

Ca(OD)₂:Cu²⁺局部结构及自旋哈密顿参量研究

李超英¹, 杨建荣^{1,2}

(1. 上饶师范学院物理与电子信息学院 江西 上饶 334000; 2. 上海交通大学物理系 上海 闵行区 200240)

【摘要】利用离子簇模型,建立了3d⁹离子在四角对称下的高阶微扰公式,并计算了Ca(OD)₂:Cu²⁺的自旋哈密顿参量g因子g_{||}、g_⊥和超精细结构常数A_{||}、A_⊥。在所得的微扰公式中,杂质中心四角畸变对g因子的贡献用四角晶场参量D_s和D_t表示。由于晶体中顺磁杂质中心的自旋哈密顿参量与其缺陷结构密切相关,计算获得了Cu²⁺杂质中心缺陷结构信息,即由于Jahn-Teller效应配体氧八面体沿着四次轴方向的伸长约0.008 3 nm。计算结果表明理论与实验符合较好。

关键词 Ca(OD)₂; 晶体场; Cu²⁺离子; 电子顺磁共振

中图分类号 O737

文献标识码 A

doi:10.3969/j.issn.1001-0548.2012.03.016

Theoretical Explanation of the Local Structures and Spin Hamiltonian Parameters in Ca(OD)₂ of the Tetragonal Cu²⁺ Center

LI Chao-ying¹ and YANG Jian-rong^{1,2}

(1. College of Physics and Electronic Information, Shangrao Normal College Shangrao Jiangxi 334000;

2. Department of Physics, Shanghai Jiaotong University Minhang Shanghai 200240)

Abstract Based on the cluster approach, the high-order perturbation formulas for a 3d⁹ ion in tetragonal octahedral are established and applied to the studies of the spin Hamiltonian parameters of the g facts g_{||} and g_⊥ and the hyperfine structure constants A_{||} and A_⊥. In these formulas, the contributions to the g factors from the tetragonal distortion are characterized by the tetragonal field parameters D_s and D_t. Since the spin Hamiltonian parameters are sensitive to the local structure of a paramagnetic impurity center, the defect structure of Cu²⁺ center in Ca(OD)₂ crystal is estimated, the oxygen octahedron is found to undergo the local elongation ΔZ (0.008 3 nm) along the C₄ axis. Based on the above local structure, the calculated results show good agreement with the experimental data, and the defect structure of Cu²⁺ center in Ca(OD)₂ crystal.

Key words Ca(OD)₂; crystal field theory; Cu²⁺ ion; electron paramagnetic resonance

Ca(OD)₂的空间结构为(P₃(D_{3d}³)), 6个OD⁻配体离子垂直于C₃轴,形成相邻两层,Ca²⁺处于六配位三角八面体的中心,其中心-配体离子平均键长R₀≈0.237 nm^[1]。由于其独特的结构与振动以及光谱性质长期以来受到研究者的普遍关注^[2-3],也可用于改善水解糖浆的毒性^[4]。材料的性能强烈依赖于掺杂离子的局部结构环境,因而对杂质离子的局部结构进行探索,在理论研究和实际应用方面均具有重要的价值。鉴于顺磁离子(如过渡金属和稀土离子)的电子顺磁共振(electron paramagnetic resonance, EPR)谱及其自旋哈密顿参量对杂质所处环境非常敏感,人们常常通过分析顺磁中心的自旋哈密顿参量(如各向异性g因子和超精细结构常数)研究掺杂晶体的有关缺陷结构^[5]。在这些过渡离子中,二价Cu²⁺离子由于只有单个3d空穴,在理想八面体中只形成一个基态

和一个激发态,能级结构比较简单,因此是一种典型的掺杂离子。如研究人员测量了Ca(OD)₂中Cu²⁺(II)中心的自旋哈密顿参量,即g因子(g_{||}、g_⊥)和超精细结构常数(A_{||}、A_⊥)的实验数据^[6]。但是,到目前为止,还没有对这些实验结果进行理论解释的有关报道。在计算Cu²⁺杂质中心EPR谱的研究方面,文献[6]采用简单的二阶微扰公式,并且较粗糙的用电荷模型估计晶场参量,引入较多的调节参量,因而理论与实验符合不太好。本文采用基于晶体场模型建立3d⁹(Cu²⁺)离子在四角对称下的g因子与A因子的高阶微扰公式,其中四角场参量D_s和D_t与体系的局部畸变(四角伸长)有关,并由重叠模型确定。

1 理论与计算

当杂质Cu²⁺进入Ca(OH)₂晶体时,它将占据母体

阳离子 Ca^{2+} 的位置。母体 $\text{Ca}^{2+}\text{-OH}^-$ 的键长 $R_0 \approx 0.237 \text{ nm}^{[1]}$ 。由于 $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$ 是Jahn-Teller离子,在立方场下具有二重轨道简并的 2E_g 基态,因而会产生Jahn-Teller效应,即轴线上的 $\text{Cu}^{2+}\text{-OH}^-$ 键长将沿着某个四次轴方向伸长一段距离 $2\Delta Z$,同时平面上的 $\text{Cu}^{2+}\text{-OH}^-$ 键长将会收缩 ΔZ 。这样,局部对称从原来母体 Ca^{2+} 位置的三角对称变为杂质 Cu^{2+} 中心 $[\text{Cu}(\text{OD})_6]^{4-}$ 的四角对称。对于四角伸长八面体中的 $3d^9(\text{Cu}^{2+})$ 离子,处于低能级的轨道双重态 2E_g 将分裂成两个轨道单重态 ${}^2B_{1g}(|x^2-y^2\rangle)$ 和 ${}^2A_{1g}(|z^2\rangle)$,此时新的基态为 ${}^2B_{1g}(|x^2-y^2\rangle)$,而处于高能态的轨道三重态 ${}^2T_{2g}$ 将分裂成1个轨道单重态 ${}^2B_{2g}(|xy\rangle)$ 和1个轨道双重态 ${}^2E_g(|xy\rangle, |yz\rangle)^{[5,7]}$ 。利用微扰方法,可以得到四角伸长八面体中 $3d^9$ 离子自旋哈密顿参量的高阶微扰公式为 $^{[7]}$:

$$g_{\parallel} = g_s + 8k\zeta_d/E_1 + k\zeta_d^2/E_2^2 + 4k\zeta_d^2/E_1E_2 - g_s\zeta_d^2(1/E_1^2 - 1/(2E_2^2) + k\zeta_d^3(4/E_1 - 1/E_2)/E_2^2 - 2k\zeta_d^3(2/E_1E_2 - 1/E_2^2)/E_1 + g_s\zeta_d^3(1/E_2E_2^2 - 1/2E_2^3))$$

$$g_{\perp} = g_s + 2k\zeta_d/E_2 - 4k\zeta_d^2/E_1E_2 + k\zeta_d^2(2/E_1 - 1/E_2)/E_2 + 2g_s\zeta_d^2/E_1^2 + k\zeta_d^3(2/E_1 - 1/E_2)(1/E_2 + 2/E_1)/2E_2 - k\zeta_d^3(1/E_1^2 - 1/E_1E_2 + 1/E_2^2)/2E_2$$

$$A_{\parallel} = P(-\kappa - 4N/7 + (g_{\parallel} - 2.0023) + 3(g_{\perp} - 2.0023)/7)$$

$$A_{\perp} = P(-\kappa + 2N/7 - (g_{\perp} - 2.0023)/7)$$

式中, $g_s=2.0023$ 为自由电子的 g 因子值; N 为表征体系共价性的共价因子; $k \approx N$ 为轨道缩小因子; $\zeta_d = N \xi_d^0$ 为晶体中 Cu^{2+} 离子的旋轨耦合系数 $^{[5,7]}$,对应的自由离子值 $\xi_d^0 = 829 \text{ cm}^{-1}$ $^{[8]}$; κ 为芯区极化常数,反映了磁性核自旋与电子自旋作用的各向同性贡献; $P=360 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ 为 Cu^{2+} 离子的偶极超精细结构参量;能级 E_1 、 E_2 为基态 ${}^2B_{1g}$ 到激发态 ${}^2B_{2g}$ 、 2E_g 的能级差,即 $E_1 = 10D_q$, $E_2 = 10D_q - 3D_s + 5D_i$,其中 D_q 为立方场参量, D_s 、 D_i 为四角场参量。根据重叠模型并联系杂质中心的局部结构,四角场参量为 $^{[5,9]}$:

$$D_s = (4/7)A_2(R_0)[(R_0/R_p)^{t_2} - (R_0/R_c)^{t_2}]$$

$$D_i = -(16/21)A_4(R_0)[(R_0/R_p)^{t_4} - (R_0/R_c)^{t_4}]$$

式中,指数律系数 $t_2 \approx 3$ 、 $t_4 \approx 5$ $^{[9]}$; $A_2(R_0)$ 和 $A_4(R_0)$ 为参考距离 R_0 对应的本征参量。对晶体中的 $3d^9$ 离子, $A_4(R_0) \approx 3D_q/4$ $^{[5,9]}$;比率 $A_2(R_0)/A_4(R_0)$ 一般处于9~12之间,本文取 $A_2(R_0) \approx 12A_4(R_0)$ 。 $R_p = R_0 + 2\Delta Z$ 和 $R_c = R_0 - \Delta Z$ 分别表示平行和垂直于四次轴方向的杂质-配体距离。对于 $\text{Ca}(\text{OD})_2:\text{Cu}^{2+}$,目前尚无其光谱数据的报道。根据有关对类似 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6$ 基团光谱的研究, D_q 一般在 $1000 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 附近 $^{[10]}$,本文取 $D_q \approx 1100 \text{ cm}^{-1}$ 。另外,芯区极化常数 κ 可以由 Cu^{2+} 在其他类似化合物

中的数值估计。罗息盐中 Cu^{2+} 的 κ 近似为 $0.26 \sim 0.33$ $^{[11]}$,所以取 $\kappa \approx 0.32$ 。这样,在自旋哈密顿参量公式中,仅有局部结构参数 ΔZ 以及轨道缩小因子 k 未知。通过拟合自旋哈密顿参量理论值与实验相符,可得 $\Delta Z \approx 0.0083 \text{ nm}$, $k \approx 0.81$,据此计算出的自旋哈密顿参量如表1所示。表中 A_{\perp} 取实验值, $A_x = (13.07)$ 和 $A_y = (26.15)$ 的平均值。

表1 $\text{Ca}(\text{OD})_2$ 中 Cu^{2+} 中心II的各向异性 g 因子和超精细结构常数

Ca(OD) ₂ :Cu ²⁺	10 ⁻⁴ cm ⁻¹			
	g_{\parallel}	G_{\perp}	A_z	$A_{\perp} = (A_x + A_y)/2$
理论值	2.396	2.075	-132.5	-16.5
实验值 ^[6]	2.396 ± 0.003	2.074	132.59	19.61

2 讨论

从表1可以看出,计算得到的自旋哈密顿参量 g_{\parallel} 、 g_{\perp} 、 A_{\parallel} 和 A_{\perp} 与实验值符合很好。由此可见,本文所采用的 $3d^9(\text{Cu}^{2+})$ 离子在四角对称中的 g 因子与 A 因子公式和相关参量是合适的。

1) 由于 Cu^{2+} 离子基团的Jahn-Teller效应,局部对称性从母体的三角(C_{3v})对称转变为四角(D_{4h})对称。在掺杂 Cu^{2+} 的其他母体为 C_{3v} 对称的晶体中也发现有类似的变化,如在 CsCdCl_3 $^{[12]}$ 和 $\text{ZnMF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M=\text{Si}, \text{Ti}, \text{Zr}$) $^{[5]}$ 以及 $\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $^{[13]}$ 中的 Cu^{2+} 中心,局部对称性都从母体时的 C_{3v} 变为杂质中心的 D_{4h} 。本文所得的相对伸长 ΔZ 为正,且伸长量 $2\Delta Z$ (约 0.016 nm)与 $\text{ZnMF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M=\text{Si}, \text{Ti}, \text{Zr}$)中杂质 Cu^{2+} 中心的伸长量(约 0.011 nm)较靠近,所得的较大伸长量可能与键长 R_0 较大有关。

2) 在超精细结构常数的计算中,芯区极化常数 κ 来自经验值,会引起一定的误差。计算所得的超精细结构常数 A_{\parallel} 和 A_{\perp} 的绝对值接近实验值,但符号相反。实际上超精细结构常数的符号很难测定,所以许多实验实际上给出的是绝对值。本文认为 A_{\parallel} 和 A_{\perp} 应为负值。另外,计算中未能区分 A_x 和 A_y 的各向异性,该问题有待于今后工作进一步的改进。尽管如此,计算所得的 A_{\perp} 与 A_x 和 A_y 实验值的平均较符合。

3) 在上述计算中,来自配体的旋轨耦合作用以及 p 和 s 轨道的贡献被忽略了。这主要是考虑到中心离子的旋轨耦合系数($\zeta_d^0 \approx 829 \text{ cm}^{-1}$ $^{[8]}$)比配体($\zeta_p^0 \approx 151 \text{ cm}^{-1}$ $^{[7]}$)大得多,因而上述贡献可以忽略。由于二价铜离子在氧化物中的共价性并不明显,这种近似应当是合理的,并被很多工作者所采用 $^{[7,12-13]}$ 。

3 结束语

从本文的计算可以看出, 利用基于晶体场模型的自旋哈密顿参量高阶微扰公式, $\text{Ca}(\text{OD})_2$ 晶体中 Cu^{2+} 中心II的各向异性 g 因子和超精细结构常数可得到合理的解释, 并发现配体八面体由于Jahn-Teller效应沿四次轴方向伸长约0.008 3 nm。显然, 本文所采用的方法对研究其他类似的四角伸长八面体中 $3d^9$ 离子的自旋哈密顿参量也同样适用。

参 考 文 献

- [1] PETCH H E. The hydrogen positions in portlandite, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, as indicated by the electron distribution[J]. Acta Cryst, 1961, 14(9): 950-957.
- [2] BARANEK P H, LICHANOT A, ORLANDO R, et al. Structural and vibrational properties of solid $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — performances of various Hamiltonians[J]. Chemical Physics Letters, 2001, 340(3-4): 362-369.
- [3] SYONO Y, MANGHNANI M H. High-pressure research: application to earth and planetary sciences[M]. New York, USA: Terra Scientific Publishing Cnmpany American Geophysical Union, 2005.
- [4] ALFREDO M, MARIA E R, SEAN W Y, et al. Effects of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ treatments (overliming) on the composition and toxicity of bagasse hemicellulose hydrolysates[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2000, 69(5): 526-536.
- [5] YANG W Q, HE L, LIU H G, et al. Studies of the tetragonal distortion due to Jahn-Teller effect for the Cu^{2+} centres in trigonal $\text{ZnMF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M=\text{Si}, \text{Ti}, \text{Zr}$) crystals from the calculations of spin-Hamiltonian parameters[J]. Phys Status Solidi B, 2009, 246(8): 1915-1918.
- [6] HOLUJ F, WILSON R G. Trigonal Jahn-Teller effect in the electron-spin resonance Cu^{2+} in $\text{Ca}(\text{OD})_2$ [J]. Physical Review B, 1973, 7(9): 4065-4072.
- [7] WEI W H, WU S Y, DONG H N. Investigations of the defect structure for Cu^{2+} in SrLaAlO_4 [J]. Zeitschrift Für Naturforschung A, 2005, 60(7): 541-544.
- [8] FENG W L, HE L, YANG W Q, et al. Spin-hamiltonian parameters and tetragonal distortion due to the Jahn-Teller effect for Cu^{2+} centres in trigonal $\text{Zn}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ crystal[J]. Molecular Physics, 2009, 107(21): 2293-2297.
- [9] ZHANG H M, WU S Y, LU G D. Studies on the defect structures for two Rh^{2+} centers in LiD [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 464(1-2): 18-22.
- [10] HITCHMAN M A, WAITE T D. Electronic spectrum of the $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ [J]. Ion Inorg Chem, 1976, 15(9): 2150-2155.
- [11] ABRAGAM A, PRYCE M H I. The theory of the nuclear hyperfine structure of paramagnetic resonance spectra in the copper tutton salts[J]. Proc Roy Soc, 1951, A206(1085): 164-172.
- [12] MEI Y, ZHENG W C. Investigations of the spin-Hamiltonian parameters and the tetragonal distortion due to Jahn-Teller effect for Cu^{2+} in trigonal CsCdCl_3 and CsMgCl_3 crystals[J]. Physica B: Condensed Matter, 2009, 404(8-11): 1446-1449.
- [13] FENG W L, YANG W Q, ZHENG W C, et al. Investigations of the spin-Hamiltonian parameters and tetragonal distortion due to the Jahn-Teller effect for $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ clusters in $\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Cu}^{2+}$ crystal[J]. Physica B: Condensed Matter, 2010, 405(8): 2018-2020.

编辑 黄 莘