造成的. 假定微粒的粒度远小于场的波长, 在这一近似下可忽略延迟效应和散射, 并保证一个孤立微粒球内的场是各向均匀的, 与微粒尺度无关.

假定复合介质内部的电场为均匀场  $E_i$  和  $E_m$  的平均, 如果微粒占总体积的百分比为  $f$ , 则平均场  $E_{av}$  定义为

$$E_{av} = fE_i + (1-f)E_m. \quad (1)$$

同样, 平均极化定义为

$$4\pi P_{av} = (\epsilon_{av} - 1)E_{av} = f(\epsilon - 1)E_i + (1-f)(\epsilon_M - 1)E_m. \quad (2)$$

$E_i$  和  $E_m$  是不独立的. 对于球状微粒, 有

$$E_i = \frac{3\epsilon_M}{\epsilon + 2\epsilon_M} E_m, \quad (3)$$

边界上切向分量连续, 即

$$E_{av} = E_0. \quad (4)$$

所以

$$E_m = \frac{\epsilon + 2\epsilon_M}{(\epsilon + 2\epsilon_M) - f(1 - \epsilon_M)} E_0. \quad (5)$$

进而可得

$$\epsilon_{av} = \epsilon_M \cdot \frac{\epsilon(\omega)(1+2f) + 2\epsilon_M(1-f)}{\epsilon(\omega)(1-f) + \epsilon_M(2+f)}. \quad (6)$$

粉末的吸收系数  $K$  可写为

$$K = \omega \epsilon_{av}'' / c \Omega_{av},$$

这里  $\epsilon_{av}''$  为  $\epsilon_{av}$  的虚部,  $\Omega_{av}$  为相应的折射率的实部;  $f$  较小时,  $\Omega_{av}$  与频率无关. 所以吸收曲线的线性为

$$\omega \epsilon_{av}'' = \frac{gf\epsilon_M^2}{(1-f)^2} \frac{\omega \epsilon''}{[\epsilon' + \epsilon_M(2+f)/(1-f)]^2 + \epsilon''^2}, \quad (7)$$

这里

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (8)$$

方程(8)表明在  $\omega_s$  处存在共振吸收,  $\omega_s$  由下式决定:

$$\varepsilon'_{(\omega_s)} = -\frac{2+f}{1-f} \varepsilon_m \quad (9)$$

### 3. 实验结果与讨论

#### 3.1 样品制备及分析

用高纯度  $\text{FeCl}_3$  和盐酸及三次蒸馏水制备溶液: 经微孔滤膜抽滤后, 将计算量的  $\text{FeCl}_3$  和  $\text{HCl}$  移到容量瓶中, 经稀释, 混合均匀后, 放入鼓风式烘箱中升温水解, 水解温度保持在  $105 \pm 1^\circ\text{C}$ . 在分析和考虑水解时间对微粒大小的影响后, 我们将水解时间减小到 16 h, 然后经冷却及多次离心分离后, 所得微粒如图 2 所示. 电镜分析测得微粒的平均粒度为 70 nm, 微粒形状较好地接近球状. 粒度有一定分布. 对样品作了 X 射线衍射分析, 证实制备的微粒为  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (X 射线卡片 24-72).

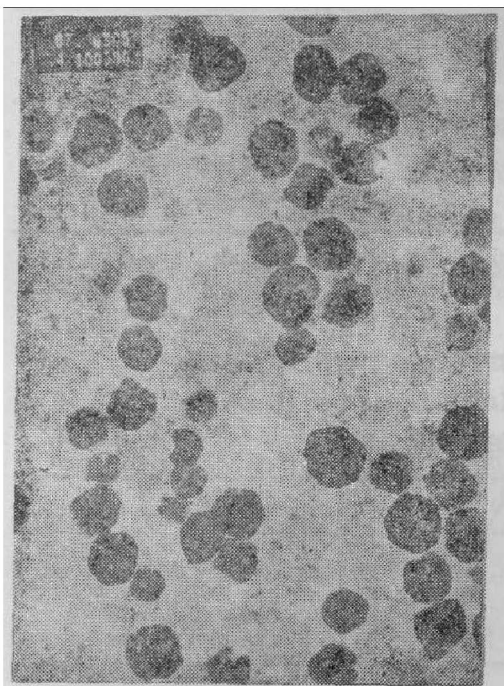


图 2 放大 100000 倍的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  微粒的透射电镜照片

Fig. 2 The TEM micrograph of the spheric  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particles ( $\times 100000$ ).

#### 3.2 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 超微粒的光谱测量

所有测量均在室温下用 Nicolet 170 SXFIR 光谱仪进行. 测量范围内分辨率为  $8\text{cm}^{-1}$ , 透射光谱扫描累积 200 次, 光声光谱扫描累积 400 次, 结果经重复测量.

我们首先测量了  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  微粒的中红外透射光谱, 以非常小的比例将样品与  $\text{KBr}$  粉末混合后, 采用  $\text{KBr}$  压片法测量, 结果示于图 3, 图中虚线对应纯  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  超微粒样品的光声光谱结果. 可以看出, 与透射曲线相比, 光声光谱给出的吸收曲线整体向高频移动, 并且吸收明显展宽. 然后, 将  $\text{KBr}$  粉末与  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  微粒以渐增的比例混合, 并测量它们的光声光谱曲线. 图 4 给出的曲线中, 实线对应未掺入  $\text{KBr}$  粉末的光声光谱曲线, 虚线为微粒与  $\text{KBr}$  粉末以近似 1:8 和 1:16 的比例均匀混合研磨后测得的光声光谱曲线. 可以看出纯微粒样品在  $629\text{cm}^{-1}$ 、 $500\text{cm}^{-1}$  和  $470\text{cm}^{-1}$  附近出现吸收带. 同纯微粒样品的光声曲线相比, 掺入  $\text{KBr}$  后的光声曲线的主吸收带 ( $629\text{cm}^{-1}$  附近) 随着掺入  $\text{KBr}$  的增加而逐渐变窄并有逐渐向低频移动的趋势,  $500\text{cm}^{-1}$  和  $470\text{cm}^{-1}$  附近的两处吸收也变得明显. 这里应说明  $\text{KBr}$  在中红外区是无吸收的.

#### 3.3 讨论

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  单晶为多原子单轴晶体,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  微粒的表面模吸收较双原子立方结构微粒的情况复杂些<sup>[6]</sup>. 由于单晶  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  对于  $E \perp C$  和  $E \parallel C$  分别有 4 个和 2 个红外活性吸收<sup>[7]</sup>, 因此, 根据文献[8], 在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  超微粒情况下一共存在 6 个表面声子模吸收. 由于在微粒样

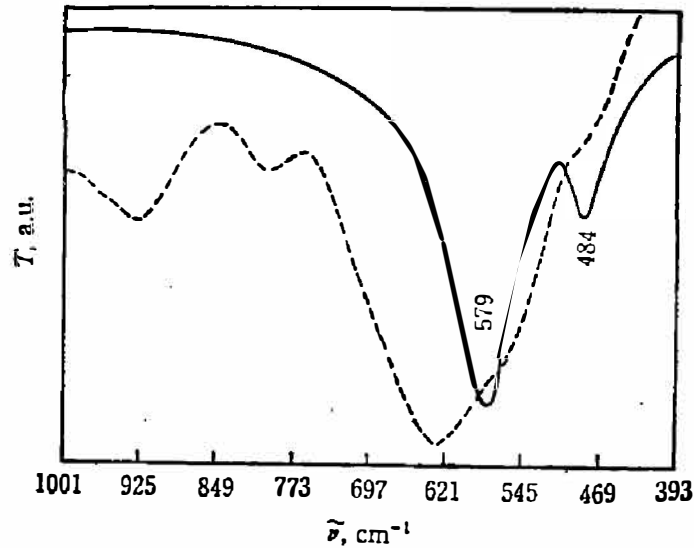


图 3  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  微粒的中红外光谱

—: KBr 压片的透射光谱; .....: 光声光谱

Fig. 3 The mid-infrared spectra of the  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particles.

—: the transmission spectrum of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particles by KBr plate method;  
.....: photoacoustic spectrum of pure  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

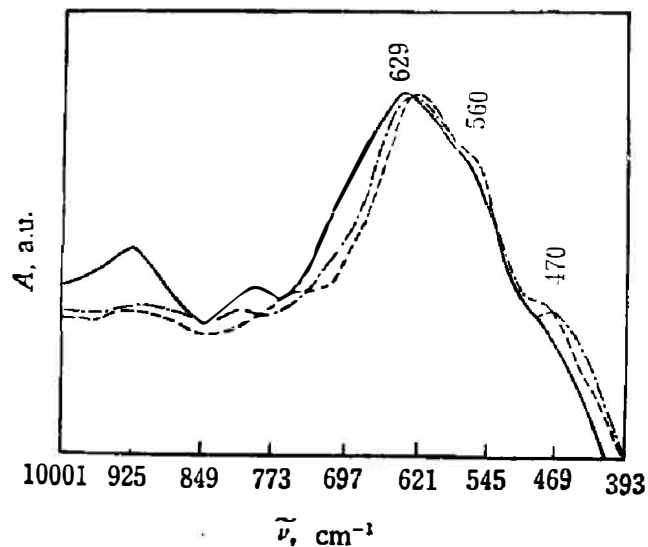


图 4  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  微粒的光声光谱

—: 纯微粒样品; - - - -: 以 8:1 掺入 KBr 的情况; .....: 以 16:1 掺入 KBr 的情况

Fig. 4 The photoacoustic spectra of the  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particles.

.....: pure-FeO particles; - - - -: the  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particles embedded in KBr powder with the proportion of 1:8; .....: the  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particles embedded in KBr powder with the proportion of 1:16.

品实验中,各个微粒的晶轴是无规取向的,这 6 个表面模都应该在光谱上出现.这里仅对测量的中红外波段内的表面声子吸收进行讨论,这一范围内应存在 3 处表面模吸收.

在透射光谱实验中,微粒样品以很小的比例与 KBr 粉末混合并反复研磨,可以近似认为微粒间有较好的分离,只须考虑微粒间的偶极作用.而在光声光谱实验中,对于纯微粒样品的光声光谱测量而言,微粒松散地堆放在光声池中,由于微粒的特性,这时样品中必然存

在大量的“网孔”，可将光声池中的微粒看作处于  $\epsilon_M=1$  的空气介质中。表 1 为  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  单晶的经典振子参数<sup>[7]</sup>。表 2 给出由式 (9) 计算的  $\epsilon_M=1$  (空气)、 $f=1/2$  及  $\epsilon_M=2.36$  (KBr)、 $f=1/8$  或  $1/12$  的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  超微粒的表面模吸收频率。但在纯微粒样品的光声光谱中，微粒密集堆积、微粒间的聚集和亲和倾向很强，彼此间不能很好地分离，四极矩和高阶极矩的作用可能会增强，所以式 (1)、(6) 应作进一步修正，同时应考虑表面模收敛频率处的吸收。在取一级近似(即只考虑微粒间的偶极作用)的情况下，仍可利用表 2 的计算结果从理论角度粗略地分析表面模吸收的变化趋势。

表 1  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  单晶的经典振子参数<sup>[7]</sup>

Table 1 The parameters of classical oscillators of haematite single crystal.

|                            | $E \parallel C$ |     | $E \perp C$ |     |     |     |
|----------------------------|-----------------|-----|-------------|-----|-----|-----|
| $\epsilon_0$               | 20.6            |     | 24.1        |     |     |     |
| $\epsilon_\infty$          | 6.7             |     | 7.0         |     |     |     |
| $\omega_T(\text{cm}^{-1})$ | 299             | 526 | 227         | 286 | 437 | 524 |
| $\omega_L(\text{cm}^{-1})$ | 414             | 662 | 230         | 368 | 494 | 662 |

表 2 由式(9)计算的  $\epsilon_M=1$  ( $f=1/12$ )及  $\epsilon_M=2.36$  ( $f=1/8, 1/12$ ) 的球形微粒表面模频率

Table 2 Values of frequencies of surface phonon mode of spherical  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particles calculated from Eq. (9) with  $\epsilon_M=1$  ( $f=1/12$ ) and  $\epsilon_M=2.36$  ( $f=1/8, 1/12$ ), respectively.

| $\epsilon_M$ | $f$  | $\omega_s(E \perp C) \text{cm}^{-1}$ | $\omega_s(E \parallel C) \text{cm}^{-1}$ |
|--------------|------|--------------------------------------|--|
| 1            | 1/2  | 648                                  | 651                                      |
| 2.36         | 1/8  | 607                                  | 612                                      |
|              | 1/16 | 596                                  | 604                                      |

理论上，当周围介质的介电常数减小时，表面声子模吸收移向高频。在计算过程中发现，相对于其它两个表面模(表 2 大于  $500 \text{cm}^{-1}$  的两个表面模)， $480 \text{cm}^{-1}$  附近的表面声子模吸收频率对周围介质介电常数的变化不很敏感。实验表明，微粒的光声吸收( $\epsilon_M=1$ )较透射( $\epsilon_M=2.36$ )移向高频，掺入 KBr 后的样品( $\epsilon_M>1$ )较微粒样品( $\epsilon_M=1$ )的光声吸收移向低频，有力地支持了我们的理论预言。

当微粒彼此充分分离时，只须考虑它们的偶极相互作用，表面声子模吸收可用连续介质理论处理。而对于粒度小于  $1 \mu\text{m}$  的微粒，无延迟效应存在，即可忽略粒度大小的不同对表面声子吸收的影响<sup>[9]</sup>。当微粒密集堆积时，文献[10]指出，在长波情况下，考虑微粒的四极和八极矩作用的主要效应是表面模吸收的展宽、吸收移向低频(红移)和可能导致新的吸收等等。从实验结果来看，对于  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  超微粒 KBr 压片(经高倍显微镜观察有  $\mu\text{m}$  量级的聚集态存在，但比例很小)的中红外透射光谱而言，纯微粒样品给出的表面模吸收明显展宽，且移向低频；而掺入 KBr 研磨后的样品光声吸收峰相对于纯微粒样品的光声吸收峰逐渐移向低频，并且吸收峰呈变窄趋势。注意到样品微粒呈规则的球状并且微粒粒度小于  $1 \mu\text{m}$  ( $65 \sim 75 \text{nm}$ )，上述变化的原因可能在于：纯微粒样品中由于堆积和聚集，微粒间的相互作用增强，导致吸收展宽；而掺入 KBr 后，微粒的亲亲和趋势和聚集倾向受到抑制和破坏，导致吸收变

窄,但由于介质效应( $\epsilon_M$ 减小)导致的蓝移强于相互作用增加导致的红移,后一效应难于观察到.图4中 $629\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收基本上与理论值相当,而 $560\text{ cm}^{-1}$ 和 $470\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收带与理论值差异较大,对此我们正在作进一步的理论分析.

在透射谱测量中,微粒样品过多会影响透射率,太少又不足以看出微粒间相互作用在光谱上的表现,而光声光谱测量是一种相对测量手段,不受样品约束,可弥补透射谱的不足.在超微粒的光学性质研究中,若两者结合可获得更多的实验信息.

### 参 考 文 献

- [1] Bloemer M. J. et al., *Phys. Rev.*, **B37** (1988), 8015.
- [2] Mochizuki S., *Phys. Stat. Sol.*, **b145** (1988), K 75.
- [3] Ruppin R., *Surface. Sci.*, **62** (1977), 206.
- [4] Hayashi S. et al., *J. Phys. Soc. Japan.*, **43** (1977), 2006.
- [5] Ruppin R. et al., *Rept. Progr. Phys.*, **33** (1970), 101.
- [6] 李若林等, *物理学报*, **38**(1989), 1585.
- [7] Onri S. et al, *Phys. Rev.*, **B16** (1977), 1717.
- [8] Ruppin R., *Electromagnetic Surface Modes*, John Wiley & Sons, Chichester, 1982.
- [9] Gerardy J. M. et al., *Surface Sci.*, **106** (1981), 319.
- [10] Ruppin R., *Surface Sci.*, **34** (1973), 20.
- [11] 李若林等, *中国科学*, **A2**(1990), 212

## STUDY OF EFFECTS OF MEDIUM AND INTERPARTICLE INTERACTIONS ON OPTICAL ABSORPTION OF SMALL PARTICLES BY PHOTOACOUSTIC METHOD\*

LI RUOLIN, LI ZENGFA, ZHANG GUANGYIN, YU PIN\*\*

(Department of Physics, Nankai University, Tianjin 300071, China)

### ABSTRACT

This paper presents the results of infrared absorption of small particles got by photoacoustic method. The shifts of absorption bands of surface mode caused by the change in medium around particles are distinctly observed and the broadening in the absorption of surface phonon mode due to the increase in the quadrupole and high order multipolar moment interaction resulting from the aggregation and adhesion among the particles is observed, too. The experimental results are discussed and analyzed.

\* The project supported by the Ph. D. training funds of Education Committee of China.

\*\* Present address: Department of Physics, Tianjin University, Tianjin 300071, China.