

文章编号: 0253-2239(2007)06-1067-4

晶体 $\text{Zn}(\text{antipyrene})_2(\text{NO}_3)_2:\text{VO}^{2+}$ 的 EPR 谱及 光吸收谱的理论研究*

冯文林^{1,4} 吴 英² 谌家军³

1 重庆工学院数理学院, 重庆 400050
2 绵阳师范学院物理与电子信息工程系, 绵阳 621000
3 西华师范大学物理与电子信息学院, 南充 637002
4 四川大学材料科学系, 成都 610064

摘要: 由于硝酸钒锌二安替比林晶体 $[\text{Zn}(\text{antipyrene})_2(\text{NO}_3)_2:\text{VO}^{2+}]$ 中配体 O^{2-} 的自旋-轨道耦合参量 $\zeta_p^o \approx 150 \text{ cm}^{-1}$ 与中心过渡族 $3d^1$ 离子 V^{4+} 的 $\zeta_d^o \approx 248 \text{ cm}^{-1}$ 相差不太大, 故配体的自旋-轨道耦合参量 ζ_p^o 对电子顺磁共振 (EPR) 谱和光吸收谱的贡献必须考虑。采用双自旋-轨道耦合参量模型和相关的晶体场能级公式, 计算了 $\text{Zn}(\text{antipyrene})_2(\text{NO}_3)_2:\text{VO}^{2+}$ 晶体的 EPR 谱和光吸收谱, 所得理论结果与实验发现很好符合; 确定了该晶体的局域对称结构沿 C_4 轴的四角畸变约为 0.45 nm ; 计算发现, 较大的 κ 值说明 VO^{2+} 中未配对的 s 电子对超精细结构常数有较大的贡献。并对上述这些结果的合理性进行了讨论。

关键词: 光学材料; 光谱学; EPR 谱; 双旋-轨耦合参量模型; $\text{Zn}(\text{antipyrene})_2(\text{NO}_3)_2:\text{VO}^{2+}$
中图分类号: O433; O482 文献标识码: A

Theoretical Investigation of EPR Spectra and Optical Absorption Spectra for $\text{Zn}(\text{antipyrene})_2(\text{NO}_3)_2:\text{VO}^{2+}$ Crystal

Feng Wenlin^{1,4} Wu Ying² Chen Jiajun³

1 School of Mathematics and Physics, Chongqing Institute of Technology, Chongqing 400050
2 Department of Physics and Electronic Information Engineering, Mianyang Normal College, Mianyang 621000
3 School of Physics and Electronic Information, China West Normal University, Nanchong 637002
4 Department of Material Science, Sichuan University, Chengdu 610064

Abstract: Since the spin-orbit coupling parameter ($\zeta_p^o \approx 150 \text{ cm}^{-1}$) of ligand O^{2-} is close to that ($\zeta_d^o \approx 248 \text{ cm}^{-1}$) of the central $3d^1$ ion in $\text{Zn}(\text{antipyrene})_2(\text{NO}_3)_2:\text{VO}^{2+}$ crystal, the effect of the spin-orbit coupling parameter ζ_p^o on the electron paramagnetic resonance (EPR) spectra and optical absorption spectra should be taken into account. Therefore, the EPR spectra and optical absorption spectra of VO^{2+} in $\text{Zn}(\text{antipyrene})_2(\text{NO}_3)_2$ single crystal are calculated based on the two-spin-orbit-coupling parameter model and correlative formulae of the crystal-field energy levels. Theoretical results of EPR spectra and optical absorption spectra of $\text{Zn}(\text{antipyrene})_2(\text{NO}_3)_2:\text{VO}^{2+}$ are in good agreement with experimental findings. According to the present investigation, the value of this tetragonal distortion of the local symmetry along C_4 axis is 0.45 nm . The calculated result shows that the large value of κ indicates a large contribution to the hyperfine constant by the unpaired s -electron. The reasonableness of these results is discussed.

Key words: optical materials; spectroscopy; electron paramagnetic resonance spectra; two-spin-orbit-coupling parameter model; $\text{Zn}(\text{antipyrene})_2(\text{NO}_3)_2:\text{VO}^{2+}$

1 引 言

过渡金属离子和稀土离子是大多数激光材料、磁性材料、非线性光学材料等新型材料中的激活离

子^[1~4], 在军事、医疗、光通信等领域具有极大的应用前景。对这些材料的研究一直受到重视, 在基晶中掺杂过渡族离子基团 VO^{2+} 引起了研究人员的广

* 绵阳师范学院科研基金(MA2005020)和四川省教育厅重点科研基金(40712003)资助课题。

作者简介: 冯文林(1976—), 男, 四川南部人, 讲师, 博士研究生, 主要从事光电子材料的研究。E-mail: wenlinfeng@126.com

收稿日期: 2006-05-12; 收到修改稿日期: 2006-12-16

- Huang Wuhan, Lin Fucheng transl., London: Cambridge University Press, 1961 (in Chinese)
 J. S. Griffith. 过渡金属离子理论[M]. 黄武汉, 林福成译, 上海: 上海科学技术出版社, 1961
- 10 Du Maolu, Czeslaw Rudowicz. Gyromagnetic factor and zero-field splitting of t_{2g} terms of Cr^{3+} clusters with trigonal symmetry [J]. *Phys. Rev. B*, 1992, **46**(4): 8974
- 11 R. Biyik, R. Tapramaz, B. Karabulut. EPR study of Cu^{2+} and VO^{2+} ions in $[NH_4H_3(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ single crystals[J]. *Z. Naturforsch*, 2003, **58a**: 499
- 12 L. J. Boucher, E. C. Jynan, T. F. Yen. *Electron Spin Resonance of Metal Complexes* [M]. New York: Plenum Press, 1969. 111
- 13 B. K. Vainshtein, V. M. Fridkin, V. L. Indenbom. *Modern Crystallography II - Structure of Crystals* [M]. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1982. 77

2007 亚洲光电子国际会议(Photonics Asia 2007)11 月将在京召开

由中国光学学会和国际光学工程学会(SPIE)联合举办的 2007 亚洲光电子国际会议(Photonics Asia 2007)将于 2007 年 11 月 11~15 日在中国北京召开。

大会主席是中国光学学会理事长周炳琨院士和 2007SPIE 主席 Mr. Brian Culshaw。王大珩院士和母国光院士担任大会名誉主席。

亚洲光电子会议是亚洲最大的光学、光电子学学术交流和产业交流的盛会。会议将对学科的最新发展趋势、技术应用、产品发布、市场分析、投资调研等各类问题进行广泛的讨论和交流。会议将举行大会特邀报告、专题报告和高层专家报告会,会议附设光学和光电子学最新成果展览。

会议共设如下 22 个专题。

PA01: High Power Lasers

PA02: Semiconductor Lasers and Applications

PA03: Laser in Material Processing and Manufacturing

PA04: Optics in Health Care and Biomedical Optics

PA05: Quantum Optics and Applications in Computing and Communications

PA06: LED Materials and Devices

PA07: Advanced Materials and Devices for Sensing and Imagine

PA08: Advanced Sensor Systems and Applications

PA09: Nanophotonics, Nanostructure and Nanometrology

PA10: Holography, Diffractive Optics and Applications

PA11: Electronic Imaging and Multimedia Technology

PA12: Optical Design and Testing

PA13: Advances in Optical Data Storage Technology

PA14: Infrared Technologies and Applications

PA15: MEMS/MOEMS Technology and Applications

PA16: Information Optics and Photonics Technology

PA17: Optoelectronic Devices and Integration

PA18: Advanced Microlithography Technology

PA19: Nonlinear Optics and Applications

PA20: Terahertz Photonics

PA21: Solar Energy Technology and Application

PA22: Solid state lighting

会议论文将通过专家审稿,录用的文章将收录到 SPIE 论文集中。该论文集将被 EI, INSPEC, ISI, AIAA 以及其他重要学术检索刊物检索。

在线投稿网站 www.spie.org。提交摘要和论文需同时发送到电子邮箱 photoasia2007@gmail.com, 邮件主题按照"专题号码-作者中文姓名-论文标题"编写。会议摘要截稿日期 2007 年 6 月 15 日。

会议国内网站: www.coscn.org

联系人: 翟林 zhailin@hotmail.com Tel: 010-62641108, 13651149955

李翠玲 cuilingli@bit.edu.cn Tel: 010-68912564, 13521121045

丁伯瑜 dingboyu@sohu.com Tel: 010-68912564, 13661197335

通信地址: 100081 北京海淀区中关村南大街 5 号北京理工大学光电工程系 李翠玲 丁伯瑜

泛兴趣^[5,6],因为在光学晶体中掺杂 VO^{2+} 基团,不仅可以研究此类光学材料的光学性质,还可以获得这类材料的局域结构。在 $\text{Zn}(\text{antipyridine})_2(\text{NO}_3)_2$ 晶体中掺杂 VO^{2+} ,掺杂后 V^{4+} 离子将替代 Zn^{2+} 离子,形成新的发光中心, V^{4+} 离子与附近的 O^{2-} 离子构成一个六配位的八面体局域结构,近似为 D_{4h} 对称。 $\text{Zn}(\text{antipyridine})_2(\text{NO}_3)_2:\text{VO}^{2+}$ 的电子顺磁共振(EPR)谱和光吸收谱已有实验研究^[5],但罕见有理论解释。本文采用改进了的 $3d^1$ 电子组态的双自旋-轨道耦合参量模型^[6,7] 和有关晶体场能级公式,

计算了 $\text{Zn}(\text{antipyridine})_2(\text{NO}_3)_2:\text{VO}^{2+}$ 晶体的 EPR 谱和光吸收谱;研究结果表明,在 $\text{Zn}(\text{antipyridine})_2(\text{NO}_3)_2:\text{VO}^{2+}$ 晶体中存在四角畸变;发现 $\text{Zn}(\text{antipyridine})_2(\text{NO}_3)_2:\text{VO}^{2+}$ 晶体的 EPR 谱和光吸收谱的理论结果与实验很好的一致。

2 EPR 参量的高阶微扰公式

由双自旋-轨道耦合参量模型^[7,8],对 $3d^1$ 电子组态,以 $b_{2g}(=|d_{xy}\rangle)$ 为基态时 g 因子和超精细结构常数 A 因子的三阶微扰公式如下:

$$g_{\parallel} = g_s - \frac{8k'\zeta'}{\Delta E(b_{1g})} - \frac{k\zeta^2}{[\Delta E(e_g)]^2} - \frac{4k'\zeta\zeta'}{\Delta E(e_g)\Delta E(b_{1g})} - \frac{g_s\zeta^2}{[\Delta E(e_g)]^2},$$

$$g_{\perp} = g_s - \frac{2k\zeta}{\Delta E(e_g)} + \frac{k\zeta^2}{[\Delta W(e_g)]^2} - \frac{2k\zeta^2}{\Delta E(e_g)\Delta E(b_{1g})} + \frac{2k'\zeta\zeta'}{\Delta E(e_g)\Delta E(b_{1g})} -$$

$$\frac{2g_s\zeta^2}{[\Delta E(b_{1g})]^2} - \frac{g_s\zeta^2}{2[\Delta E(e_g)]^2},$$

$$A_{\parallel} = -P\left(-\kappa - \frac{4}{7}\right) - P'\left\{\frac{-8k'\zeta'}{\Delta E(b_{1g})} - \frac{6k\zeta}{7\Delta E(e_g)} - \frac{4k\zeta'}{7[\Delta E(e_g)]^2} - \frac{6k\zeta^2}{7\Delta E(e_g)\Delta E(b_{1g})} - \right.$$

$$\left.\frac{22k'\zeta\zeta'}{7\Delta E(e_g)\Delta E(b_{1g})} - \frac{6g_s\zeta^2}{7[\Delta E(b_{1g})]^2} - \frac{17g_s\zeta^2}{14[\Delta E(e_g)]^2}\right\},$$

$$A_{\perp} = -P\left\{\frac{2}{7} - \kappa - \frac{11k\zeta}{7\Delta E(e_g)} + \frac{11k\zeta^2}{14[\Delta E(e_g)]^2} - \frac{11g_s\zeta^2}{7[\Delta E(b_{1g})]^2} - \frac{11g_s\zeta^2}{28[\Delta E(e_g)]^2}\right\},$$

式中 k' 和 k 为轨道缩减因子, κ 为芯极化常数, $\Delta E(b_{1g})$ 和 $\Delta E(e_g)$ 分别为激发态 b_{1g} 和 e_g 与基态 b_{2g} 之间的能量差:

$$\Delta E(b_{1g}) = 10D_q, \quad \Delta E(e_g) = -3D_s + 5D_t, \quad (3)$$

D_q, D_s, D_t 为晶场参量,自旋-轨道耦合系数 ζ, ζ', k, k' 以及偶极超精细参量 P, P' 的计算公式为

$$\zeta = N_t(\zeta_d^0 + \lambda_t^2\zeta_p^0/2), \quad \zeta' = (N_tN_e)^{1/2}(\zeta_d^0 - \lambda_t\lambda_e\zeta_p^0/2),$$

$$k = N_t[1 - 2\lambda_p S_{dp}(t_{2g}) + \lambda_t^2/2], \quad k' = (N_tN_e)^{1/2}[1 - \lambda_t S_{sp}(t_{2g}) - \lambda_e S_{dp}(e_g) - \lambda_t\lambda_e/2],$$

$$P = N_tP_0, \quad P' = (N_tN_e)^{1/2}P_0, \quad (4)$$

ζ_d^0, ζ_p^0 分别为自由 $3d^1$ 离子和配体离子的自旋-轨道耦合系数, P_0 为自由 $3d^1$ 离子的偶极超精细参量, g_s 为自由离子的 g 值($= 2.0023$),设混合系数 $\lambda_\gamma \approx \lambda_e \approx \lambda_t, N_t, N_e$ 为归一化因子。

3 光吸收谱的计算公式

V^{4+} 离子属于 $3d^1$ 电子组态,在自由离子状态下, $3d^1$ 离子的基态谱项为 2D ;在正八面体中,过渡金属离子位于八面体的中心,轨道分裂为 e_g 和 t_{2g} ;当对称度降低为四角场时,在晶场作用下,晶场作用使 d 轨道能级进一步分裂为三个一重简并轨道和一个二重简并轨道。对 $3d^1$ 电子组态,晶场矩阵元为

$$\langle \theta | V | \theta \rangle = 6D_q - 2D_s - 6D_t,$$

$$\langle \epsilon | V | \epsilon \rangle = 6D_q + 2D_s - D_t,$$

$$\langle \zeta | V | \zeta \rangle = -4D_q + 2D_s - D_t, \quad (5)$$

$$\langle \zeta | V | \zeta \rangle = \langle \eta | V | \eta \rangle = -4D_q - D_s + 4D_t,$$

故 $3d^1$ 离子在四角场作用下的光吸收谱计算公式如下:

$$\Delta E(a_{1g}) = 10D_q - 4D_s - 5D_t,$$

$$\Delta E(b_{1g}) = 10D_q, \quad (6)$$

$$\Delta E(e_g) = -3D_s + 5D_t.$$

4 计算结果

计算中, λ_γ 为可调参量,芯极化常数 κ 只与超精细结构常数 A_{\parallel} 和 A_{\perp} 有关,它也被当作可调参量。对自由的 V^{4+} 离子和 O^{2-} 配体,分别有 $\zeta_d^0 \approx$

$248 \text{ cm}^{-1[9]}$ 、 $\zeta_p^0 \approx 150 \text{ cm}^{-1[10]}$ 、 $P_0 \approx 136 \times 10^4 \text{ cm}^{-1[11,12]}$ 。靠拟合计算 EPR 参量 $g_{//}$ 、 g_{\perp} 、 $A_{//}$ 和 A_{\perp} 的实验值, 获得 $\text{Zn}(\text{antipyrene})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{VO}^{2+}$ 晶体:

$$\lambda_{\gamma} \approx \lambda_e \approx \lambda_t \approx 0.363, \quad \kappa = 0.78. \quad (7)$$

计算中采用的重叠积分以及由归一化得到的 N_{γ} 值则列于表 1, 计算得到的 EPR 参量和光吸收谱与实验值的对比分别列于表 2 和表 3。

表 1 $\text{Zn}(\text{antipyrene})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{VO}^{2+}$ 的重叠积分和归一化因子的值

Table 1 Values of the group overlap integrals and normalization factor for $\text{Zn}(\text{antipyrene})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{VO}^{2+}$

$S_{dp}(t_{2g})$	$S_{dp}(e_g)$	N_t	N_e
0.0508	0.1297	0.9133	0.9638

表 2 $\text{Zn}(\text{antipyrene})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{VO}^{2+}$ 的 g 因子和超精细结构常数

Table 2 g factors and hyperfine structure constants for $\text{Zn}(\text{antipyrene})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{VO}^{2+}$

EPR parameters	Calc.	Exp. ^[5]
$g_{//}$	1.9335	1.9336
g_{\perp}	1.9762	1.9761
$A_{//} (10^{-4} \text{ cm}^{-1})$	178	173*
$A_{\perp} (10^{-4} \text{ cm}^{-1})$	64	65.9*

$$* D_s \approx -3000 \text{ cm}^{-1}, D_t \approx 1650 \text{ cm}^{-1}, D_q \approx 2147 \text{ cm}^{-1}$$

表 3 $\text{Zn}(\text{antipyrene})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{VO}^{2+}$ 的光吸收谱

Table 3 Optical absorption spectra for $\text{Zn}(\text{antipyrene})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{VO}^{2+}$

Assignment	Calc. / cm^{-1}	Exp. ^[5] / cm^{-1}
${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$	17250	17220; 17270
${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$	21470	21474; 21283
${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$	25220	25212; 25427

5 结论和讨论

不仅考虑了传统晶体场理论中 $3d^1$ 离子的旋-轨道耦合参量(ζ_p^0)的贡献, 还考虑了配体的自旋-轨道耦合参量(ζ_p^0)的贡献, 更好地计算了 $3d^1$ 电子组态(V^{4+})的 g 和 A 因子; 同时对光吸收谱进行了理论计算, 统一地解释了 $\text{Zn}(\text{antipyrene})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{VO}^{2+}$ 晶体的 EPR 谱和光吸收谱, 所得理论结果与实验发现很好吻合。

研究表明, 掺杂后平行于 C_4 轴的键长($V-O$) $R_{//} \approx 0.15 \text{ nm}$, 它比 $[\text{VO}_6]^{8-}$ 基团在立方场环境下的键长($V-O$) $R_0 \approx 0.195 \text{ nm} (\approx R_{\perp})$ ^[8] 小, 即是说,

$\text{Zn}(\text{antipyrene})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{VO}^{2+}$ 中的 $[\text{VO}_6]^{8-}$ 基团在 C_4 轴方向呈压缩的八面体结构。 $[\text{VO}_6]^{8-}$ 基团的四角畸变的大小为 $|\Delta R| = |R_{//} - R_{\perp}| \approx 0.045 \text{ nm}$ 。考虑到杂质离子 V^{4+} 的半径($\approx 6.1 \times 10^{-9} \text{ m}$)、质量以及电负性与宿主离子 Zn^{2+} 的离子半径($\approx 8.3 \times 10^{-9} \text{ m}$)等的不同^[13], V^{4+} 离子的掺入会引起四角畸变。因此在 $\text{Zn}(\text{antipyrene})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{VO}^{2+}$ 晶体的四角相中, V^{4+} 中心的压缩四角畸变主要应归因于杂质离子半径、质量以及电负性与被取代的基质离子(Zn^{2+})的不同, 此四角畸变在物理意义上是合理的。

由于 κ 值的大小取决于 V^{4+} 核(或 VO^{2+} 基团)的未配对电子自旋的强度, 故计算中较大的 κ 值(0.78)表明 VO^{2+} 中未配对的 s 电子对超精细结构常数有较大的贡献, 这一点与 VO^{2+} 在其他基质晶体的情况相一致^[6]。

参 考 文 献

- Li Jiacheng, Li Shunguang, Hu Hefang *et al.*. Spectroscopy of Yb^{3+} doped fluoroaluminate glasses[J]. *Chin. J. Lasers*, 2004, **31**(2): 233~236 (in Chinese)
李家成, 李顺光, 胡和方等. Yb^{3+} 掺杂氟铝酸盐玻璃的光谱性质[J]. *中国激光*, 2004, **31**(2): 233~236
- Wang Guonian, Dai Shixun, Zhang Junjie *et al.*. Thermal, spectra and laser properties of $\text{Yb} : \text{zinc-germanium-tellurite}$ glasses for laser[J]. *Chin. J. Lasers*, 2005, **32**(3): 365~369 (in Chinese)
汪国年, 戴世勋, 张军杰等. Yb^{3+} 掺杂锌锗碲酸盐玻璃的热分析、光谱和激光性质[J]. *中国激光*, 2005, **32**(3): 365~369
- Feng Wenlin, Chen Jiajun. Theoretical study of EPR spectrum of local lattice structure in $\text{RbMgF}_3 : \text{Ni}^{2+}$ system[J]. *Chin. J. Magnetic Resonance*, 2006, **23**(1): 95~99 (in Chinese)
冯文林, 谌家军. $\text{RbMgF}_3 : \text{Ni}^{2+}$ 体系晶格局域结构的 EPR 理论研究[J]. *波谱学杂志*, 2006, **23**(1): 95~99
- Liu Zhuping, Hu Lili, Dai Shixun *et al.*. Effect of Ce^{3+} and Cr^{3+} on the spectroscopy properties of Cr^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} Co-doped phosphate glasses[J]. *Chin. J. Lasers*, 2004, **31**(9): 1086~1090 (in Chinese)
柳祝平, 胡丽丽, 戴世勋等. Cr^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} 共掺磷酸盐玻璃中 Ce^{3+} 和 Cr^{3+} 离子对光谱性质的影响[J]. *中国激光*, 2004, **31**(9): 1086~1090
- L. Sreeramachandra Prasad, S. Subramanian. EPR of VO^{2+} in $\text{Zn}(\text{antipyrene})_2(\text{NO})_2$: On the orientation of vanadyl doped in a low symmetry crystal field[J]. *J. Chem. Phys.*, 1987, **86**(2): 629~633
- B. Deva Prasad Raju, K. V. Narasimhulu, N. O. Gopal *et al.*. EPR and optical absorption studies on VO^{2+} ions in $\text{KZnClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ single crystals-an observation of superhyperfine structure [J]. *J. Physics and Chemistry of Solids*, 2003, **64**: 1339~1347
- Du Maolu, Li Zhaomin, Chen Jiajun. The two spin-orbit coupling parameter model for the zero-field splitting of d^3 clusters[J]. *Acta Physica Sinica*, 1995, **44**(10): 1607~1614 (in Chinese)
杜懋陆, 李兆民, 谌家军. d^3 络合物零场分裂的双自旋轨道耦合系数模型[J]. *物理学报*, 1995, **44**(10): 1607~1614
- Wen-chen Zheng, Ying-juan Fan, Xiao-xuan Wu. Studies of the EPR parameters and the local tetragonal distortion of V^{4+} -doped SrTiO_3 crystal[J]. *Z. Naturforsch*, 2005, **60a**: 433
- J. S. Griffith. *The Theory of Transition-Metal Ions* [M].