

· 物理电子学 ·

DHMS中掺杂Cu²⁺电子顺磁共振参量及局部结构

李超英¹, 付金仙¹, 董明², 黄瑛¹, 毛杰健¹

(1. 上饶师范学院物理与电子信息学院 江西 上饶 334000; 2. 上饶师范学院图书馆 江西 上饶 334000)

【摘要】基于晶体场模型,利用3d⁹离子斜方(C_{4v})伸长八面体对称EPR参量的高阶微扰公式,计算了(NH₄)₂Mg(SO₄)₂·6H₂O:Cu²⁺的g因子g_{ii}和超精细结构常数A_{ii}。公式中晶场参量由重叠模型确定,计算中考虑了d轨道基态波函数的混合。研究表明,晶体(NH₄)₂Mg(SO₄)₂·6H₂O中络离子[Cu(H₂O)₆]²⁺的Cu²⁺-H₂O键长R_x约为0.187 2 nm, R_y约为0.203 3 nm, R_z约为0.229 2 nm;中心金属离子基态波函数混合系数α和β分别为0.995和0.099 9。所得EPR参量理论计算与实验符合很好,并对上述结果进行了讨论。

关键词 晶体场理论; Cu²⁺离子; 缺陷结构; 晶体DHMS; 电子顺磁共振
中图分类号 O737 **文献标志码** A **doi**:10.3969/j.issn.1001-0548.2016.02.008

Theoretical Investigation of the Electron Paramagnetic Resonance Parameters and Local Structures for DHMS: Cu²⁺

LI Chao-ying¹, FU Jin-xian¹, DONG Ming², HUANG Ying¹, and MAO Jie-jian¹

(1.School of Physics and Electronic Information, Shangrao Normal University Shangrao Jiangxi 334000;
2. Library of Shangrao Normal University Shangrao Jiangxi 334000)

Abstract Based on the crystal field theory, the anisotropic g factors g_{ii} and the hyperfine structure constants A_{ii} for (NH₄)₂Mg(SO₄)₂·6H₂O:Cu²⁺ are theoretically investigated by using the high-order perturbation formulas of these electron paramagnetic resonance (EPR) parameters for a 3d⁹ ion in rhombically (C_{4v}) elongated octahedra. In the calculated formulas, the crystal field parameters are set up from the superposition model and the admixture of d-orbitals in the ground state wave function is taken into account. According to the calculations, the local structure values [Cu(H₂O)₆]²⁺ clustering in (NH₄)₂Mg(SO₄)₂·6H₂O crystal are: R_x ≈ 0.1872 nm, R_y ≈ 0.2033 nm, R_z ≈ 0.2292 nm; and the mixing coefficients of the ground state wave function parameters α and β are 0.995 and 0.0999, respectively. The calculated results show good agreement with the experimental data, and the reasonableness of these results is discussed.

Key words crystal field theory; Cu²⁺ ion; defect structure; DHMS crystal; electron paramagnetic resonance

晶体(NH₄)₂Mg(SO₄)₂·6H₂O (DHMS)的空间结构为P_{21/a}, 每个晶胞中有2个二价Mg²⁺离子(即Z=2), 晶格常数a = 0.931 6 nm, b = 1.258 0 nm, c = 0.620 2 nm, β = 107.09°^[1]。晶体DHMS中金属Mg²⁺离子周围有6个最邻近H₂O分子, 形成的[Mg(H₂O)₆]²⁺基团属于斜方压缩八面体(C_{4v})点群对称结构^[1-3]。研究成果均表明, 当掺杂离子进入基质晶体后, 掺杂离子与其所替换的母体离子所处的局域结构往往不同。掺杂离子的电子顺磁共振(electron paramagnetic resonance, EPR)谱对周围环境极为敏感。因此, 对顺

磁中心的EPR参量的研究可以用来确定掺杂过渡金属离子在晶体中所处的局部结构^[4]。目前, 对晶体DHMS中掺杂过渡金属离子的EPR实验及其局域结构的理论研究均有报道^[5-6]。文献[7]报道了DHMS:Cu²⁺的EPR参量的实验数据(g因子g_{ii}和精细结构常数A_{ii}, i = x, y, z), 并采用简单二阶微扰公式计算DHMS:Cu²⁺的EPR参量, 计算中未能将杂质中心的局域结构与晶场参量相互联系, 因此未能获得杂质中心结构信息。材料的光学、磁学性能与掺杂离子在晶体中所处的局域结构密切相关, 所以研究材料

收稿日期: 2014-07-24; 修回日期: 2014-12-19

基金项目: 国家自然科学基金(11365017, 11465015); 江西省教育厅项目(GJJ 151058)

作者简介: 李超英(1958-), 女, 教授, 主要从事光电信息材料方面的研究。

中掺杂离子周围的局域结构,对理解过渡金属离子与基质晶体的相互作用以及认识材料的微观机理都非常有意义。因此,对DHMS: Cu²⁺的EPR参量作进一步的合理解释并获得杂质中心的局域结构是必要的。本文采用斜方伸长八面体(C_{4v})对称下Cu²⁺离子的EPR参量高阶(三阶)微扰公式计算DHMS: Cu²⁺的g因子和精细结构常数A因子,公式中涉及的晶场参量由重叠模型并联系晶体中掺杂离子局域结构参量确定,并考虑了基态波函数中能态²A_{1g}(θ)和²A_{1g}(ε)之间的混合对EPR参量的贡献。

1 理论模型与计算公式

当Cu²⁺掺入晶体DHMS后,它将占据母体Mg²⁺离子位置,形成[Cu(H₂O)₆]²⁺基团并保留母体的斜方(C_{4v})对称。由文献[7]的EPR实验结果给出的g_{zz} > g_{xx}, g_{yy} > 2可知,杂质Cu²⁺离子与周围的6个H₂O分子构成[Cu(H₂O)₆]²⁺基团属于斜方伸长八面体(C_{4v})对称,不同于晶体DHMS中母体[Mg(H₂O)₆]²⁺基团的斜方压缩八面体对称。Cu²⁺离子在斜方伸长八面体晶场,能级较低的轨道双重态²E_g将分裂为两个轨道单重态²A_{1g}(θ)和²A_{1g}(ε),能级较高的轨道三重态²T_{2g}将分裂成3个轨道单重态²B_{1g}(ζ)、²B_{2g}(ξ)和²B_{3g}(η)^[8-9]。斜方对称下能态²A_{1g}(θ)和²A_{1g}(ε)具有相同的不可约表示,此时,基态应为²A_{1g}(θ)和²A_{1g}(ε)之间的混合,基态波函数为^[10-11]:

$$\Phi = \alpha \left| d_{x^2-y^2} \right\rangle + \beta \left| d_{3z^2-r^2} \right\rangle \quad (1)$$

态混合系数α和β满足归一化关系^[9]:

$$\alpha^2 + \beta^2 = 1 \quad (2)$$

由微扰理论可得,斜方对称下3d⁹(Cu²⁺)离子的EPR参量(g因子g_{xx}、g_{yy}、g_{zz}和精细结构常数A_{xx}、A_{yy}、A_{zz})的高阶微扰公式分别为^[11]:

$$\begin{aligned} g_{xx} &= g_s + 2k\zeta(\alpha + \sqrt{3}\beta)^2/E_4 - 2ak\zeta^2(\alpha + \sqrt{3}\beta)^2/E_2E_4 + \\ &\quad k\zeta^2(\alpha^2 - 3\beta^2)/E_3E_4 - 2\alpha^2g_s\zeta^2/E_2^2 - \\ &\quad g_s\zeta^2(\alpha - \sqrt{3}\beta)^2/2E_3^2 + 2ak\zeta^2(\alpha - \sqrt{3}\beta)/E_2E_3 \\ g_{yy} &= g_s + 2k\zeta(\alpha - \sqrt{3}\beta)^2/E_3 - 2ak\zeta^2(\alpha - \sqrt{3}\beta)^2/E_2E_3 + \\ &\quad k\zeta^2(\alpha^2 - 3\beta^2)/E_3E_4 - 2\alpha^2g_s\zeta^2/E_2^2 - \\ &\quad g_s\zeta^2(\alpha + \sqrt{3}\beta)^2/2E_4^2 + 2ak\zeta^2(\alpha + \sqrt{3}\beta)/E_2E_4 \\ g_{zz} &= g_s + 8\alpha^2k\zeta/E_2 - 2ak\zeta^2(\alpha - \sqrt{3}\beta)^2/E_2E_3 - \\ &\quad 2ak\zeta^2(\alpha + \sqrt{3}\beta)/E_2E_4 - g_s\zeta^2(\alpha - \sqrt{3}\beta)^2/2E_3^2 - \\ &\quad g_s\zeta^2(\alpha + \sqrt{3}\beta)^2/2E_4^2 - k\zeta^2(\alpha^2 - 3\beta^2)/E_3E_4 \\ A_{xx} &= P_0[-\kappa_c + \kappa_c' + 2N/7 + (g_{xx} - g_s) - 3(g_{xx} - g_s)/14] \\ A_{yy} &= P_0[-\kappa_c - \kappa_c' + 2N/7 + (g_{yy} - g_s) - 3(g_{yy} - g_s)/14] \\ A_{zz} &= P_0[-\kappa_c - 4N/7 + (g_{zz} - g_s) - 3(g_{xx} + g_{yy} - 2g_s)/14] \end{aligned} \quad (3)$$

式中, g_s ≈ 2.002 3为自由电子对应的g因子值; ζ = Nζ_d⁰为晶体中Cu²⁺离子的旋-轨耦合系数; ζ_d⁰ ≈ 829 cm⁻¹^[12]为自由Cu²⁺离子的旋-轨耦合系数; N为表征体系共价性的共价因子; κ_c为掺杂Cu²⁺离子的各项同性芯区极化常数, κ_c'为来自斜方畸变使中心离子3d-3s(4s)轨道混合引起的各向异性芯区极化常数; P₀ (P₀ ≈ 388 × 10⁻⁴ cm⁻¹^[13])为自由Cu²⁺离子的偶极超精细结构常数。

式(3)中能级差E_i (i = 1~4)可由晶场参量D_q、D_s、D_t、D_ξ和D_η表示为:

$$E_1 \approx 4D_s + 5D_t$$

$$E_2 \approx 10D_q$$

$$E_3 \approx 10D_q + 3D_s - 5D_t - 3D_\xi + 4D_\eta$$

$$E_4 \approx 10D_q + 3D_s - 5D_t + 3D_\xi - 4D_\eta \quad (4)$$

由重叠模型^[14]联系晶体DHMS: Cu²⁺的局域结构,晶场参量D_q、D_s、D_t、D_ξ、D_η可分别表示为:

$$\begin{aligned} D_q &= \frac{2}{3} \bar{A}_4(R_0) \left[\left(\frac{R_0}{R_x} \right)^{t_4} + \left(\frac{R_0}{R_y} \right)^{t_4} \right] \\ D_s &= \frac{2}{7} \bar{A}_2(R_0) \left[\left(\frac{R_0}{R_x} \right)^{t_2} + \left(\frac{R_0}{R_y} \right)^{t_2} - 2 \left(\frac{R_0}{R_z} \right)^{t_2} \right] \\ D_t &= \frac{8}{21} \bar{A}_4(R_0) \left[\left(\frac{R_0}{R_x} \right)^{t_4} + \left(\frac{R_0}{R_y} \right)^{t_4} - 2 \left(\frac{R_0}{R_z} \right)^{t_4} \right] \\ D_\xi &= \frac{2}{7} \bar{A}_2(R_0) \left[\left(\frac{R_0}{R_x} \right)^{t_2} - \left(\frac{R_0}{R_y} \right)^{t_2} \right] \\ D_\eta &= \frac{10}{21} \bar{A}_4(R_0) \left[\left(\frac{R_0}{R_x} \right)^{t_4} - \left(\frac{R_0}{R_y} \right)^{t_4} \right] \end{aligned} \quad (5)$$

式中,指数律系数t₂ ≈ 3, t₄ ≈ 5^[3-4,8]; $\bar{A}_2(R_0)$ 与 $\bar{A}_4(R_0)$ 为对应参考距离R₀的内禀参量, R₀ = \bar{R} = (R_x + R_y + R_z)/3; R_x和R_y表示垂直于C₄轴平面上的Cu-H₂O键长; R_z表示平行于C₄轴的Cu-H₂O键长。研究表明,对3dⁿ离子在许多晶体中处在八面体晶场的情况下,比率 $\bar{A}_2(R_0)/\bar{A}_4(R_0)$ 约为9~12之间^[3,8-9,16],则取 $\bar{A}_2(R_0)/\bar{A}_4(R_0) = 12$ 。这样,杂质中心[Cu(H₂O)₆]²⁺基团的局域结构参数R_x、R_y和R_z就与晶场参量相互关联,即与式(4)中能级E_i及与式(3)中的EPR参量相联系。

根据对类似晶体(NH₄)₂Mg(SO₄)₂·6H₂O中掺杂Cu²⁺离子形成的[Cu(H₂O)₆]²⁺基团的光谱研究,光谱参量 $\bar{A}_4(R_0) \approx 620$ cm⁻¹^[3]。对Cu²⁺离子掺杂情况,其各向同性芯区极化常数κ_c处于0.2~0.5之间^[7-9,17-18],取κ_c ≈ 0.26。由于Cu²⁺离子中心3d-3s(4s)

轨道的混合对超精细结构常数各项异性的贡献, 各向异性芯区极化常数 κ_c' 取为0.04。

拟合EPR参量理论和实验相符, DHMS晶体中Cu²⁺离子中心局域结构参数 R_x 、 R_y 及 R_z 分别为 $R_x \approx 0.1872$ nm, $R_y \approx 0.2033$ nm, $R_z \approx 0.2292$ nm。基态轨道波函数为:

$$\Phi = 0.88[0.995|d_{x^2-y^2}\rangle + 0.0999|d_{3z^2-r^2}\rangle] \quad (6)$$

相应的EPR参量计算结果(Cal.^c)如表1所示。为了便于对比, 忽略基态 $^2A_{1g}(\theta)$ 和 $^2A_{1g}(\varepsilon)$ 之间的混合(即 $\alpha = 1, \beta = 0$)的计算结果(Cal.^b)及利用简单二阶微扰公式所得结果(Cal.^a)也列于表1中。Cal.^a为文献[7]基于点电荷模型的简单微扰公式计算结果; Cal.^b为基于式(3), 但忽略了基态波函数中能态 $^2A_{1g}(\theta)$ 和 $^2A_{1g}(\varepsilon)$ 的混合对EPR参量的贡献(即 $\alpha = 1, \beta = 0$)所得的计算结果; Cal.^c为采用式(3), 并考虑基态波函数中能态 $^2A_{1g}(\theta)$ 和 $^2A_{1g}(\varepsilon)$ 的混合对EPR参量的贡献所得结果。

表1 (NH₄)₂Mg(SO₄)₂·6H₂O: Cu²⁺的g因子和超精细结构常数理论和实验值

Cu ²⁺	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}
Cal. ^a	2.075	2.091	2.404	17.6	24.4	-125.4
Cal. ^b	2.063	2.076	2.442	30.7	3.5	-114.3
Cal. ^c	2.089	2.111	2.437	38.7	14.2	-110.9
文献[7]	2.089	2.112	2.437	38	14	110(±2)

2 分析与讨论

由表1可知, 计算所得EPR参量g因子和精细结构常数A因子理论值与实验值符合很好, 其结果相比文献[7]也有很大的改进。因此, 本文采用的斜方对称下Cu²⁺离子EPR参量计算式(1), 及通过拟合EPR参量所得到的相关结构参数是合理的。

1) 在八面体晶场作用下, 随着杂质中心对称度降低, 基态之间的混合和配体离子的旋-轨耦合作用都能影响最后的计算结果。从表1可以发现, 采用式(3)并考虑基态波函数中能态 $^2A_{1g}(\theta)$ 和 $^2A_{1g}(\varepsilon)$ 的混合对EPR参量的贡献所得结果(Cal.^c), 相比忽略基态波函数中能态 $^2A_{1g}(\theta)$ 和 $^2A_{1g}(\varepsilon)$ 的混合计算(Cal.^b)及前人采用简单的二阶微扰公式所得结果(Cal.^a), 与实验值符合更好, 而且, 通过拟合EPR参量所得能态混合系数 α 与文献[10]通过分析晶体C₆H₇KO₇:Cu²⁺的EPR参量所得混合系数 $\alpha \approx 0.995$ 一致, 进一步说明本文所得基态波函数是合理的。此外, 由于中心Cu²⁺离子的旋轨耦合系数($\zeta_d^0 \approx 829$ cm⁻¹[12])比配体O²⁻离子($\zeta_p^0 \approx 151$ cm⁻¹[8])大很多, 因此, 以上计算忽略了来

自配体旋-轨耦合作用的贡献。由于[Cu(H₂O)₆]²⁺基团的共价性很弱, 这种近似算法是可靠的, 并被很多研究者采用[4,9,11,18]。

2) 过渡金属离子掺杂局域结构往往很难被实验测定, 本文通过分析晶体DHMS: Cu²⁺的EPR参量的方法, 获得中杂质Cu²⁺离子周围配体的Cu²⁺-H₂O键长分别为 $R_x \approx 0.1872$ nm, $R_y \approx 0.2033$ nm, $R_z \approx 0.2292$ nm, 这与纯晶体(NH₄)₂Cu(SO₄)₂·6H₂O中通过X衍射实验获得的Cu²⁺-H₂O键长(即 $R_x \approx 0.1966$ nm, $R_y \approx 0.2072$ nm, $R_z \approx 0.2230$ nm^[3])非常接近, 说明了本文所得晶体DHMS中[Cu(H₂O)₆]²⁺基团的局域结构是可靠的。

3) 各向同性芯区极化常数 κ_c , 由 $\kappa_c \approx -2\chi/(3\langle r^{-3} \rangle)$ [19], 对Cu²⁺离子、中心金属离子未配对电子自旋密度 $\chi \approx -3.4$ a.u.^[13], 3d轨道径向波函数负3次方的期望值 $\langle r^{-3} \rangle \approx 8.252$ a.u.^[20], 可得 $\kappa_c \approx 0.27$, 与本文采用的 $\kappa_c \approx 0.26$ 非常接近, 说明了本文的计算是合理可靠的。此外, 从表1可知, 计算得到的超精细结构常数A因子绝对值与实验测量值吻合, 但 A_{zz} 符号为负。研究表明, 超精细结构常数的符号难以被测定, 尽管文献中将其实验值表示为正, 包括文献[7]中给出的A因子数值, 实际上应该是绝对值。而且, 通过计算, 本文获得的A因子 A_{zz} 与文献[7]的所得结果一致, 这也说明了本文的计算结果在数值上是合理的。

参 考 文 献

- [1] MASLEN E N, RIDOUT S C, WATSON K J, et al. The structures of tutton's salts. I. diammonium hexaaquamagnesium-(II) sulfate[J]. Acta Cryst C, 1988, 44(3): 409-412.
- [2] PETRASHEN V E, YABLOKOV Y V, DAVIDOVICH R L. The lattice structure parameters and configuration of Cu²⁺ Jahn-Teller centres in tutton salt crystals[J]. Phys Status Solidi (B), 1980, 101(1): 117-125.
- [3] ZHENG W C, ZHANG D T, SU P, et al. Studies of the optical band positions and EPR g factors for Cu(H₂O)₆²⁺ centers in tutton salt crystals[J]. Spectrochim Acta A, 2011, 81(1): 548-551.
- [4] 张华明, 易江林, 肖文波. 晶体 zinc 1-malate trihydrate: Cu²⁺的自旋哈密顿参量及局部结构的理论研究[J]. 人工晶体学报, 2014, 43(3): 708-711.
ZHANG Hua-ming, YI Jiang-lin, XIAO Wen-bo. Theoretical investigation of the local structures and spin Hamiltonian parameters for zinc 1-malate trihydrate: Cu²⁺[J]. J Synth Cryst, 2014, 43(3): 708-711.
- [5] WEI Q. Investigations of the optical and EPR spectra for Cr³⁺ ions in diammonium hexaqua magnesium sulphate single crystal [J]. Acta Phys Pol A, 2010, 118(4): 670-672.

- [6] KRIPAL R, PANDEY S D, MISRA M G. EPR, optical absorption and superposition model studies of Fe^{3+} -doped diammonium hexaaqua magnesium sulfate: A case of hyperfine structure[J]. *Appl Magn Reson*, 2013, 44(11): 1295-1310.
- [7] KRIPAL R, MISRA M G. EPR and optical absorption study of Cu^{2+} -doped diammonium hexaaqua magnesium sulphate single crystals[J]. *Appl Magn Reson*, 2013, 44(3): 411-434.
- [8] ZHANG H M, WU S Y, KUANG M Q, et al. Investigation of the EPR parameters and local structures for Cu^{2+} in Bis(L-asparaginato) M(II) catalysts ($M = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mg}$)[J]. *J Phys Chem Solids*, 2012, 73(7): 846-850.
- [9] DONG H N, WU S Y, LI P. Theoretical explanation of EPR parameters for Cu^{2+} ion in TiO_2 crystal[J]. *Phys Status Solidi (B)*, 2004, 241(8): 1935-1938.
- [10] AYGUN Z. Variable temperature EPR studies of Cu^{2+} and VO^{2+} doped potassium dihydrogen citrate ($\text{C}_6\text{H}_7\text{KO}_7$)[J]. *Spectrochim Acta A*, 2013, 104: 130-133.
- [11] HUANG Y P, WANG L J, FENG W L. Theoretical investigation of the local structure of the $\text{KH}_2\text{PO}_4:\text{Cu}^{2+}$ single crystal[J]. *Radiat Eff Defect Solids*, 2009, 164(3): 183-186.
- [12] WU S Y, ZHANG H M, XU P. et al. Studies on the defect structure for Cu^{2+} in CdSe nanocrystals[J]. *Spectrochim Acta A*, 2010, 75(1): 230-234.
- [13] MCGARVEY B R. The isotropic hyperfine interaction[J]. *Phys Chem*, 1967, 71(1): 51-66.
- [14] NEWMAN D J, NG B. The superposition model of crystal fields[J]. *Rep Prog Phys*, 1989, 52(6): 699-763.
- [15] KUANG M Q, WU, S Y, HU X F, et al. Theoretical studies of the defect structures and the spin Hamiltonian parameters for the Pd^+ and Pd^{3+} centers in NH_4Cl [J]. *Comput Theor Chem*, 2013, 1022: 45-49.
- [16] 郭劲轶, 林季资, 付强, 等. 锐钛矿中填隙 V^{4+} 的 EPR 参量的理论研究[J]. *电子科技大学学报*, 2008, 37(4): 556-557.
WU Shao-yi, LIN Ji-zi, FU Qiang, et al. Studies of the EPR parameters of the interstitial V^{4+} in anatase[J]. *Journal of University of Electronic Science and Technology of Chian*, 2008, 37(4): 556-557.
- [17] KUANG M Q, WU S Y, ZHANG H M, et al. Theoretical studies on the local structure and spin Hamiltonian parameters for the orthorhombic Cu^{2+} center in LiNbO_3 [J]. *Optik*, 2012, 123(18), 1601-1604.
- [18] 李超英, 杨建荣. $\text{Ca}(\text{OD})_2:\text{Cu}^{2+}$ 局部结构及自旋哈密顿参量研究[J]. *电子科技大学学报*, 2012, 41(3): 405-407.
LI Chao-yin, YANG Jian-rong. Theoretical explanation of the local structures and spin Hamiltonian parameters in $\text{Ca}(\text{OD})_2$ of the tetragonal Cu^{2+} center[J]. *Journal of University of Electronic Science and Technology of Chian*, 2012, 41(3): 405-407.
- [19] ZHANG H M, WAN X, ZHANG Z M. Theoretical studies of the spin Hamiltonian parameters and local structures for the tetragonal Cu^{2+} and Ni^{3+} centers in Mg_2TiO_4 [J]. *J Alloy Compd*, 2013, 549: 226-230.
- [20] WU S Y, ZHANG H M, XU P. Studies on the defect structure for Cu^{2+} in CdSe nanocrystals[J]. *Spectrochim Acta A*, 2010, 75(1): 230-234.

编辑 黄 莘