

球形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 超微粒的红外光学特性 和表面模吸收

李若林 李增发 张春平 张光寅

南开大学物理系

1988 年 11 月 7 日收到

用改进的水解法制备了大小均匀、形状规则的球状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 超微粒;分别测量了两种不同粒度超微粒的红外透射谱;观测到了球状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 超微粒的全部表面模;讨论了微粒的聚集对吸收的影响;并用柱状微粒来近似链状聚集解释了光谱中的两个展宽吸收带;介绍了将多原子立方结构超微粒的表面模理论推广应用到单轴晶体结构的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 超微粒的情况.对表面模吸收频率进行了计算,理论数据同实验结果符合较好,并证实了推广的修正 LST 关系的存在.

一、引 言

作为物质的块材和原子的中间形态的超微粒是一种新型的零维材料,它为结构材料和功能材料的开发提供了广阔的前景,引起了人们的密切注意.超微粒子的光学特性的研究也越来越受到理论和实验方面的重视^[1,2],而红外光谱作为研究超微粒子的表面特性——表面模吸收的一种有力手段,在理论和实验中起着重要作用^[3,4].

对于超微粒的表面模吸收,理论研究主要包括晶格动力学处理和宏观处理.前者是对有限数目原子的微粒进行态密度计算,后者是从 Mie 理论出发,在一定条件下对微粒的光散射和吸收进行计算^[5].我们知道,大块单晶的红外反射谱在横光学频率 ω_{TO} 和纵光学频率 ω_{LO} 之间存在一剩余反射带;而红外吸收谱中,基本吸收发生在横光学频率 ω_{TO} .但在超微粒的情况下,由于平移对称性遭到破坏和表面效应增强,低频声子模也具有偶极矩,因此,基本吸收不是发生在横光学频率 ω_{TO} ,而是发生在 ω_{TO} 和 ω_{LO} 之间的剩余反射带内的表面模.对于粒度小于 $1\ \mu\text{m}$ 的微粒,无延迟效应,表面模是纯声子模^[6].

利用 Mie 理论对离子晶体的球形微粒进行光散射计算,假定微粒的半径大于晶格间距,但是小于晶体中的光波波长,无延迟效应存在的情况下,表面模频率的一般表达式为^[7]

$$\text{Re}(\epsilon_{(\omega_l)}) = -\frac{l+1}{l} \epsilon_m \quad (l = 1, 2, \dots). \quad (1)$$

这里 $\epsilon_{(\omega)}$ 为离子微粒的介电函数,一般取微粒材料在大块单晶时的表达式(超微粒情况下阻尼因子会变大^[8]), ϵ_m 为周围介质的介电函数,实验中一般将微粒样品嵌在无吸收介质中, ϵ_m 通常为常量, ω_l 为第 l 阶表面模的频率.

如果考虑到简单立方双原子离子晶体的介电函数表达式

$$\epsilon_{(\omega)} = \epsilon_{\infty} + \frac{4\pi\rho\omega_{\text{TO}}^2}{\omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2 + i\gamma\omega}, \quad (2)$$

这里 $4\pi\rho$ 为振子强度, γ 为阻尼衰减因子, ϵ_{∞} 为高频介电常数, ω_{TO} 为横光学频率. 在忽略阻尼因子的情况下, 由 (1), (2) 两式及 LST 关系

$$\left(\frac{\omega_{\text{LO}}}{\omega_{\text{TO}}}\right)^2 = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_{\infty}}, \quad (3)$$

可得

$$\omega_l^2 = \frac{\epsilon_0 + (l+1) \cdot \epsilon_m/l}{\epsilon_{\infty} + (l+1) \cdot \epsilon_m/l} \omega_{\text{TO}}^2, \quad (4)$$

这里 ϵ_0 为低频介电常数. 由 (4) 式可以看出, 表面模与体模的明显不同在于, 表面模的性质依赖于微粒周围的介质, 并随 ϵ_m 的变化而变化. (4) 式的 $l=1$ 的解为

$$\omega_{\text{F}}^2 = \frac{\epsilon_0 + 2\epsilon_m}{\epsilon_{\infty} + 2\epsilon_m} \omega_{\text{TO}}^2, \quad (5)$$

也称为 Fröhlich 模, 因为它最初是由 Fröhlich 从电介质理论预言的^[9]. 事实上, 由理论可知, 对于 $l \neq 1$ 的表面模, 极化在微粒内随着与表面距离的增加, 以该距离的 $1-l$ 次幂形式衰减. 但 $l=1$ 的表面模与所有其它的表面模不同, 它在整个微粒内有均匀极化, 因此, Fröhlich 模在理论和实验中都有重要意义. 一般在实验中观测到的也都是 Fröhlich 模. (5) 式也可改写为

$$\left(\frac{\omega_{\text{F}}}{\omega_{\text{TO}}}\right)^2 = \frac{\epsilon_0 + 2\epsilon_m}{\epsilon_{\infty} + 2\epsilon_m}. \quad (6)$$

(6) 式也称为“修正的 LST 关系”^[7].

对于每个原胞内含两个以上原子的多原子立方结构离子晶体, 介电函数(忽略阻尼)表达式为

$$\epsilon_{(\omega)} = \epsilon_{\infty} + \sum_{j=1}^n \frac{4\pi\rho_j\omega_{\text{T}j}^2}{\omega^2 - \omega_{\text{T}j}^2}. \quad (7)$$

推广的 LST 关系为

$$\prod_j \left(\frac{\omega_{\text{L}j}}{\omega_{\text{T}j}}\right)^2 = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_{\infty}} \quad (8)$$

由此, 我们有“推广的修正 LST 关系”为

$$\prod_{j=1}^n \left(\frac{\omega_{\text{F}j}}{\omega_{\text{T}j}}\right)^2 = \frac{\epsilon_0 + 2\epsilon_m}{\epsilon_{\infty} + 2\epsilon_m}. \quad (9)$$

这里 n 为红外活性模数目, $\omega_{\text{T}j}$, $\omega_{\text{L}j}$ 分别为第 j 个红外光学横频率和纵频率, $\omega_{\text{F}j}$ 为对应于 $\omega_{\text{T}j}$, $\omega_{\text{L}j}$ 的第 j 个 Fröhlich 模.

同理论研究相比, 实验工作还很不够. 目前的实验工作仅限于立方结构离子微粒的情况^[4,10]. 对于其它结构微粒的情况还未见报道, 微粒形状对表面模吸收的影响也一直缺少令人满意的实验结果. 看来实验上的主要困难在于合适的微粒样品的制备.

我们对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 超微粒的红外特性和表面模吸收进行研究, 主要基于以下原因: 1) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 单晶为单轴晶体, 属三角晶系(空间群为 D_{3d}^6). 2) 单晶 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的光学特性已有过报道^[11,12], 它的一些物理参数已知. 3) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 超微粒相对于空气环境是稳定的.

本文报道的内容包括: 用改进的胶体法制备了大小、形状都很均匀的球形, 平均直径为 65 nm 的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒; 分别测量了平均直径为 65 nm 和 90 nm 微粒的红外透射谱; 观测到了球状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒的全部表面模; 讨论了微粒的聚集、各样等对吸收的影响; 证实了推广的修正 LST 关系的存在; 将多原子立方结构晶体微粒的表面模理论推广应用到单轴晶体 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒的情况, 对表面模吸收的频率进行了计算, 并对实验上观测到的表面模进行了识别。

二、实验与结果

1. 样品制备

样品制备一直是超微粒物性研究中的关键问题, 理想的微粒样品主要是指微粒的粒度均匀、形状规则、无杂质微粒等。微粒的制备有惰性气体蒸发法^[33]、激光化学法^[41]、胶体法^[45]等。同其它几种方法相比, 胶体法制备的微粒大小易控, 形状规则, 易均匀分离。有人已用三价铁盐的强迫水解法制备出了平均直径为 100 nm 的均匀球状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 超微粒^[45]。考虑到水解时间对形成微粒大小的影响, 我们将水解时间减少到 16h, 并增加了离心分离的次数, 制备出了均匀的平均直径为 65 nm 的球形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 超微粒。直径 90 nm 的微粒由兰州大学提供。对两种粒度的微粒样品均作了 X 射线衍射谱, 证实所制备的微粒为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (X 射线卡片 24—72)。图 1 和图 2 (见图版 I) 分别给出了这两种粒度微粒的透射电子显微镜照片。

2. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 超微粒的红外透射谱

所有光谱测量均在室温下在 Nicolet 170 SX 傅里叶变换红外光谱仪上进行, 中红外区、远红外区的分辨率均为 8 cm^{-1} , 中红外区扫描 100 次, 远红外区扫描 200 次。透射谱测量中, 中红外区采用 KBr 压片法 ($\epsilon_m = 2.36$) 备样, 远红外区采用石蜡糊法 ($\epsilon_m = 1.96$) 备样。为了尽可能减小微粒聚集成团和堆积的可能性, 在备样过程中我们以非常

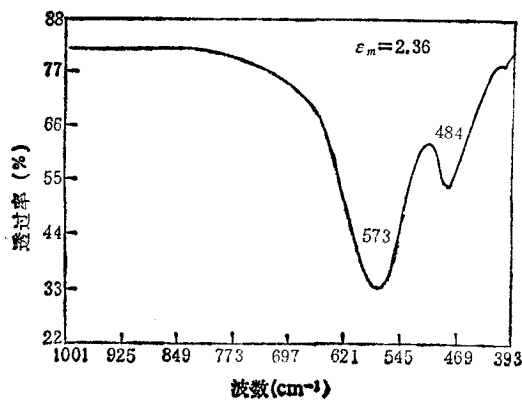


图3 平均直径为 65 nm 的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 超微粒 KBr 压片 ($\epsilon_m = 2.36$) 的中红外区透射光谱

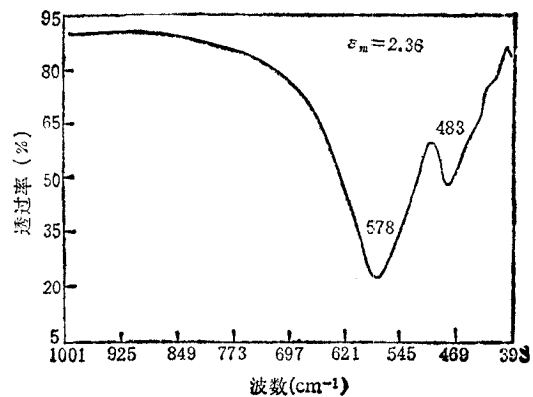


图4 平均粒度为 90 nm 的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 超微粒 KBr 压片 ($\epsilon_m = 2.36$) 的中红外区透射光谱

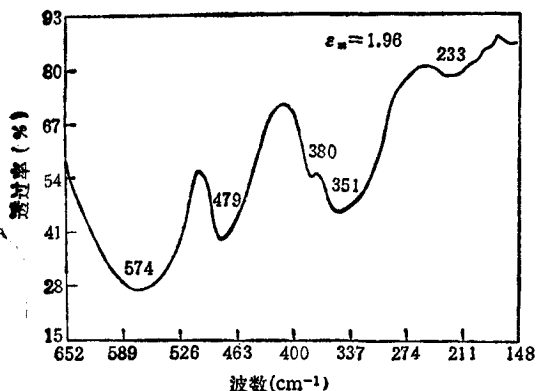


图 5 平均直径为 65 nm 的 α - Fe_2O_3 超微粒石蜡糊法 ($\epsilon_m = 1.96$) 的远红外区透射光谱

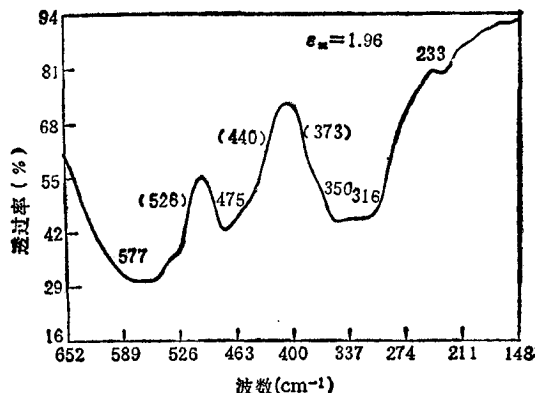


图 6 平均粒度为 90 nm 的 α - Fe_2O_3 超微粒石蜡糊法 ($\epsilon_m = 1.96$) 的远红外区透射光谱

少量的微粒样品与 KBr 或石蜡油进行混合,在钵中反复研磨搅拌均匀,每一波长范围的光谱都经过重复测量。

图 3 和图 4 分别给出了 65 nm 和 90 nm 微粒的中红外透射谱。图 5 和图 6 分别给出了这两种微粒远红外区透射光谱。

三、讨 论

α - Fe_2O_3 在低于 Morin 转变温度 (260 K) 四个自旋 5/2 的铁原子沿 c 轴方向取向形成一反铁磁排列。在 Morin 温度和 Néel 温度 (950 K) 之间,基面内的自旋有一轻微的倾斜,导致一微小的反铁磁磁矩^[46],因为畸变非常小,通常假定声子谱不依赖于磁序^[47]。这里,我们将多原子立方结构的离子微粒的表面模理论应用到 α - Fe_2O_3 微粒的情况,对 α - Fe_2O_3 超微粒的表面模吸收进行理论分析,并对实验结果进行讨论。

在实验过程中,无论是对于 KBr 压片法还是石蜡糊法, α - Fe_2O_3 超微粒是无规地分布在介质中的,各个微粒的三个晶轴相对于一给定的坐标系是无规取向的。但如果我们只关心表面模吸收的频率位置,而不关心吸收的大小,我们可任取一微粒样品来讨论。如图 7 所示,选坐标系的三个轴 (x, y, z) 方向分别与所讨论的超微粒的三个晶轴 a, b, c 的方向重合(这样选取不影响结果的一般性)。入射光的电场矢量 E 总可分解为平行于 c 轴的分量 E^{\parallel} 和垂直于 c 轴的分量 E^{\perp} ,因此,我们对 $E^{\parallel}c$ 和 $E^{\perp}c$ 的两种情形分别讨论即可。类似于多原子立方结构离子微粒的情况,对于 $E^{\parallel}c$,表面模频率由下式给出:

$$\epsilon_{(\omega)}^{\parallel} = -\frac{l+1}{l} \epsilon_m \quad (10)$$

或

$$\epsilon_{(\omega)}^{\parallel} + \sum_{j=1}^2 \frac{4\pi\rho_j\omega_{Tj}^2}{\omega_{Tj}^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega} = -\frac{l+1}{l} \epsilon_m \quad (11)$$

同样, $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ 时的表面模频率由下式决定:

$$\epsilon_{\perp(\infty)} + \sum_{j=1}^4 \frac{4\pi\rho_j\omega_{Tj}^2}{\omega_{Tj}^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega} = -\frac{l+1}{l}\epsilon_m \quad (12)$$

这里 $\epsilon_{\parallel(\infty)}$ 和 $\epsilon_{\perp(\infty)}$ 分别为电场矢量平行和垂直于 c 轴时的高频介电常数。(11)和(12)两式等号左边分别代之以 $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ 和 $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ 时的单晶 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的经典振子结果^[11]。可以看出, 对于一给定的 l , (11)和(12)式应总共给出六个解, 即对于所有的 l 可能取值, (11)和(12)式应给出六组表面模频率。因为微粒的三个晶轴方向相对于选定的坐标系是无规取向的, 所以这六组表面模吸收都应在光谱上出现。另外, 如前述, 除 $l=1$ 的 Fröhlich 模外, 其它表面模衰减很快。表 1 和表 2 给出了由方程(11)和(12)计算出的 Fröhlich 模的值, 计算时取 KBr 的介电常数为 2.36, 石蜡糊的介电常数为 1.96。表 2 为单晶 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的经典振子参数结果^[11]。

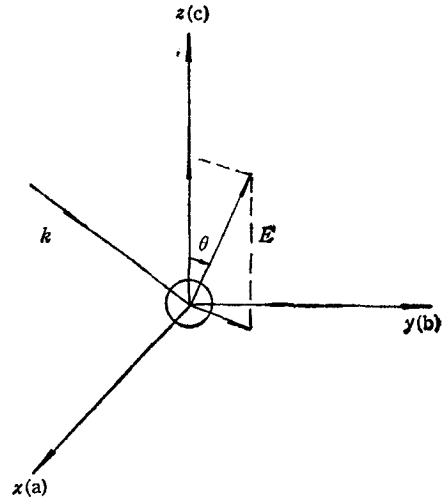


图 7 处于外场中的球形微粒示意图 已选实验室坐标系的三个坐标轴与微粒的三个晶轴方向重合, \hat{k} 为入射光方向; \mathbf{E} 为入射光电场矢量; a, b, c 为微粒的三个晶轴方向

在图 6 的实验曲线中可以看出, 65 nm 超微粒在中红外区的 573 cm^{-1} 和 484 cm^{-1} 处有两个明显的展宽吸收峰, 这对应于 $l=1$ 的 Fröhlich 模。没有明显观察到 $l \geq 2$ 的高阶表面模的吸收, 在横体模处也没有观察到吸收。这表明在 KBr 压片的情况下, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 球形超微粒的中红外区的吸收主要为

表 1 球形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 超微粒的 Fröhlich 模频率计算值

ϵ_m		1.96	2.36
$\omega_F(\text{cm}^{-1})$	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$	394 601	390 594
	$\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$	229 358 487 591	229 357 485 586

表 2 单晶 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的经典振子参数^[11]

	γ	ω_{Tj} (cm^{-1})	ω_{Lj} (cm^{-1})	$4\pi\rho_j$	ϵ_{∞} ϵ_0
$\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$	15	299	414	11.5	6.7 20.6
	30	526	662	2.1	
$\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$	4	227	230	1.1	7.0 24.1
	8	286	368	12.0	
	20	437	494	2.0	
	25	524	662	1.1	

Fröhlich 模吸收。另外,表 1 的计算结果表明,在 500 cm^{-1} 以上应存在两个表面模吸收,分别对应于 $E//c$ 和 $E\perp c$ 的情形。但实验上只在 573 cm^{-1} 处观测到吸收,原因在于这两个模离得比较近,吸收的展宽使得这两个峰在光谱上重叠在一起,难以分开。在另一实验中,我们发现在椭球形微粒的情况下,这两个吸收峰能“解简并”明显分开^[18]。

图 5 中用石蜡糊法测量的 65 nm 超微粒的远红外透射谱给出表面模 (Fröhlich 模) 的吸收峰在 574 cm^{-1} , 479 cm^{-1} , 380 cm^{-1} , 351 cm^{-1} 和 233 cm^{-1} 处,也没有在横体模频率和略低于横体模频率处发现吸收。与理论值比较可知, 574 cm^{-1} , 479 cm^{-1} , 351 cm^{-1} 和 233 cm^{-1} 处的展宽吸收带对应于 $E\perp c$ 的表面模吸收, 574 cm^{-1} 和 380 cm^{-1} 处的展宽吸收带对应于 $E//c$ 的表面模吸收。图 6 的 90 nm 超微粒的远红外透射曲线同 65 nm 微粒的透射谱相比,除了上述表面模吸收外,在 526 cm^{-1} 和 440 cm^{-1} 处出现了吸收肩, 316 cm^{-1} 处出现一新的吸收峰,并在 $557\text{—}555\text{ cm}^{-1}$ 和 $350\text{—}316\text{ cm}^{-1}$ 附近出现明显展宽的吸收带,且整个曲线相对于 65 nm 微粒的透射曲线略向低频移动, 380 cm^{-1} 处的吸收也变弱。将图 5 和图 6 的实验曲线所得的表面模 (Fröhlich 模) 吸收频率的实验值同计算值比较,可以发现,实验值较理论值一般要低十个波数左右。下面从聚集效应对表面模吸收的影响的角度对这些现象进行解释。

在超微粒的表面模特性研究中存在的实验值较理论值偏低、表面模吸收带的展宽、横体模 ω_T 和略低于 ω_T 处的吸收的出现等现象的原因,已有理论和一些实验方面的探讨。有些作者倾向于用微粒聚集成团来进行解释。Hunt 等人考虑了 NiO 的聚集状态,用柱状微晶来近似微粒的聚集成链结构,并用球形和柱形微晶的混合模型较好地解释了 NiO 超微粒的红外谱结果^[19]。Hayshi 等人也认为^[20],体模 ω_T 处的吸收是微粒聚集成大的颗粒团引起的,但不同的样品制备方法可以减小聚集效应。

从图 2 的 90 nm 微粒的电子显微镜照片可以看出,微粒的大小很不均匀,且有明显的聚集效应。对于图 6 中 378 cm^{-1} 处吸收的变弱和 316 cm^{-1} 处吸收的出现,可以这样考虑,由于聚集效应较明显, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 沿 c 轴方向有一很微弱的自发磁矩,微粒的聚集状态中出现微粒聚集成 c 方向近似平行排列的链的可能性较大。这一聚集态可用椭球或圆柱状微晶来近似处理,如图 8 所示。这时对于链而言, c 轴方向为长维度方向。当 $E\perp c$

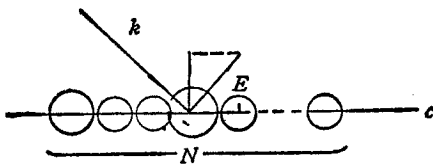


图 8 N 个微粒聚集成 c 轴方向近于平行的长链示意图 k 为入射光方向, E 为入射光电场矢量

时,维度效应很强,这时表现出相近于球状微粒的表面模吸收。当 $E//c$ 时,维度效应变弱,这时微粒聚集成链的吸收相对于球状微粒的表面模吸收会移向低频,并且微粒聚集成链的长度不同,向低频移动的程度也不同。图 6 中 90 nm 微粒透射曲线 $577\text{—}550\text{ cm}^{-1}$ 和 $350\text{—}316\text{ cm}^{-1}$ 间吸收明显展宽, 378 cm^{-1} 处吸收的变弱

(因 574 cm^{-1} 附近的吸收对应于一个 $E//c$ 的表面模和一个 $E\perp c$ 的表面模,因此,吸收的变弱不明显),是因为微粒聚集成链使得对应于 $E//c$ 的 578 cm^{-1} 和 380 cm^{-1} 附近的两个表面模移向低频造成的。考虑到实验中微粒样品与石蜡油混合在钵中反复研磨,微粒聚集成较长的链的可能性很小,在理论上,我们取 $N=3, 4$, 并利用长迴转椭球来近似链状聚集,对由此导致的 $E//c$ 的表面模的频移进行了计算,取 $\epsilon_m=1.96$, 发现理

论上这两个表面模分别由 601 cm^{-1} 移到 546 cm^{-1} , 540 cm^{-1} 和由 394 cm^{-1} 移到 356 cm^{-1} , 339 cm^{-1} . 这也表明,对实验结果的分析正确. 而 526 cm^{-1} 和 440 cm^{-1} 附近体模处的弱吸收迹象表明还有其它的聚集状态存在(如聚集成大的颗粒团等). 在 300 cm^{-1} 以下范围无体模吸收迹象是由于在这一范围内,入射光的波长较长,微粒的聚集相对于光的波长而言还不足以导致体模处的吸收.

那么,为什么中红外 KBr 压片样品的透过谱图 4 中,聚集效应无明显影响呢? 我们认为,在 KBr 压片备样中, KBr 固体粉末与微粒混合并反复研磨. 在研磨过程中 KBr 粉末与微粒样品相互挤压,使得微粒的成链或成团被破坏掉,聚集效应变得很弱. 而在石蜡糊法中,微粒样品与油状体混合,由于油状体较大的粘滞性和流动性,使之在与微粒样品的混合中,虽经研磨,微粒的聚集效应难以被破坏,导致远红外区的新吸收.

从图 1 的 65 nm 微粒的电子显微镜照片上可以看出聚集效应较小,因此,在透射谱中几乎无新的吸收出现. 但是,实验值较理论值的偏低可能来自较小的聚集效应的影响.

另外,实验中表面模的吸收存在着展宽. 在本实验中,导致这一展宽的一个主要原因是难以保证微粒彼此充分分离所导致的微粒之间的相互作用,但微粒粒度的不均匀也对展宽有贡献. 在我们的实验中所测量的两个样品,它们的粒度都有一定宽度的分布,这一微粒粒度的不均匀是导致实验上表面模吸收峰展宽的一个原因.

文献 [14] 给出的分离羰基铁所制备的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒的中红外区透射谱中,在 $400\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ 之间只存在一个展宽的吸收带,原因可能在于样品中有大的颗粒的存在和纯度不够理想(混有晶态铁和 Fe_3C 等).

下面再讨论推广的修正 LST 关系. 前面已给出了对于多原子立方结构的离子微粒的 Fröhlich 模与横体模之间的推广的修正 LST 关系 (9) 式,但在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 超微粒的情况下,由于各向异性,对于 $\mathbf{E}\parallel\mathbf{c}$ 和 $\mathbf{E}\perp\mathbf{c}$ 的 Fröhlich 模吸收必须分开讨论. 将前面对应于 $\mathbf{E}\parallel\mathbf{c}$ 和 $\mathbf{E}\perp\mathbf{c}$ 的 ω_F 的实验值分别代入 (9) 式,计算结果示于表 3 中. 可以看出,对于 $\mathbf{E}\perp\mathbf{c}$ 的情况,方程 (9) 等号左边较右边小 9.6% ; 对于 $\mathbf{E}\parallel\mathbf{c}$ 的情况,方程 (9) 等号左边较右边小 16.7% . 误差较大的原因在于 (9) 式是对于彼此分离很好、相对孤立的球状微粒而言. 但是,在实验中并不能很好地保证这一点和避免聚集效应,这将导

表 3 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 超微粒的推广的修正 LST 关系计算结果

	$\prod_i \left(\frac{\omega_{Fj}}{\omega_{Tj}}\right)^4$	$\frac{\epsilon_0 + 2\epsilon_m}{\epsilon_\infty + 2\epsilon_m}$
$\mathbf{E}\perp\mathbf{c}$	2.32	2.57
$\mathbf{E}\parallel\mathbf{c}$	1.92	2.30

致实验上表面模吸收移向低频,使 (9) 式等号左端的值偏小. 另外, 574 cm^{-1} 附近存在的两个表面模吸收在光谱上不能明显分开,使得这两个表面模吸收的频率难以精确读出,也会给 (9) 式的计算带来影响. 还应注意到, (9) 式是在忽略阻尼因子的情况下导出的,但是,在超微粒的情况下阻尼因子增大^[8](这也是造成表面模吸收展宽的一个因素),这一点在分析 (9) 式的计算结果时也不应忽略.

国家教育委员会博士点基金资助的课题。

样品制备工作得到了天津纺织工学院张玉亭副教授和本系赵明利同学的热情指导和帮助, 分析测试工作得到了南开大学测试中心徐谨民、王永泰等老师的大力支持, 在此一并致谢。

- [1] K. M. Leung, *Phys. Rev.*, **A33**(1986), 2461.
- [2] Y. Hirai *et al.*, *Solid State Commun.*, **62**(1987), 637.
- [3] P. Clippe *et al.*, *Phys. Stat. Sol.*, **b110**(1982), 211.
- [4] S. Mochizuni, *Phys. Stat. Sol.*, **b145**(1988), K75.
- [5] R. Ruppin *et al.*, *Repts. Prog. Phys.*, **33**(1970), 101.
- [6] R. Ruppin, *Surface Sci.*, **62**(1977), 206.
- [7] R. Ruppin, *Electromagnetic Surface Modes*, John Wiley & Sons, Chichester, (1982).
- [8] L. Genzel *et al.*, *Phys. Stat. Sol.*, **b51**(1982), 91.
- [9] H. Frohlich, *Theory of Dielectrics*, Oxford University Press, Oxford, (1948).
- [10] M. Essig *et al.*, *Proc. 1st Int. Cong. on Electron Microscopy, Kyoto*, (1986).
- [11] S. Onri *et al.*, *Phys. Rev.*, **B16**(1977), 1717.
- [12] T. R. Hart *et al.*, *Light Scattering in Solids*, Edited by M. Balkanski *et al.*
- [13] C. G. Grangvist *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **47**(1978), 2200.
- [14] 林金谷等, *物理学报*, **36**(1987), 1194.
- [15] 张玉亭等, *科学通报*, **30**(1985), 1160.
- [16] J. Dzialoshinski, *J. Phys. Chem. Solids*, **4**(1958), 241.
- [17] S. Mochizuki, *Phys. Stat. Sol.*, **b110**(1982), 219.
- [18] 李若林等, 椭球状 α -Fe₂O₃ 微粒的光学表面声子模的红外光谱研究, 待发表.
- [19] A. J. Hunt *et al.*, *Surface Sci.*, **36**(1973), 454.
- [20] S. Hayshi *et al.*, *J. Phys. Sol. Jap.*, **43**(1977), 2006.

SURFACE MODE ABSORPTION AND INFRARED OPTICAL PROPERTIES OF SMALL SPHERICAL α -Fe₂O₃ PARTICLES

LI RUO-LIN LI ZENG-FA ZHANG CHUN-PING ZHANG GUANG-YIN

Department of Physics, Nankai University, Tianjin

(Received 7 November 1988)

ABSTRACT

The small spherical α -Fe₂O₃ particles with uniform size and regular shape were prepared by improved hydrolysis method. The infrared transmission spectra of this two kinds of particles different in dimension were measured, and all surface modes of small spherical α -Fe₂O₃ particles were obtained. The effect of aggregation on absorption were discussed, and the two absorption bands in spectra were explained with the approximation of chain aggregation by cylindrical microcrystals. Surface mode theory of multi-atomic cubic particles was generalized and applied to α -Fe₂O₃ particles in monoaxial crystal structure. The theoretical results of surface mode frequency of α -Fe₂O₃ particles were presented, which agreed well with those of experiments. The existence of generalized modified LST relation was verified.