

# K<sub>2</sub>PdX<sub>4</sub>:Cu<sup>2+</sup>超超精细参量研究

邬劭轶, 姚劲松, 鲁广铎, 张志红

(电子科技大学物理电子学院 成都 610054)

**【摘要】**利用离子簇模型,建立了四角伸长八面体中3d<sup>9</sup>体系超超精细参量的微扰公式;在理论上得到了轨道混合系数、未配对自旋密度、平均共价因子等参量的关系,并应用于K<sub>2</sub>PdX<sub>4</sub>(X=Cl, Br)中的四角[CuX<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>中心,理论与实验比较符合。与文献[4]相比,该文在计算公式上有所简化,并且调节参量数目进一步地减少,因而具有较好的适用性。

**关键词** 晶体场理论; 自旋哈密顿参量; 配体超超精细结构参量; Cu<sup>2+</sup>

中图分类号 O737

文献标识码 A

## On the Superhyperfine Parameters of K<sub>2</sub>PdX<sub>4</sub>:Cu<sup>2+</sup>

WU Shao-yi, YAO Jin-song, LU Guang-duo, and ZHANG Zhi-hong

(School of Physical Electronics, University of Electronic Science and Technology of China Chengdu 610054)

**Abstract** The simplified perturbation formulas of the superhyperfine parameters for a 3d<sup>9</sup> ion in tetragonally elongated octahedra are established from the crystal-field model and the cluster approach. In these expressions, the relationships are obtained for the orbital mixing coefficients, unpaired spin densities, and average covalence factor. The simplified formulas are applied to the Cu<sup>2+</sup> centers in K<sub>2</sub>PdX<sub>4</sub>(X=Cl, Br). The calculated results show the agreement with the experimental data and the theoretical values based on the complicated molecular orbital calculations in the previous work.

**Key words** crystal-field theory; spin Hamiltonian parameters; ligand superhyperfine structure parameters; Cu<sup>2+</sup>

Cu<sup>2+</sup>(3d<sup>9</sup>)是许多体系重要的掺杂顺磁离子<sup>[1-2]</sup>,如平面正方化合物典型代表的K<sub>2</sub>PdX<sub>4</sub>:Cu<sup>2+</sup>(X=Cl, Br)在X射线吸收谱和磁共振方面的性质引起了人们的关注。对于上述体系中的四角Cu<sup>2+</sup>杂质中心,电子顺磁共振实验测量了它们的自旋哈密顿参量g因子、超精细结构常数以及配体超超精细结构参量<sup>[3]</sup>,其中包括配体超超精细结构参量涉及杂质-配体间距、未配对自旋密度和共价性等重要微观信息,而前人在该方面的理论研究则相对较少。文献[4]采用分子轨道方法对该体系的配体超超精细结构参量以及g因子等进行了理论分析,其结果与实验符合得较好,但采用了较多(4个)的独立调节参量,而且计算公式较复杂。为了进一步对上述体系进行分析,并对文献[4]的计算进行一定程度的简化,本文基于晶体场和离子簇模型,建立了简化的3d<sup>9</sup>离子簇配体超超精细结构参量的微扰公式,并应用于K<sub>2</sub>PdX<sub>4</sub>中的四角Cu<sup>2+</sup>中心。

## 1 理论与计算

当Cu<sup>2+</sup>离子被掺杂在K<sub>2</sub>PdX<sub>4</sub>晶体中,占据母体中平面正方形的Pd<sup>2+</sup>格位,并保持原有的四角(D<sub>4h</sub>)点对称。由于配体旋轨耦合系数很大且体系的共价性较强,此时配体轨道与中心离子d轨道之间可能存在明显的混合,故应考虑配体旋轨耦合以及配体p、s轨道的贡献。基于离子簇模型的八面体晶场中单电子基函数为<sup>[5]</sup>:

$$\begin{aligned}\Psi_t &= N_t^{\frac{1}{2}}(\varphi_t - \lambda_t \chi_{pt}) \\ \Psi_e &= N_e^{\frac{1}{2}}(\varphi_e - \lambda_e \chi_{pe} - \lambda_s \chi_s)\end{aligned}\quad (1)$$

式中  $\varphi_\gamma$ ( $\gamma$ 为e, t表示立方群不可约)为纯中心离子d轨道;  $\chi_{p\gamma}$ 和 $\chi_s$ 分别为配体的p轨道和s轨道;  $N_\gamma$ 和 $\lambda_\gamma$ 分别为归一化因子和轨道混合系数,它们满足归一化关系为<sup>[5]</sup>:

$$\begin{aligned}N_t(1 + \lambda_t^2 - 2\lambda_t S_{dpt}) &= 1 \\ N_e(1 + \lambda_e^2 + \lambda_s^2 - 2\lambda_e S_{dpe} - 2\lambda_s S_s) &= 1\end{aligned}\quad (2)$$

收稿日期: 2007-03-15; 修回日期: 2007-09-21

作者简介: 邬劭轶(1970-), 男, 博士, 教授, 主要从事晶体中过渡离子电子顺磁共振谱方面的研究。

近似公式为<sup>[5]</sup>:

$$N^2 = N_1^2(1 + \lambda_1^2 S_{\text{dpt}}^2 - 2\lambda_1 S_{\text{dpt}})$$

$$N^2 = N_e^2(1 + \lambda_e^2 S_{\text{dpe}}^2 + \lambda_s^2 S_s - 2\lambda_e S_{\text{dpe}} - 2\lambda_s S_{\text{dpe}}) \quad (3)$$

式中  $S_{\text{dpt}}$ 、 $S_{\text{dpe}}$  和  $S_s$  为群重叠积分;  $N$  为平均共价因子。一般地, 混合系数和重叠积分都随键长的增加而减小, 可近似认为它们成正比, 即令  $\rho \lambda_e / S_{\text{dpe}} \approx \lambda_s / S_{\text{dps}}$ , 其中,  $\rho$  为比例系数, 可作为调节参量。

采用类似文献[4]中的微扰方法, 可得到八面体  $3d^9$  离子簇配体超超精细结构参量的微扰公式为:

$$T_{x'z'} = T_{x'z'}^1 + T_{x'z'}^2 + T_{x'z'}^3$$

$$T_{z'}^1 = \frac{3A_s^0}{4} f_s + \frac{3A_p^0}{2} f_\sigma$$

$$T_{x'}^1 = T_{y'}^1 = \frac{3A_s^0}{4} f_s - \frac{3A_p^0}{4} f_\sigma$$

$$T_{z'}^2 = \frac{2}{5} \left( \frac{3\sqrt{3}\zeta'}{5E_1} \sqrt{f_\pi f_\sigma} + \frac{9\zeta'' f_\sigma \lambda_1}{10\sqrt{2}\lambda_e E_2} \right) A_p^0$$

$$T_{y'}^2 = -\frac{2}{5} \left( \frac{2\sqrt{3}\zeta'}{E_1} \sqrt{f_\pi f_\sigma} + \frac{9\sqrt{2}\zeta'' f_\sigma \lambda_1}{20\lambda_e E_2} \right) A_p^0$$

$$T_{z'}^3 = \frac{\zeta'^2}{E_1^2} \left\{ -\frac{3}{4} A_s^0 f_s - \frac{3}{2} A_p^0 f_\sigma + A_p^0 f_\pi \right\} + \frac{N_e \zeta''^2}{E_2^2 N_1} \left\{ -\frac{3}{8} A_s^0 f_s - \frac{3}{4} A_p^0 f_\sigma + \frac{1}{2} A_p^0 f_\pi \right\} + \frac{9\sqrt{2} f_\pi f_\sigma A_p^0 \zeta_d}{4E_2^2 \lambda_e \lambda_1} + \frac{A_p^0}{8E_1 E_2} \times \left\{ -\frac{9\lambda_1}{\lambda_e} f_\sigma \zeta'' \zeta^* - 6\sqrt{6} f_\pi f_\sigma \zeta^* \zeta' + \frac{20\sqrt{6} f_\pi f_\sigma}{\lambda_e^2} \lambda_1 \zeta' \zeta'' \right\}$$

$$T_{x'}^3 = \frac{\zeta'^2}{E_1^2} \left\{ -\frac{3}{4} A_s^0 f_s + \frac{3}{4} A_p^0 f_\sigma - 2A_p^0 f_\pi \right\} + \frac{N_e \zeta''^2}{E_2^2 N_1} \left\{ -\frac{3}{8} A_s^0 f_s + \frac{3}{8} A_p^0 f_\sigma - \frac{1}{2} A_p^0 f_\pi \right\} - \frac{15\sqrt{2}\zeta'' f_\pi f_\sigma A_p^0 \zeta_d}{2E_2^2 \lambda_e \lambda_1} + \frac{3A_p^0 \lambda_1}{8E_1 E_2 \lambda_e} \times \left\{ 3f_\sigma^2 \zeta'' \zeta^* - 2\sqrt{6} f_\pi f_\sigma \zeta'' \zeta' - 10\sqrt{2} f_\sigma \zeta' \zeta^* \right\}$$

$$T_{y'}^3 = \frac{\zeta'^2}{E_1^2} \left\{ -\frac{3}{4} A_s^0 f_s + \frac{15}{8} A_p^0 f_\sigma - A_p^0 f_\pi \right\} + \frac{N_e \zeta''^2}{E_2^2 N_1} \left\{ -\frac{3}{8} A_s^0 f_s + \frac{3}{8} A_p^0 f_\sigma - \frac{1}{2} A_p^0 f_\pi \right\} - \frac{9\sqrt{2} f_\pi f_\sigma A_p^0 \zeta_d \zeta''}{2E_2^2 \lambda_e \lambda_1} + \frac{3A_p^0 \lambda_e}{4E_1 E_2 \lambda_1}$$

$$\left\{ 5f_\sigma \zeta'' \zeta^* + \frac{\lambda_e}{\lambda_1} \sqrt{6f_\pi f_\sigma} \zeta^* \zeta' - \sqrt{6f_\sigma f_\pi} \zeta' \zeta'' \right\} \quad (4)$$

式中  $A_p^0$  和  $A_s^0$  分别为配体  $p$  和  $s$  轨道的超精细耦合常数;  $E_1$  和  $E_2$  分别为第一和第二激发态与基态的能级差, 可由光谱实验获得。  $f_s$ 、 $f_\sigma$  和  $f_\pi$  为相应轨道的未配对自旋密度, 可表示为<sup>[5]</sup>:

$$\begin{cases} f_s \approx N_e \lambda_s^2 / 3 \\ f_\sigma \approx N_e \lambda_e^2 / 3 \\ f_\pi \approx N_1 \lambda_1^2 / 4 \end{cases} \quad (5)$$

有效旋轨耦合系数  $\zeta'$ 、 $\zeta''$  和  $\zeta^*$  可由离子簇模型表示如下:

$$\begin{cases} \zeta' = (N_1 N_e)^{\frac{1}{2}} (\zeta_d - \lambda_1 \lambda_e \zeta_p / 2) \\ \zeta'' = N_1 (\zeta_d - \lambda_1 \lambda_e \zeta_p / \sqrt{2}) \\ \zeta^* = N_1 (\zeta_d + \lambda_1^2 \zeta_p / \sqrt{2}) \end{cases} \quad (6)$$

式中  $\zeta_d$  和  $\zeta_p$  分别为自由态的中心离子和配体的旋轨耦合系数。对本文所研究的体系, 金属-配体间距对  $X=\text{Cl}$  和  $\text{Br}$  分别为  $0.2265 \text{ nm}$  和  $0.2420 \text{ nm}$ <sup>[6]</sup>。由该键长和Slater型SCF波函数<sup>[7]</sup>计算出群重叠积分对  $\text{Cl}$  为  $S_{\text{dpt}} \approx 0.0117$ ,  $S_{\text{dpe}} \approx 0.0344$ ,  $S_s \approx 0.0202$ ,  $A \approx 1.1442$ ; 对  $\text{Br}$  为  $S_{\text{dpt}} \approx 0.0102$ ,  $S_{\text{dpe}} \approx 0.0317$ ,  $S_s \approx 0.0172$ ,  $A \approx 1.0910$ 。自由  $\text{Cu}^{2+}$  离子的旋轨耦合系数<sup>[8]</sup>  $\zeta_d \approx 829 \text{ cm}^{-1}$ 。  $\text{Cl}^-$  离子  $3p$  和  $3s$  轨道超精细耦合常数<sup>[9]</sup> 分别为  $A_p^0 \approx 46.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_s^0 \approx 555.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ; 旋轨耦合系数<sup>[10]</sup> 为  $\zeta_p \approx 587 \text{ cm}^{-1}$ ; 能级差为  $E_1 \approx 12500 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_2 \approx 14300 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[4]</sup>。对于  $\text{Br}^-$  离子,  $4p$  和  $4s$  轨道超精细耦合常数<sup>[9]</sup> 分别为  $A_p^0 \approx 232.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_s^0 \approx 7815.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $\zeta_p \approx 2460 \text{ cm}^{-1}$ ; 能级差<sup>[4]</sup> 为  $E_1 \approx 11500 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_2 \approx 13300 \text{ cm}^{-1}$ 。

表1  $\text{K}_2\text{PdX}_4 \cdot \text{Cu}^{2+}$  的超超精细结构参量(单位:  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ )

$X$		$T_z$	$T_x$	$T_y$
Cl	Cal <sup>a</sup>	22.5	5.4	5.1
	Cal <sup>b</sup>	21.9	6.3	6.3
	Expt <sup>c</sup>	23.3±0.3	5.3±1.0	5.3±1.0
Br	Cal <sup>a</sup>	107.2	30.7	27.1
	Cal <sup>b</sup>	108.0	29.9	28.3
	Expt <sup>c</sup>	123±2	27.9±1.0	27.9±1.0

注: a为文献[4]的计算值; b为基于本文离子簇模型的计算值; c为文献[3]的实验值。

将上述已知参量代入配体超精细结构参量计算公式, 调节平均共价因子  $N$  和比例系数  $\rho$  的数值, 使理论值与实验值相符合, 得到对  $X=\text{Cl}$  和  $\text{Br}$  的数值分别为  $N \approx 0.430, 0.420$ ;  $\rho \approx 0.443, 0.453$ 。对应的配体

超超精细结构参量如表1所示。

## 2 讨 论

从表1中可以看出,本文所得到的理论值与实验及文献[4]的结果比较符合,只采用2个调节参量,计算也比文献[4]有一定程度的简化。由于在离子簇模型基础上考虑了配体旋轨耦合作用以及配体 $p$ 和 $s$ 轨道的贡献,并建立了分子轨道系数、未配对自旋密度和平均共价因子等的关系,从而减少了所采用的调节参量数目,因而具有较好的适用性。其次,从配体Cl到Br共价性有所增加,而且旋轨耦合系数也增大很多,中心离子与配体之间的电子云重叠(配体轨道与 $Cu^{2+}$ 的 $3d$ 轨道之间的混合)更加明显,使来自配体轨道和旋轨耦合作用的贡献变得很重要而不能忽略,与前人的研究结果<sup>[4]</sup>一致。再次,本文在处理中仍存在一些误差(例如 $T_x$ 和 $T_y$ 比实验略大,而 $T_z$ 则偏小),这可能是由于未考虑配体到金属的电荷转移机制贡献以及离子簇模型本身的近似造成的,该问题尚有待在今后的工作中作进一步的改进。

### 参 考 文 献

- [1] SREEKANTH R P, CHAKTADHAR A, MURALI J, et al. Electron paramagnetic resonance and optical absorption studies of  $Cu^{2+}$  ions in alkali barium borate glasses[J]. *J Alloys & Compounds*, 1998, 265: 29-37.
- [2] APRAMAZ R, KARABULUT B, KOKSAL F. EPR spectra of  $VO^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  ions in diammonium D-titrate single crystals[J]. *J Phys Chem*, 2000, 61: 1367-1372.

- [3] CHOW C, CHANG K, WILLETT R D. Electron spin resonance spectra and covalent bonding in the square-planar  $CuCl_4^{2-}$  and  $CuBr_4^{2-}$  ions[J]. *J Chem Phys*, 1973, 59: 2629-2640.
- [4] ARAMBURU J A, MORENO M. Bonding in  $d^9$  complexes derived from EPR: Application to  $CuCl_4^{2-}$ ,  $CuBr_4^{2-}$ , and  $CdCl_4^{2-}: Cu^{2+}$ [J]. *J Chem Phys*, 1985, 83(12): 6071-6083.
- [5] WU S Y, GAO X Y, WEI W H, et al. Investigations on the hyperfine and superhyperfine interaction parameters for  $Cs_2GeF_6: Mn^{4+}$ [J]. *Z Naturforsch, A*, 2006, 60(2): 611-614.
- [6] FLETCHER R J, HANSEN J, LIVERMORE J, et al. Crystal structures, magnetic studies, and paramagnet resonance of the copper trimmer stacks  $(4\text{-picolinium})_2Cu_3Cl_8$ ,  $(4\text{-picolinium})_2 Cu_3Cl_8$ , and  $(1,1,4\text{-t rimethylpiperazinium}) Cu_3Cl_8$ [J]. *Inorg Chem*, 1983, 22: 330-334.
- [7] CLEMENTS E, RAIMONDI D L. Atomic screening constants from SCF functions[J]. *J Chem Phys*, 1963, 38: 2686-2689.
- [8] PATKER I H.  $Cu^{2+}$  in ammonium fluoride-a tetrahedral site[J]. *J Phys Chem*, 1971, 4(11): 2967-2978.
- [9] 游效曾. 配位化合物的结构与性质[M]. 天津: 科技出版社, 1992.
- YOU Xiao-zeng. Structures and properties of coordination compounds[M]. Tianjin: Science and Technology Press, 1992.
- [10] MCPERSON G L, KACH R C, STUCKY G D. Electrons spin resonance spectra of  $V^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ , and  $Ni^{2+}$  in single crystals of  $CsMgBr_3$  and  $CsMgCl_3$ [J]. *J Chem Phys*, 1974, 60: 1424-1431.

编辑 黄 莘

(上接第680页)

- [5] BAR-SHALOM Y, LI X R, KIRUBARAJAN T. Estimation with applications to tracking and navigation: Theory algorithms and software[M]. New York: John Wiley & Sons, Inc Publication, 2001.
- [6] 张厥盛, 郑继禹, 万心平. 锁相技术[M]. 西安: 西安电子科技大学出版社, 2005.
- ZHANG Jue-sheng, ZHENG Ji-yu, WAN Xin-ping. Phase-locked technique[M]. Xi'an: Xidian University Press, 2005.
- [7] JURY E I. Theory and application of the z-transform method[M]. New York: Wiley, 1964.
- [8] 邓自立, 郭一新. 现代时间序列分析及其应用——建模、滤波、去卷、预报和控制[M]. 北京: 知识出版社, 1988.

- DENG Zi-li, GUO Yi-xin. Analysis and application of modern time series——Model, filter, deconvolution, forecast and control[M]. Beijing: Affairs Press, 1988.
- [9] GREWAL M S, ANDREWS A P. Kalman filtering: theory and practice using matlab. Second Edition[M]. New York: John Wiley & Sons, Inc Publication, 2001.
- [10] ARNOLD W F, LAUB A J. Generalized eigenproblem algorithms and software for algebraic Riccati equations[J]. *IEEE Proceedings*, 1984, 72(12): 1746-1754.

编辑 漆 蓉