

PHZS:Cu²⁺的EPR谱和局域结构研究

张华明

(1. 南昌航空大学光电检测工程技术实验室 南昌 330063; 2. 南昌航空大学教育部无损检测重点实验室 南昌 330063)

【摘要】采用Cu²⁺离子正交对称电子顺磁共振(EPR)参量的高阶微扰公式计算K₂Zn(SO₄)₂·6H₂O:Cu²⁺的EPR参量g因子(g_x, g_y, g_z)和超精细结构常数(A_x, A_y, A_z)。研究表明, K₂Zn(SO₄)₂·6H₂O中[Cu(H₂O)₆]²⁺基团的Cu²⁺-H₂O键长分别为R_x≈0.197 nm, R_y≈0.213 nm, R_z≈0.224 nm; 中心金属离子基态波函数混合系数分别为α≈0.978和β≈0.209。所得EPR参量理论值与实验符合很好。

关键词 Cu²⁺离子; 电子顺磁共振谱; 局域结构; 晶体PHZS

中图分类号 O737 **文献标志码** A **doi**:10.3969/j.issn.1001-0548.2018.05.020

Theoretical Investigation of the EPR Spectra and Local Structures for PHZS:Cu²⁺

ZHANG Hua-ming

(1. Laboratory for Optoelectronics Testing Technology, Nanchang Hangkong University Nanchang 330063;

2. Key Laboratory of Nondestructive Testing, Ministry of Education, Nanchang Hangkong University Nanchang 330063)

Abstract The electron paramagnetic resonance (EPR) parameters for K₂Zn(SO₄)₂·6H₂O:Cu²⁺, i.e. g factors (g_x, g_y, g_z) and hyperfine structure constants (A_x, A_y, A_z), are theoretically investigated by using the high-order perturbation formulas of these parameters for Cu²⁺ in orthorhombically elongated octahedra. Based on the calculation, the Cu²⁺-H₂O bond-lengths of the [Cu(H₂O)₆]²⁺ cluster in K₂Zn(SO₄)₂·6H₂O crystal are found to be R_x≈0.197 nm, R_y≈0.213 nm, R_z≈0.224 nm, and the mixing coefficients of the ground state wave function parameters are α≈0.978 and β≈0.209, respectively. The calculated EPR parameters show a good agreement with the experimental data.

Key words Cu²⁺ ion; electron paramagnetic resonance (EPR) spectra; local structures; PHZS crystal

晶体K₂Zn(SO₄)₂·6H₂O (PHZS)属于单斜晶系,空间群为(P12₁/a₁),每个晶胞含2个Zn原子,晶格常数^[1] a≈0.903 4 nm, b≈1.218 4 nm, c≈0.614 8 nm, δ=104.8°,该晶体由一系列不规则的KO₈多面体和Zn(H₂O)₆八面体通过氢键与SO₄相连接而构成网格状结构。其中Zn²⁺与周围6个H₂O分子构成[Zn(H₂O)₆]²⁺基团,该位置属正交(D₂)点群对称。众所周知,晶体的光学、磁学等性能与掺杂离子的局域结构密切相关,而掺杂离子所处的局域环境往往不同于母体位置^[2-3]。因此,研究晶体中掺杂离子的局域结构对理解掺杂离子影响材料性能的微观机理非常重要。电子顺磁共振(EPR)谱强烈依赖于顺磁离子所处局域环境,并可通过分析作为其实验结果的EPR参量定量地确定掺杂离子周围的局部结构^[4]。文献^[1]报道了PHZS:Cu²⁺的EPR参量(g因子g_x, g_y, g_z和

精细结构常数A_x, A_y, A_z)的实验数据,但是上述EPR参量实验结果以及杂质离子局域结构信息至今尚未得到定量的理论分析。本文基于3d⁹离子EPR参量的高阶微扰公式计算PHZS:Cu²⁺的g因子和精细结构常数A因子,相关的正交晶场参量由重叠模型确定,并考虑了配体轨道和旋轨耦合作用以及基态波函数中两个态²A_{1g}(θ)和²A_{1g}(ε)之间混合对EPR参量的影响。

1 理论模型及计算公式

Cu²⁺掺入PHZS晶体后会替代母体Zn²⁺位置并与周围6个最近邻水分子形成[Cu(H₂O)₆]²⁺基团。根据文献^[1]测得的g因子各向异性g_z>g_x, g_y>2,可以判断杂质[Cu(H₂O)₆]²⁺基团属于正交伸长八面体。在此环境下,Cu²⁺(3d⁹)离子较低的轨道双重态(²E_g)将分

收稿日期:2017-05-17;修回日期:2018-02-14

基金项目:国家自然科学基金(11304145)

作者简介:张华明(1980-),男,博士,副教授,主要从事固体波谱学及材料光学性质方面的研究。

裂成²A_{1g}(θ)和²A_{1g}'(ε)两个轨道单重态, 较高的轨道三重态(²T_{2g})将分裂成²B_{1g}(ζ)、²B_{2g}(ξ)和²B_{3g}(η)三个轨道单重态。由于正交对称下²A_{1g}(θ)和²A_{1g}'(ε)具有相同的不可约表示, 二者将发生混合, 因此基态应为²A_{1g}(θ)和²A_{1g}'(ε)的混合态, 即:

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

式中, N 为共价因子, 表征体系共价性; α 和 β 为态混合系数, 并满足归一化关系:

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

由双旋-轨耦合模型和微扰理论, 可得3d⁹离子在正交对称下EPR参量的高阶微扰公式为^[5]:

$$\begin{aligned} g_x &= g_s + \frac{2k'\zeta'(\alpha + \sqrt{3}\beta)^2}{E_4} - \frac{2\alpha k'\zeta\zeta'(\alpha + \sqrt{3}\beta)}{E_2 E_4} + \\ &\quad \frac{k'\zeta\zeta'(\alpha^2 - 3\beta^2)}{E_2 E_4} - \frac{2\alpha^2 g_s \zeta'^2}{E_2^2} - \\ &\quad \frac{g_s \zeta'^2 (\alpha - \sqrt{3}\beta)^2}{2E_3^2} + \frac{2\alpha k \zeta'^2 (\alpha - \sqrt{3}\beta)}{E_2 E_3} \\ g_y &= g_s + \frac{2k'\zeta'(\alpha - \sqrt{3}\beta)^2}{E_3} - \frac{2\alpha k \zeta\zeta'(\alpha - \sqrt{3}\beta)}{E_2 E_3} + \\ &\quad \frac{k'\zeta\zeta'(\alpha^2 - 3\beta^2)}{E_2 E_3} - \frac{2\alpha^2 g_s \zeta'^2}{E_2^2} - \\ &\quad \frac{g_s \zeta'^2 (\alpha + \sqrt{3}\beta)^2}{2E_4^2} + \frac{2\alpha k \zeta'^2 (\alpha + \sqrt{3}\beta)}{E_2 E_4} \\ g_z &= g_s + \frac{8\alpha^2 k'\zeta'}{E_2} - \frac{2\alpha k'\zeta\zeta'(\alpha - \sqrt{3}\beta)}{E_2 E_3} - \\ &\quad \frac{2\alpha k'\zeta\zeta'(\alpha + \sqrt{3}\beta)}{E_2 E_4} - \frac{g_s \zeta'^2 (\alpha - \sqrt{3}\beta)^2}{2E_3^2} - \\ &\quad \frac{g_s \zeta'^2 (\alpha + \sqrt{3}\beta)^2}{2E_4^2} - \frac{k'\zeta\zeta'(\alpha - 3\beta^2)}{E_3 E_4} \\ A_x &= P_0 \left[-\kappa_c + \kappa'_c - \frac{2}{7}N + (g_x - g_s) + \frac{15}{14}(g_x - g_s) \right] \\ A_y &= P_0 \left[-\kappa_c - \kappa'_c + \frac{2}{7}N + (g_y - g_s) + \frac{15}{14}(g_y - g_s) \right] \\ A_z &= P_0 \left[(-\kappa_c + \frac{4}{7}N + (g_z - g_s) - \frac{(g_x + g_y - 2g_s)}{14}) \right] \quad (3) \end{aligned}$$

式中, $g_s \approx 2.0023$ 为自由电子g因子值; ζ 和 ζ' 为旋轨耦合系数; k 和 k' 为轨道缩小因子。它们可分别表示为:

$$\begin{aligned} \zeta &= N_t (\zeta_d^0 + \lambda_t^2 \zeta_p^0 / 2), \zeta' = \sqrt{N_t N_e} (\zeta_d^0 - \lambda_t \lambda_e \zeta_p^0 / 2) \\ k &= N_t (1 + \lambda_t^2 / 2), k' = \sqrt{N_t N_e} [1 - \lambda_t (\lambda_e + \lambda_s A) / 2] \quad (4) \end{aligned}$$

式中, ζ_d^0 和 ζ_p^0 为自由Cu²⁺和配体O²⁻的旋-轨耦合系数; N_t ($\gamma=t, e$)和 λ (或 λ_s)表示归一化因子和轨道混合

系数; A 为积分 $R \langle ns | \partial / \partial y | np_y \rangle$, 其中 R 为金属-配体间距; κ_c 和 κ'_c 分别为Cu²⁺的各向同性和各向异性芯区极化常数; $P_0 (\approx 388 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1})$ 为自由Cu²⁺离子的偶极超精细结构参量^[6-7]。由离子簇模型^[8], 分子轨道系数 N_t , N_e 和 λ_t , λ_e 满足以下近似关系:

$$N^2 = N_t^2 (1 + \lambda_t^2 S_{dpt}^2 - 2\lambda_t S_{dpt})$$

$$N^2 = N_e^2 (1 + \lambda_e^2 S_{dpe}^2 + \lambda_s^2 S_{ds}^2 - 2\lambda_e S_{dpe} - 2\lambda_s S_{ds}) \quad (5)$$

和归一化条件:

$$N_t (1 - 2\lambda_t S_{dpt} + \lambda_t^2) = 1$$

$$N_e (1 - 2\lambda_e S_{dpe} - 2\lambda_s S_{ds} + \lambda_e^2 + \lambda_s^2) = 1 \quad (6)$$

式中, S_{dpt} 及 S_{ds} 为群重叠积分; 对同一不可约表示 e_g , 采用如下近似: $\lambda_e / \lambda_s \approx S_{dpe} / S_{ds}$ 。

式(3)中能级差 E_i ($i=1, 2, 3, 4$)可由立方场参量 D_q 和正交场参量 D_s 、 D_t 、 D_ξ 和 D_η 表示为:

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

$$E_2 \approx 10D_q$$

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

$$E_4 \approx 10D_q + 3D_s - 5D_t + 3D_\xi - 4D_\eta \quad (7)$$

以上立方和正交场参量可由重叠模型^[9]得到:

$$\begin{aligned} D_q &= \frac{2}{3} \bar{A}_4(R) \left[\left(\frac{R}{R_x} \right)^4 + \left(\frac{R}{R_y} \right)^4 \right] \\ D_s &= \frac{2}{7} \bar{A}_2(R) \left[\left(\frac{R}{R_x} \right)^2 + \left(\frac{R}{R_y} \right)^2 - 2 \left(\frac{R}{R_z} \right)^2 \right] \\ D_t &= \frac{8}{21} \bar{A}_4(R) \left[\left(\frac{R}{R_x} \right)^4 + \left(\frac{R}{R_y} \right)^4 - 2 \left(\frac{R}{R_z} \right)^4 \right] \\ D_\xi &= \frac{2}{7} \bar{A}_2(R) \left[\left(\frac{R}{R_x} \right)^2 - \left(\frac{R}{R_y} \right)^2 \right] \\ D_\eta &= \frac{10}{21} \bar{A}_4(R) \left[\left(\frac{R}{R_x} \right)^4 - \left(\frac{R}{R_y} \right)^4 \right] \quad (8) \end{aligned}$$

以上公式中, 指数律^[10-13]系数 $t_2 \approx 3$ 和 $t_4 \approx 5$; $\bar{A}_2(R)$ 和 $\bar{A}_4(R)$ 为对应参考距离 $R = \bar{R} = (R_x + R_y + R_z) / 3$ 的内禀参量。 R_x 和 R_y 为垂直于 C_2 轴的杂质-配体键长, R_z 为平行于 C_2 轴的杂质-配体键。利用PHZS晶体中的金属-配体平均键长, 基于Slater型自洽场波函数可以计算出群重叠积分 $S_{dpt} \approx 0.0067$, $S_{dpe} \approx 0.0233$, $S_{ds} \approx 0.0186$, $A \approx 1.3620$ 。归一化因子 N_t 和轨道混合系数 λ_t 可由式(4)~式(6)获得。利用自由Cu²⁺和配体O²⁻离子的旋轨耦合^[7]系数 $\zeta_d^0 \approx 829 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\zeta_p^0 \approx 151 \text{ cm}^{-1}$, 可得式(4)中的旋轨耦合系数 ζ 和 ζ' 和轨

道缩小因子 k 和 k' , 所得结果如表1所示。对于八面体晶场下的 $3d^n$ 离子, 文献[10,14]中广泛采用的关系式 $\bar{A}_2(R) \approx 10 \bar{A}_4(R)$ 也用于此处。这样, 掺杂离子的结构参数 R_x , R_y 和 R_z (特别是正交畸变) 便与晶场参量 (特别是四角场参量) 以及杂质局部结构相关联。因此, 通过分析 PHZS:Cu²⁺ 的 EPR, 可获得 PHZS 晶体中 Cu²⁺ 杂质中心的局域结构信息。

表1 K₂Zn(SO₄)₂·6H₂O:Cu²⁺ 晶体的相关参数

N_t	N_c	λ_t	λ_e	λ_s
0.822 6	0.831 9	0.471 1	0.375 4	0.299 6
ζ	ζ'	k	k'	/
696	675	0.913 9	0.674 6	/

根据已有 [Cu(H₂O)₆]²⁺ 基团的光谱, 式(8)中光谱参量 $\bar{A}_4(R)$ 可以取为 650 cm⁻¹。对晶体中的 Cu²⁺ 离子, 各向同性芯区极化常数 κ_c 一般在 0.2~0.3 范围, 取 $\kappa_c \approx 0.252$ 。此外, 考虑到杂质中心正交畸变引起的各向异性 $3d-3s$ ($4s$) 轨道混合, 各向异性芯区极化常数 κ_c' 取为 0.033。

拟合 EPR 参量理论与实验值相符, 得到 PHZS:Cu²⁺ 的结构参数 R_x , R_y , R_z 和基态轨道波函数分别为:

$$R_x = 0.197, R_y = 0.213, R_z = 0.224 \quad (9)$$

$$\Phi = 0.82[0.978|d_{x^2-y^2}\rangle + 0.209|d_{3z^2-r^2}\rangle] \quad (10)$$

对应的 EPR 参量计算结果 (Cal.^c) 如表2所示。为了突出基态波函数混合和配体轨道以及旋轨耦合作用对 EPR 参量的贡献, 忽略基态波函数混合 (即取 $\alpha = 1, \beta = 0$) 的计算结果 (Cal.^a) 以及忽略配体轨道和旋轨耦合作用所得结果 (Cal.^b) 也一并列于表2。表中, A 因子单位为 10⁻⁴/cm; Cal.^a 考虑配体轨道和旋轨耦合作用, 但忽略基态波函数混合对 EPR 参量的贡献 (即取 $\alpha = 1, \beta = 0$) 的计算结果; Cal.^b 考虑基态波函数混合, 但忽略配体轨道和旋轨耦合作用 (即取 $\zeta = \zeta' = N\zeta_d^0, k = k' = N$) 的计算结果; Cal.^c 同时考虑配体轨道和旋轨耦合作用以及基态波函数混合的结果。

表2 K₂Zn(SO₄)₂·6H₂O:Cu²⁺ 的 EPR 参量理论计算及实验值

计算和实验值	g_x	g_y	g_z	A_x	A_y	A_z
Cal. ^a	2.085	2.106	2.449	13.8	29.3	-90.6
Cal. ^b	2.193	2.043	2.384	-19.8	76.7	-112.4
Cal. ^c	2.158	2.035	2.431	-19.8	63.5	-97.5
文献[1]实验值	2.150	2.032	2.431	-19.0	60.0	-98.0

2 讨论

由表1可以看出, 基于高阶微扰式(3)并采用式(9)中的 Cu²⁺ 离子结构参数所得的 EPR 参量理论值与实验符合很好。可见, 本文所采用计算公式和通过拟合 EPR 参量所得基态波函数以及杂质中心的局域结构信息是合理的。

1) 八面体晶场下的 $3d^9$ 离子随局部对称度降低, 会导致立方基态两个分量 ${}^2A_{1g}(\theta)$ 和 ${}^2A_{1g}(\epsilon)$ 之间的混合, 同时配体轨道和旋轨耦合作用也会对 EPR 参量产生贡献。从表1可以看出, 考虑基态波函数之间混合以及配体轨道旋轨耦合作用贡献的结果 (Cal.^c) 与实验值符合很好, 然而忽略基态波函数中能态 ${}^2A_{1g}(\theta)$ 和 ${}^2A_{1g}(\epsilon)$ 混合的计算 (Cal.^b) 以及忽略配体轨道和旋轨耦合作用的结果 (Cal.^a) 与实验值符合较差。通过拟合 EPR 参量所得基态波函数混合系数 $\alpha \approx 0.978$ 与前人通过分析 EPR 参量获得的 Cu²⁺ 杂质在类似的 Zn(C₃H₃O₄)₂(H₂O)₂ 晶体^[5] 中的数值 $\alpha \approx 0.995$ 接近, 说明本文所得基态波函数是合理的。

2) 掺杂离子局域结构通常难以由实验直接测出, 而本文通过拟合 EPR 参量获得的 PHZS:Cu²⁺ 的 Cu²⁺-H₂O 键长 (即 $R_x \approx 0.197$ nm, $R_y \approx 0.213$ nm, $R_z \approx 0.224$ nm), 与通过 X 衍射实验获得的同系物 K₂Cu(SO₄)₂·6H₂O 晶体中 Cu²⁺-H₂O 键长^[15] (即 $R_x \approx 0.1943$ nm, $R_y \approx 0.2069$ nm, $R_z \approx 0.2278$ nm) 接近, 进一步说明本文通过分析 EPR 参量获得 PHZS:Cu²⁺ 的局域结构是合理的。

3) 式(3)中各向同性芯区极化常数^[16] κ_c 可由式 $\kappa_c \approx -2\chi/(3\langle r^{-3} \rangle)$ 获得, 其中 $\langle r^{-3} \rangle \approx 8.252$ a.u. 为铜离子波函数负3次方期望值^[17]; $\chi \approx -3.12$ a.u. 为铜离子未成对自旋密度^[16]。由此可得 $\kappa_c \approx 0.25$, 这与本文所采用的 $\kappa_c \approx 0.252$ 较吻合, 因而是合理的。

3 结束语

基于 $3d^9$ (Cu²⁺) 离子在正交伸长八面体对称下的高阶微扰公式, 计算了 PHZS:Cu²⁺ 的 EPR 参量。计算中考虑了基态波函数混合以及配体轨道和旋轨耦合作用的贡献, 所得理论值与实验值符合很好。通过分析 EPR 参量, 获得了 [Cu(H₂O)₆]²⁺ 基团局域结构以及杂质 Cu²⁺ 离子的基态波函数。

参 考 文 献

- [1] HOFFMANN S K, GOSLAR J, HILCZER W, et al. Electron spin relaxation of vibronic Cu(H₂O)₆ complexes in K₂Zn(SO₄)₂·6H₂O single crystals[J]. J Phys: Condens Matter, 2001, 13(4): 707-718.

- [2] ZHANG Zhi-hong, WU Shao-yi, HU Xian-fan, et al. Theoretical investigations of the spin Hamiltonian parameters and local angular variations for the trigonal V³⁺ centers in alum compounds[J]. *Phys Chem Miner*, 2014, 41(4): 273-280.
- [3] ZHANG Hua-ming, WU Shao-yi, KUANG Min-quan, et al. Investigation of the EPR parameters and local structures for Cu²⁺ in Bis(l-asparaginato) M(II) catalysts (M = Zn, Cd, Mg)[J]. *Journal of Physics & Chemistry of Solids*, 2012, 73(7): 846-850.
- [4] WU Shao-yi, GAO Xiu-ying, DONG Hui-ning. Investigations on the angular distortions around V²⁺ in CsMgX₃ (X = Cl, Br, I)[J]. *Journal of Magnetism & Magnetic Materials*, 2006, 306(1): 67-73.
- [5] ZHANG Hua-ming, XIAO Wen-bo, WAN Xiong. Theoretical studies of the local structures and electron paramagnetic resonance parameters for Cu²⁺ center in Zn(C₃H₃O₄)₂(H₂O)₂ single crystal[J]. *Radiation Effects & Defects in Solids*, 2014, 169(7): 603-609.
- [6] DONG H N, WU S Y, LI P. Theoretical explanation of EPR parameters for Cu²⁺ ion in TiO₂ crystal[J]. *Physica Status Solidi (b)*, 2004, 241(8): 1935-1938.
- [7] 李超英, 杨建荣. Ca(OD)₂:Cu²⁺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-ying, YANG Jian-rong. Theoretical explanation of the local structures and spin Hamiltonian parameters in Ca(OD)₂ of the tetragonal Cu²⁺ center[J]. *Journal of University of Electronic Science & Technology of China*, 2012, 41(3): 405-407.
- [8] ZHANG H M, WAN X, ZHANG Z M. Theoretical studies of the spin Hamiltonian parameters and local structures for the tetragonal Cu²⁺ and Ni³⁺ centers in Mg₂TiO₄[J]. *Journal of Structural Chemistry*, 2013, 549: 226-230.
- [9] NEWAN D J, NG B. The superposition model of crystal fields[J]. *Reports on Progress in Physics*, 1989, 52(6): 699-762.
- [10] 董会宁, 王珏, 孙雷, 等. 钛酸铅晶体中3种Cu²⁺离子中心的电子顺磁共振研究[J]. *重庆邮电大学学报*, 2007, 19(6): 762-763.
DONG Hui-ning, WANG Jue, SUN Lei, et al. Investigation of spin Hamiltonian parameters for bivalent copper ion in Lead Titanate Crystal[J]. *Journal of Chongqing University of Posts & Telecommunications*, 2007, 19(6): 762-763.
- [11] KUANG Min-quan, WU Shao-yi, ZHANG Hua-ming. Theoretical studies on the local structure and spin Hamiltonian parameters for the orthorhombic Cu²⁺ center in LiNbO₃[J]. *J Phys Chem Solids*, 2012, 73(18): 1601-1604.
- [12] WU Shao-yi, DONG Hui-ning, WEI W H. Investigation of the Spin Hamiltonian Parameters and the Local Structure of Two Ni³⁺ Centers in KTaO₃[J]. *Z Naturforsch* 2004, 59a: 203-208.
- [13] DONG Hui-ning, WU X X, WU Shao-yi, et al. Studies on defect structures of Mn²⁺ and Fe³⁺ impurity centers in ZnO crystals[J]. *Acta Phys Sin*, 2002, 51(3): 616-619.
- [14] 李超英, 付金仙, 董明, 等. DHMS中掺杂Cu²⁺电子顺磁共振参量及局部结构[J]. *电子科技大学学报*, 2016, 45(3): 361-364.
LI Chao-ying, FU Jin-xian, DONG Ming, et al. Theoretical investigation of the electron paramagnetic resonance parameters and local structures for DHMS:Cu²⁺[J]. *Journal of University of Electronic Science & Technology of China*, 2016, 45(3): 361-364.
- [15] 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.
- [16] MCGARVEY B R. The isotropic hyperfine interaction[J]. *J Phys Chem*, 1967, 71(1): 51-66.
- [17] ABRAGAM A, BLEANEY B. *Electron paramagnetic resonance of transition Ions*[M]. Oxford: Clarendon Press, 1970.

编辑 刘飞阳