

CaTiO₃中Co²⁺离子各向异性g因子的理论研究

鲁广铎, 邬劭轶, 张华明, 姚劲松

(电子科技大学物理电子学院 成都 610054)

【摘要】利用基于离子簇模型的正交对称中3d⁷离子g因子微扰公式, 计算了CaTiO₃中Co²⁺的各向异性g因子g_x、g_y和g_z, 与此相关的晶场参量由杂质局部结构和重叠模型得到。研究发现, 由于杂质Co²⁺与母体Ti⁴⁺存在电荷和离子半径的差异, 将引起两个方向的键长发生5.6%的相对改变, 从而导致明显的正交畸变。由此得到的g因子理论值与实验较为符合。

关键词 CaTiO₃; Co²⁺离子; 电子顺磁共振; g因子
中图分类号 O737 **文献标识码** A

Investigations of the Anisotropic g Factors for Co²⁺ in CaTiO₃

LU Guang-duo, WU Shao-yi, ZHANG Hua-ming, and YAO Jin-song

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

Abstract The anisotropic g factors g_x, g_y and g_z for Co²⁺ in CaTiO₃ are theoretically investigated from the perturbation formulas of the g factors for a 3d⁷ ion in orthorhombically distorted octahedra based on the cluster approach. The related orthorhombic field parameters are determined from the local structure of the studied impurity center and the superposition model. Because the impurity Co²⁺ differs from the host Ti⁴⁺ in ionic radius and charge, the Co-O bond lengths along two directions may suffer a relative variation by about 5.6%, yielding significant orthorhombic distortion. The calculated g factors by using the above local structure are in reasonable agreement with the experimental findings.

Key words CaTiO₃; Co²⁺; electron paramagnetic resonance; g factors

Co²⁺离子在正交对称八面体晶场中各向异性g因子的实验数据已有较多的报导^[1-2], 但是对它们的定量计算方法则相对不足。Tinkham和Robbroeck等分别推导了Co²⁺离子在正交对称下g_i (i=x、y、z)因子的一阶和二阶微扰公式。这些公式虽然考虑了共价效应, 但忽略了激发态与基态的组态相互作用, 且对共价效应和正交晶场贡献的处理过于简化。即便如此, 公式中仍有几个参量是可调的。文献[3]基于文献[4]的理论, 得到了正交对称中3d⁷(Co²⁺)离子的g_i公式。虽然考虑了组态相互作用, 但是忽略了共价效应和正交场的四阶项贡献、配体轨道和旋轨耦合作用, 组态相互作用也只考虑了激发态⁴T₂(F)与基态⁴T₁(F)的组态混合, 未计⁴T₁(F)与⁴T₁(P)、⁴A₂(F)的混合; 而且采用了较多的可调参量。因此, 上述的各

种计算方法是不完整的。为了克服以上计算方法的缺点, 本文采用基于离子簇模型的正交对称中3d⁷(Co²⁺)离子g_i因子的微扰公式^[5], 并将g因子与杂质局部结构相联系, 据此计算了CaTiO₃中正交Co²⁺中心的各向异性g_i因子。

1 理论与计算

八面体晶场中的Co²⁺离子的EPR谱是典型的等效自旋S'=1/2的情况。由于低对称晶场和旋轨耦合的联合作用, 基态⁴F多重态劈裂为6个Kramers双重态。EPR信号由最低自旋双重态引起, 并产生各向异性g因子。利用微扰方法, 基于离子簇模型的正交对称中3d⁷(Co²⁺)离子的各向异性g因子的微扰公式如下^[5]:

$$g_x = \left\{ 4 \left[\left(\frac{\alpha}{\alpha'} \right)^2 + \frac{2k\alpha}{(x+2)} \left(\frac{\alpha'}{\alpha''} \right) + \frac{12}{x(x+2)} \right] + \left(\frac{\alpha}{\alpha'} \right)^2 v_{4x} + \frac{8v_5}{(x+2)^2} + \frac{12v_6}{x(x+2)} - \frac{\alpha}{(\alpha'\alpha'')^{1/2}} \frac{4v_{7x}}{(x+2)} \right\} / Z$$
$$g_y = \left\{ 4 \left[\left(\frac{\alpha}{\alpha''} \right)^2 + \frac{2k\alpha}{(x+2)} \left(\frac{\alpha''}{\alpha'} \right) + \frac{12}{x(x+2)} \right] + \left(\frac{\alpha}{\alpha''} \right)^2 v_{4y} + \frac{8v_5}{(x+2)^2} + \frac{12v_6}{x(x+2)} - \frac{\alpha}{(\alpha'\alpha'')^{1/2}} \frac{4v_{7y}}{(x+2)} \right\} / Z$$

$$g_z = 2 + \left\{ 4(k\alpha + 2) \left[\frac{3}{x^2} - \frac{4}{(x+2)} \right] + \left[\frac{9}{x^2} - \frac{4}{(x+2)^2} \right] (y_{1x} + y_{1y}) - \frac{\alpha(v_{3x} + v_{3y})}{(\alpha'\alpha'')^{1/2}} \left(\frac{3}{x} - \frac{4}{x+2} \right) \right\} / Z \quad (1)$$

式中 $Z = \left(\frac{\alpha}{\alpha'\alpha''} \right) + \frac{6}{x^2} + \frac{8}{(x+2)^2}$; x 可由 4F_1 基态在正交场中的劈裂(为 $E\{{}^4B_1[{}^4T_1(F)]\} - E\{{}^4B_3[{}^4T_1(F)]\}$)和 α 为 $E\{{}^4B_2[{}^4T_1(F)]\} - E\{{}^4B_3[{}^4T_1(F)]\}$)的关系得出, 即有:

$$A = \frac{\xi\alpha'\alpha''}{3} \left[\frac{3}{\alpha x} + \frac{4\xi}{\alpha\xi(x+2) + 6\delta} \right] - \frac{\xi\alpha}{6}(x+3)$$

式中 参数 α^i , v_i 与导致正交晶场中基态和激发态混合的组态相互作用有关。计算公式详见参考文献[5]。 ξ , ξ' 和 k, k' 分别表示 $3d^n$ 基团的旋轨耦合系数和轨道缩小因子, 即^[5-6]:

$$\begin{cases} \xi = N_t(\xi_d^0 + \lambda_t^2 \xi_p^0 / 2) \\ \xi' = (N_t N_e)^{1/2} (\xi_d - \xi_e \xi_p^0 / 2) \\ k = N_t(1 + \lambda_t^2 / 2) \\ k' = (N_t N_e)^{1/2} [1 - \lambda_t(\lambda_e + \lambda_s A) / 2] \end{cases} \quad (2)$$

式中 A 为积分 $R \langle ns | \partial / \partial y | np_y \rangle$; ξ_d^0 和 ξ_p^0 分别为 $3d^n$ 离子和配体在自由态的旋轨耦合系数; N_t 和 λ_t 分别为归一化系数和分子轨道混合系数。由半经验LCAO方法可得到近似关系^[5-6]和归一化关系为:

$$\begin{cases} f_t = N_t^2 [1 + \lambda_t^2 S_{dpt}^2 - 2\lambda_t S_{dpt}] \\ f_e = N_e^2 [1 + \lambda_e^2 S_{dpe}^2 + \lambda_s^2 S_{ds}^2 - 2\lambda_e S_{dpe} - 2\lambda_s S_{ds}] \end{cases} \quad (3)$$

$$\begin{cases} N_t(1 - 2\lambda_t S_{dpt} + \lambda_t^2) = 1 \\ N_e(1 - 2\lambda_e S_{dpe} - 2\lambda_s S_{ds} + \lambda_e^2 + \lambda_s^2) = 1 \end{cases} \quad (4)$$

式中 S_{dpy} 和 S_{dps} 是群重叠积分, 可由杂质-配体距离 R_0 和Slater型SCF函数^[7]计算。对于相同不可约表示 e_g , 有 $\lambda_e/S_{dpe} \approx \lambda_s/S_{ds}$ 。共价因子 $f_\gamma \approx 1/2(B/B_0 + C/C_0)$ 是晶场中 $3d^n$ 离子的Racah参量(B, C)和自由离子值(B_0, C_0)之比。利用该体系的光谱参量 B, C, D_q 以及正交场参量 D_s, D_t, D_ξ 和 D_η (由于正交参量难以用实验测出, 通常可由局部结构参数得到)可计算出各向异性 g 因子 g_x, g_y, g_z 的数值。

下面用上述公式来处理CaTiO₃中正交Co²⁺中心的 g_i 因子。钙钛型结构的ABO₃化合物在材料学和地幔地质学等学科中具有重要意义, CaTiO₃作为地幔物质MgSiO₃研究的最佳替代材料得到了广泛的研究; 另外, CaTiO₃还广泛用于电子陶瓷材料, 并且是处理核废料的一种材料。CaTiO₃在常温常压下属于正交Pbnm结构, 随着温度的升高, 结构发生相应的相变。Co²⁺离子在正交的CaTiO₃晶体中的各向异

性 g 因子多年前已经被测量出来^[2], 但一直未有理论上的解释。CaTiO₃结构参数为^[8]: $R_1 \approx 0.1953 \text{ nm}$, $R_2 \approx 0.1949 \text{ nm}$, $R_3 \approx 0.1961 \text{ nm}$ 。 R_1, R_2, R_3 为沿 a, b, c 晶轴(分别对应于 x, z, y 坐标轴)方向的键长。由于其3个键角都接近90°, 可近似作为正交体系处理。由于CaTiO₃: Co²⁺的光谱未见报道, 可根据Co²⁺离子在类似氧化物中的光谱数据估算得到: $D_q \approx -1180 \text{ cm}^{-1}$, $B \approx 883 \text{ cm}^{-1}$, $C \approx 3458 \text{ cm}^{-1}$ 。对于自由Co²⁺离子^[9]: $B_0 \approx 1115 \text{ cm}^{-1}$, $C_0 \approx 4366 \text{ cm}^{-1}$, $\xi_d^0 \approx 533 \text{ cm}^{-1}$ 。对自由O²⁻离子, $\xi_p^0 \approx 151 \text{ cm}^{-1}$ 。利用平均Ti-O间距[约为 $(R_1 + R_2 + R_3)/3 = 0.1954 \text{ nm}$]和Slater型自洽场波函, 可得群重叠积分 $S_{dpt} \approx 0.0173$, $S_{dpe} \approx 0.0524$, $S_{ds} \approx 0.0420$, $A \approx 1.2723$, 由此可得到 f_γ 的值。由式(2)可得 $\xi \approx 486 \text{ cm}^{-1}$, $\xi' \approx 475 \text{ cm}^{-1}$, $k \approx 0.9533 \text{ cm}^{-1}$, $k' \approx 0.8137 \text{ cm}^{-1}$ 。

根据Newman的晶场参量的重叠模型, 体系的正交晶场参量可表示为^[10]:

$$\begin{aligned} D_s &\approx -\frac{2}{7} \bar{A}_2(R_0) \left[\left(\frac{R_0}{R_1} \right)^{t_2} + \left(\frac{R_0}{R_2} \right)^{t_2} - 2 \left(\frac{R_0}{R_3} \right)^{t_2} \right] \\ D_\xi &\approx -\frac{2}{7} \bar{A}_2(R_0) \left[\left(\frac{R_0}{R_1} \right)^{t_2} - \left(\frac{R_0}{R_2} \right)^{t_2} \right] \\ D_t &\approx \frac{8}{21} \bar{A}_4(R_0) \left[\left(-\frac{R_0}{R_1} \right)^{t_4} - \left(\frac{R_0}{R_2} \right)^{t_4} + 2 \left(\frac{R_0}{R_3} \right)^{t_4} \right] \\ D_\eta &\approx -\frac{10}{21} \bar{A}_4(R_0) \left[\left(\frac{R_0}{R_1} \right)^{t_4} - \left(\frac{R_0}{R_2} \right)^{t_4} \right] \end{aligned} \quad (5)$$

式中 指数率系数 $t_2 \approx 3$, $t_4 \approx 5$ ^[7]; $\bar{A}_2(R_0)$ 和 $\bar{A}_4(R_0)$ 为与参考距离 R_0 (取为上述的平均Ti-O间距)有关的内禀参量。对于 $3d^n$ 八面体晶体, $\bar{A}_4(R_0) \approx 3/4 D_q$ ^[7]; 而晶体中 $3d^n$ 离子 $\bar{A}_2(R_0)/\bar{A}_4(R_0)$ 多取9~12^[11-12], 对CaTiO₃:Co²⁺晶体, 取 $\bar{A}_2(R_0) \approx 11 \bar{A}_4(R_0)$ 。将上述结构参数代入式(1), 所得到的 g 因子理论值列于表1。从表1可以看出, 理论与实验符合不太好, 说明基于母体结构数据的正交晶场参量和 g 因子不很合理, 特别是由此得到的 g 因子在 x 和 y 方向上的各向异性 $\delta g (=g_x - g_y)$ 几乎为零, 说明键长 R_1 和 R_3 可能出现较大的差异并对正交畸变产生明显贡献。实际上, 由于杂质Co²⁺与母体Ti⁴⁺离子在电荷和半径上存在的差异, 会导致局部的键长改变。考虑到上述因素, 可令新的键长 $R'_1 = R_1(1 + \Delta R)$, $R'_2 = R_2(1 - \Delta R)$, $R'_3 = R_3$ 。

ΔR 为 x 和 y 方向的正交畸变参量,可作为调节参量。将这些参数代入以上公式,并拟合g因子计算值与实验值符合,得到 $\Delta R \approx 5.6\%$ 。对应的g因子结果也列于表1中。

表1 CaTiO_3 晶体中 Co^{2+} 杂质中心的各向异性g因子

	g_x	g_y	g_z
Cal. ^a	3.112	3.112	4.957
Cal. ^b	1.999	4.170	6.587
Expt[2]	1.753	3.240	6.590

在表1中, a表示基于母体 Ti^{4+} 位置结构参数的计算结果; b表示基于局部正交畸变参量 $\Delta R \approx 5.6\%$ 的计算结果。

2 讨论

从表1可以看出, 由于考虑了杂质 Co^{2+} 与母体 Ti^{4+} 电荷及大小差异引起的两个方向键长的相对变化 $\Delta R \approx 5.6\%$, 本文工作所得到的 CaTiO_3 中正交 Co^{2+} 中心的各向异性g因子与实验较接近, 并优于基于母体结构参数的结果。说明本文采用的计算公式和相关参量是合理的。此外, 正交畸变 $\Delta R \approx 5.6\%$ 所带来的键长变化尽管只有0.01 nm左右, 但是对g因子(特别是 g_x 和 g_y)却有明显的影响。从式(5)不难发现, 较小的键长变化将导致斜方场参量 D_ξ 和 D_η 显著增大, 从而对g因子产生不能忽略的贡献。另一方面, 计算结果和实验结果仍存在一定的误差, 如 g_x 和 g_y 较实验值偏大。这主要是由于计算中所采用的g因子微扰公式仅考虑了最低的 $J=1/2$ 态内的组态相互作用, 而未计入 $J=3/2$ 和 $J=5/2$ 激发态的贡献, 这将会导致一定的误差, 该问题尚有待进一步的研究。

3 结论

采用基于离子簇模型的正交对称中 $3d^7$ 离子g因子微扰公式对 CaTiO_3 中 Co^{2+} 的各向异性g因子进行了理论分析, 研究发现, 由于杂质 Co^{2+} 与母体 Ti^{4+}

的电荷和大小存在差异, 将引起两个方向上的键长发生5.6%的相对改变, 并导致明显的正交畸变。

参 考 文 献

- [1] DANCE J M, BOIREAU A, LIRZIN A, et al. Site occupancy of divalent cobalt in fluorides: a powder ESR study[J]. Solid State Communications, 1994, 91(6): 475-479.
- [2] BOLDÚ O J L, BOATNER L A, ABRAHAM M M. Electron paramagnetic resonance investigations of divalent cobalt in single crystals of perovskite(CaTiO_3)[J]. J Chem Phys, 1989, 91(8): 5117-5118.
- [3] OSAKI K, URYU N. Anisotropic g-factors of Co^{2+} ion in complex salts[J]. J Phys Soc, 1976, 40(6): 1575-1583.
- [4] ABRAGAM A, PRYCE M H I. The theory of paramagnetic resonance in hydrated cobalt salts[J]. Proc Roy Soc A, 1951, 206: 173-191.
- [5] WU S Y, DONG H N. EPR investigation of the structure of a rhombic Co^{2+} center in an NaF crystal[J]. Z Naturforsch, 2003, 58a: 285-288.
- [6] DU M L. Theoretical investigation of the g factor in $RX:V^{2+}$ ($R=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$; $X=\text{Cl}, \text{Br}$)[J]. Phys Rev B, 1997, 46(9): 5274-5279.
- [7] CLEMENTI E L, RAIMONDI D L, REINHARDT W P. Atomic screen constants from SCF functions. II. Atoms with 37 to 86 elements[J]. J Chem Phys, 1967, 47(4): 1300-1307.
- [8] MITCHELL R H, LIFEROVICH R P. A structure study of the perovskite series $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ta}_x\text{O}_3$ [J]. Solid State Chemistry, 2004, 177: 4420-4427.
- [9] GLADNEY H M. HFS of F^{19} in the electron paramagnetic resonance of $\text{MgF}_2: \text{Co}^{2+}$ [J]. Phys Rev, 1966, 143: 198-209.
- [10] NEWMAN D J, NG B. The superposition model of crystal fields[J]. Prog Phys, 1989, 52(3): 699-763.
- [11] Y U W L, ZHANG X M, YANG L X, et al. Spectroscopic properties of Cr^{3+} ions at the defect sites in cubic fluoropervoskite crystals[J]. Phys Rev B, 1994, 50(10): 6756-6764.
- [12] EDGAR A. Electron paramagnetic resonance studies of divalent cobalt ions in some chloride salts[J]. J Phys C, 1976, 9(22): 4304-4313.

编辑 黄 莘