

文章编号: 0253-2239(2008)05-0932-05

晶体 NiX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的光谱和 电子顺磁共振谱研究

冯文林^{1,2} 郑文琛^{2,3}

(¹ 重庆工学院数理学院应用物理系, 重庆 400050; ² 四川大学材料科学系, 四川 成都 610064)

³ 中国科学院国际材料物理中心, 辽宁 沈阳 110016

摘要 在强场耦合图像中, 采用双自旋-轨道耦合(SO)参量模型建立了过渡族 $3d^2(3d^8)$ 离子的三角对称下全组态光谱能级和电子顺磁共振(EPR)公式。与经典的晶体场理论(仅考虑中心金属离子的自旋-轨道耦合作用)相比较, 该公式还包括了配体离子的自旋-轨道耦合作用的贡献, 这一模型在应用于计算共价性较强的晶体光谱和电子顺磁共振谱可得到合理的结果。作为验证, 用完全对角化方法研究了晶体 NiX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的光谱和电子顺磁共振谱, 结果表明, 理论与实验很好地符合。建立的全组态谱能级和电子顺磁共振公式为更精确地计算光谱和电子顺磁共振谱提供了一条可行方法。

关键词 光学材料; 光谱学; 电子顺磁共振(EPR)谱; 双自旋-轨道耦合参量模型; NiX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 晶体
中图分类号 O433; O482 **文献标识码** A

Investigations of Optical and EPR Spectra for NiX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Crystals

Feng Wenlin^{1,2} Zheng Wenchen^{2,3}

¹ Department of Applied Physics, School of Mathematics and Physics, Chongqing Institute of Technology, Chongqing 400050, China

² Department of Material Science, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610064, China

³ International Centre for Materials Physics, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, Liaoning 110016, China

Abstract The formulae of optical spectral energy levels and electron paramagnetic resonance (EPR) spectra of all configurations in trigonal symmetry of $3d^2(3d^8)$ ions are established on basis of strong field coupling mechanism by using the two-spin-orbit-coupling parameter model. Compared with the classical crystal-field approach which has only taken the spin-orbit coupling of the central transition-metal ions into account, the contribution of the spin-orbit coupling of the ligand ions to the optical and EPR spectra has been included in these formulae. When the optical and EPR spectra of the strong covalent crystals are calculated, reasonable results can be obtained if the two-spin-orbit-coupling parameter model has been put into action. As an application, the optical and EPR spectra of the NiX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) crystals have been studied by the complete diagonalization method. The calculated results are in good agreement with experimental findings. From the investigation, a valid method to calculate the optical and EPR spectra of all configurations more accurately is provided.

Key words optical materials; spectroscopy; electron paramagnetic resonance spectra; two-spin-orbit-coupling parameter model; NiX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) crystals

1 引 言

由于在某些络合物材料中存在着强的共价性, 这导致了这些材料具有不同寻常的光学和磁学性质^[1]。在经典的晶场理论研究中, 人们利用高阶微扰和单自旋-轨道(SO)耦合作了大量的工作, 并得到了许多有意义的结果^[2~4], 但这些研究常常忽略

了络合物中配体离子自旋-轨道耦合对光谱和电子顺磁共振(EPR)谱的贡献。后来, Zheng等^[5,6]则用高阶微扰和双自旋-轨道耦合参量模型对部分掺杂 $3d^N$ 的晶体材料作了进一步的工作, 而杨等^[7~9]则采用完全对角化和单自旋-轨道耦合的方法对掺杂 $3d^2(3d^8)$ 材料的研究取得了较好进展。目前, 就国

收稿日期: 2007-09-17; 收到修改稿日期: 2007-12-15

基金项目: 重庆工学院科研基金(2005Z077)和四川省教育厅青年基金(2006B041)资助课题。

作者简介: 冯文林(1976-), 男, 讲师, 博士生, 主要从事光电子材料方面的研究。E-mail: wenlinfeng@126.com

内外的情况来看,还鲜见有结合到用双自旋-轨道耦合参量模型和完全对角化方法研究这些共价性强的晶体材料的光学和磁学性质的工作。有鉴于此,我们采用强场耦合图像,用双旋-轨耦合参量模型建立了过渡族 3d² (3d⁸) 离子的三角对称下全组态的光谱能级和电子顺磁共振公式;并用完全对角化方法应用于晶体 NiX₂ (X=Cl, Br, I) 的光谱和电子顺磁共振谱的研究,结果表明,理论与实验很好符合。建立的全组态光谱能级和电子顺磁共振公式为更精确地计算光谱和电子顺磁共振谱提供了一条有效途径,并对理论结果的误差进行了讨论。

2 NiX₂ (X=Cl, Br, I) 的局域结构和谱学参量

在 NiX₂ (X=Cl, Br, I) 晶体中,每个 Ni²⁺ 离子和其周围的六个 X⁻ (Cl⁻, Br⁻, I⁻) 配体环绕,形成的络离子 NiX₆⁴⁻ 的局域结构为八面体 D_{3d} 对称,其键长 R(Ni-X) 分别为 0.255 nm、0.270 nm 和 0.294 nm^[10]。自由 Ni²⁺ 离子的静电参量和自旋-轨耦合系数分别为^[11]: B₀ = 1084 cm⁻¹, C₀ = 4831 cm⁻¹; ζ_d^e = -649 cm⁻¹。根据文献[12, 13]对 NiX₂ 光吸收谱的实验研究及光谱化学序的知识,有关中心金属离子和配体的光谱学参量取值(注: C = BC₀/B₀)如表 1 所示。

表 1 NiX₂ (X=Cl, Br, I) 晶体的光谱学参量 (单位: cm⁻¹)

Table 1 Spectroscopic parameters in NiX₂ crystal (unit in cm⁻¹)

	B	C	ζ _p ^e	D _q	B/B ₀
NiCl ₂	860	3832.7	-587	-692	0.7934
NiBr ₂	960	4278.4	-2460	-690	0.8856
NiI ₂	995	4434.4	-5060	-685	0.9179

2 理 论

2.1 双自旋-轨耦合参量模型

采用双自旋-轨道耦合参量模型,络离子的自旋-轨道耦合作用包括中心金属离子的 3d 电子和配体的价电子作用:

$$H_{SO} = \sum_i \zeta_d(r_d) l_i \cdot s_i + \sum_i \zeta_p(r_p) l_j \cdot s_j, \quad (1)$$

在 O_h 对称下单电子不可约表示基函为

$$|\gamma\rangle = \sqrt{N_\gamma} (|d_\gamma\rangle - \lambda_\gamma |p_\gamma\rangle), \quad (2)$$

上式中 γ 是 O_h 的不可约表示,取 t_{2g} 或 e_g; N_γ 和 λ_γ 分别为原子轨道的归一化因子和混合系数。对 N_γ 和 λ_γ, 这里有近似关系^[5,6]

$$B/B_0 \approx N_\gamma^2 [1 - 2\lambda_\gamma S_{dp}(\gamma) + \lambda_\gamma^2 S_{dp}^2(\gamma)], \quad (3)$$

$$N_\gamma [1 - 2\lambda_\gamma S_{dp}(\gamma) + \lambda_\gamma^2] \approx 1,$$

上式中的 S_{dp}(e_g) 和 S_{dp}(t_{2g}) 为 NiX₂ 的群重叠积分。

2.2 能量矩阵和电子顺磁共振公式

对过渡金属 (3d^N) 离子在三角对称晶位,其能量哈密顿量可表达为^[15]:

$$H = H_{free}(B, C) + H_{CF}(D_q, D_\tau, D_\sigma) + H_{SO}(\zeta_p, \zeta_d), \quad (4)$$

此处 H_{free} 是自由的 3d^N 离子的哈密顿量 (其中 B 和 C 为 Racah 参量), H_{CF} 是晶场势 (D_e 和 D_τ 为三角场参量), H_{SO} 为自旋-轨耦合相互作用 (ζ_d, ζ_p 分别为 3d^N 离子和配体离子的自旋-轨道耦合参量), 其具体表示如下:

$$\begin{aligned} \zeta_d^e &= N_t \zeta_d, \\ \zeta_d^e &= \sqrt{N_t N_e} \zeta_d, \\ \zeta_p^e &= N_t \lambda_t^2 \zeta_p / 2, \\ \zeta_p^e &= \sqrt{N_t N_e} \lambda_t \lambda_e \zeta_p / 2, \end{aligned} \quad (5)$$

利用强场图像^[15],可推出 3d² (3d⁸) 离子电子组态的三角强场基函数,进而求得上述哈密顿量 H 的 45 × 45 完全能量矩阵。对角化这个完全能量矩阵,就得到光谱能级。

从微观的晶体场理论和唯象的自旋哈密顿理论的等效性^[8,14],可以求得 3d⁸ 离子在三角对称中的自旋哈密顿参量的表达式为

$$\begin{aligned} D &= E(|t_2^6 e^2 {}^3A_2 \pm 1e_2\rangle') - E(|t_2^6 e^2 {}^3A_2 0e_2\rangle'), \\ g_{//} &= \langle t_2^6 e^2 {}^3A_2 1e_2 | k_\pm L_z + g_s S_z | t_2^6 e^2 {}^3A_2 1e_2 \rangle', \\ g_\perp &= \sqrt{2} \langle t_2^6 e^2 {}^3A_2 0e_2 | k_\pm L_x + g_s S_x | t_2^6 e^2 {}^3A_2 1e_2 \rangle', \\ g &= (g_{//} + 2g_\perp) / 3, \end{aligned} \quad (6)$$

此处 E(|t₂⁶e² {}³A₂M_se₂⟩') 和 |t₂⁶e² {}³A₂M_se₂⟩' 分别是对角化基态 {}³A₂ 中自旋为 M_s 的本征能量和本征函数。k₋ = (N_tN_e)^{1/2} [1 - λ_tS_{dp}(t_{2g}) - λ_eS_{dp}(e_g) - λ_tλ_e/2] 和 k₊ = N_t(1 - 2λ_tS_{dp}(t_{2g}) + λ_t²/2) 是轨道缩减因子, L_i (i = x, y, z) 和 S_i 分别为轨道和自旋角动量算符。g_s (≈ 2.0023) 是自由电子的 g 因子。

据重叠模型^[16],完全能量矩阵中的三角场参量可表示为

$$\begin{aligned} D_\tau &= -\frac{2}{7} \bar{A}_4(R_0) (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + \\ &3 + 7 \sqrt{2} \sin^3 \theta \cos \theta), \end{aligned}$$

$$D_{\sigma} = -\frac{6}{7}\bar{A}_2(R_0)(3\cos^2\theta - 1), \quad (7)$$

式中 $\bar{A}_2(R_0)$ 和 $\bar{A}_4(R_0)$ 是参考距离为 R_0 [$\approx \bar{R} \approx R$] 时内禀参量。对 $3d^N$ 离子在八面体基团, $\bar{A}_4(R_0) = 3/4Dq$ ^[16,17]。分析 $3d^N$ 离子基团在许多晶体中的实验数据, 发现 $\bar{A}_2(R_0)/\bar{A}_4(R_0) \approx 9 \sim 12$ ^[8,17], 此处取平均值 $\bar{A}_2(R_0) \approx 10.5\bar{A}_4(R_0)$ 。 R 是沿 C_3 轴的金属-配体距, θ 为 R 与 C_3 轴的夹角。

表 2 NiX₂ 晶体的群重叠积分和分子轨道系数Table 2 Group overlapping integral and molecular orbital coefficients in NiX₂ crystal

Crystals	Ligands	R /nm	$S_{dp}(e_g)$	$S_{dp}(t_{2g})$	N_t	N_e	λ_t	λ_e
NiCl ₂	Cl ⁻	0.255	0.02078	0.00598	0.8926	0.8974	0.3529	0.3595
NiBr ₂	Br ⁻	0.270	0.01963	0.00531	0.9423	0.9459	0.2527	0.2596
NiI ₂	I ⁻	0.294	0.01728	0.00451	0.9590	0.9617	0.2114	0.2176

表 3 NiX₂ 晶体的电子顺磁共振谱Table 3 EPR parameters of NiX₂ crystal

Crystals	NiCl ₂	NiBr ₂	NiI ₂
$g_{//}$	Calc.	2.2352	2.2555
g_{\perp}	Calc.	2.2457	2.2639
g	Calc.	2.2422	2.2611
	Expt. ^[18-20]	2.21~2.30	2.27
D /cm ⁻¹	Calc.	1.4113	1.0764
	Expt. ^[18-20]	1.41	?

表 4 NiCl₂ 晶体的光谱能级Table 4 Energy (or optical) spectra of NiCl₂ crystal

Levels		Energy /cm ⁻¹		Levels		Energy /cm ⁻¹		
Cubic	D_3	Calc.	Expt. ^[12,13]	Cubic	D_3	Calc.	Expt. ^[12,13]	
$t_2^6 e^2 {}^3 A_2$	A	0	0	$t_2^5 e^3 {}^3 T_2$	E	20103		
	E	1.4113	1.41		A	20270	20200	
$t^5 e^3 {}^3 T_2$	E	6686	6519	$t_2^5 e^3 {}^3 T_1$	E	21915		
	E	6806	6779		A	22191		
	A	6848			A	22234		
	A	7172			E	22255		
	E	7214	7407		$t_2^6 e^2 {}^1 A_1$	A	22369	22600
	A	7354	7663			E	22528	
$t^4 e^4 {}^3 T_1$	A	11008		$t_2^5 e^3 {}^1 T_1$	A	22694		
	E	11449			E	25039		
	A	11510	11800		A	25115		
	E	12029			$t_2^4 e^4 {}^1 E$	E	29983	
	A	12165	12300			$t_2^4 e^4 {}^1 T_2$	A	30277
E	12228	12700	E	30551				
$t_2^6 e^2 {}^1 E$	E	14325	13800	$t_2^4 e^4 {}^1 A_1$	A	55690		

3 晶体 NiX₂ (X=Cl, Br, I) 的光谱和电子顺磁共振谱的计算

通过复杂地计算得到 NiX₆⁴⁻ 的群重叠积分 $S_{dp}(e_g)$ 和 $S_{dp}(t_{2g})$, 进而由(3)式计算出分子轨道系数 λ_t 、 λ_e 和 N_t 、 N_e , 结果见表 2。利用表 1 中的光谱学参量, 代入 $3d^2$ ($3d^8$) 离子的全组态矩阵和电子顺磁共振公式, 通过拟合键角 θ , 可得到光谱和电子顺磁共振谱的计算结果, 分别如表 3 至表 6 所示。

表 5 NiBr_2 晶体的光谱能级
Table 5 Energy (or optical) spectra of NiBr_2 crystal

Levels		Energy / cm^{-1}		Levels		Energy / cm^{-1}	
Cubic	D_3	Calc.	Expt. ^[12,13]	Cubic	D_3	Calc.	Expt. ^[12,13]
$t_2^6 e^2 {}^3 A_2$	A	0	0	$t_2^5 e^3 {}^1 T_2$	E	20527	19841
	E	1.0764			A	21650	
$t_2^5 e^3 {}^3 T_2$	E	6642	6390	$t_2^5 e^3 {}^3 T_1$	E	23288	
	E	6756			A	23625	
	A	6788			E	23670	
	A	7162			A	23758	
	E	7192	7200		E	23844	
	A	7357			A	23982	
$t_2^4 e^4 {}^3 T_1$	A	11025		$t_2^6 e^2 {}^1 A_1$	A	24437	
	E	11495			$t_2^5 e^3 {}^1 T_1$	E	27095
	A	11535		A		27159	
	E	12217		$t_2^4 e^4 {}^1 E$	E	31859	
	A	12256	12200	$t_2^4 e^4 {}^1 T_2$	A	32253	
	E	12304	12300		E	32451	
$t_2^6 e^2 {}^1 E$	E	15760	16400	$t_2^4 e^4 {}^1 A_1$	A	60831	

表 6 NiI_2 晶体的光谱能级
Table 6 Energy (or optical) spectra of NiI_2 crystal

Levels		Energy / cm^{-1}		Levels		Energy / cm^{-1}	
Cubic	D_3	Calc.	Expt. ^[12]	Cubic	D_3	Calc.	Expt. ^[12]
$t_2^6 e^2 {}^3 A_2$	A	0	0	$t_2^5 e^3 {}^1 T_2$	E	21980	
	E	0.5925			A	22051	
$t_2^5 e^3 {}^3 T_2$	E	6573		$t_2^5 e^3 {}^3 T_1$	E	23718	
	E	6682			A	24058	
	A	6700			E	24111	
	A	7110			A	24190	
	E	7127			E	24199	
	A	7311	7375		A	24326	
$t_2^4 e^4 {}^3 T_1$	A	10951		$t_2^6 e^2 {}^1 A_1$	A	25162	
	E	11429			$t_2^5 e^3 {}^1 T_1$	E	27764
	A	11449	11800	A		27806	
	E	12177	12200	$t_2^4 e^4 {}^1 E$	E	32423	
	A	12198		$t_2^4 e^4 {}^1 T_2$	A	32883	
	E	12226			E	32991	
$t_2^6 e^2 {}^1 E$	E	16257		$t_2^4 e^4 {}^1 A_1$	A	62551	

4 结 论

1) 理论计算可得晶体 NiX_2 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的键角大小分别为: $54.421^\circ, 54.5^\circ, 54.6^\circ$ 。由于配体离子半径 $r(\text{Cl}^-) < r(\text{Br}^-) < r(\text{I}^-)$, 故所得键角大小在物理意义上是合理的。

2) 络合物的共价性、配体自旋-轨道耦合作用与光谱和电子顺磁共振性质之间存在密切的联系, 本文用双自旋-轨道耦合方法, 建立了全组态的光谱

能级和电子顺磁共振公式, 考虑了配体自旋-轨道耦合的影响, 所得理论结果与实验结果很好符合。这为更精确地计算掺杂过渡族元素晶体材料的光谱和电子顺磁共振谱提供了一条有效途径。

3) 从表 3~表 6 也可以看出, 所得光谱的理论值与实验值相比, 误差基本上在 3% 左右, 电子顺磁共振谱的误差则在 1% 以内。如果不考虑配体的自旋-轨道作用, 即退化到经典晶场理论模型下, 所得

理论结果不能很好解释实验发现,尤其是对电子顺磁共振谱,误差在 10% 以上,这一结果与文献[21]的研究相一致。

参 考 文 献

- Liu Cheng, Wu Huizhen, Lao Yanfeng *et al.*. Optical properties of p-type GaAs in far infrared region[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(2): 221~224
刘 成,吴惠楨,劳燕锋 等. p 型 GaAs 近远红外波段光学特性[J]. *光学学报*, 2006, **26**(2): 221~224
- Yin Chunhao, Yang Liu, Zhang Lei *et al.*. Jahn-Teller effect of spectrum structure and g factor of electron paramagnetic resonance in $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Fe}^{2+}$ [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(6): 859~864
殷春浩,杨 柳,张 雷 等. $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Fe}^{2+}$ 晶体光谱结构的杨-特勒效应和电子顺磁共振 g 因子[J]. *光学学报*, 2006, **26**(6): 859~864
- 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
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
- Yin Chunhao, Zhang Lei, Zhao Jiping *et al.*. Effects of spin doublets on the ground-state energy levels and Jahn-Teller effects in emerald crystal[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **26**(6): 859~864
殷春浩,张 雷,赵纪平等. 绿宝石晶体自旋二重态对基态能级的影响及 Jahn-Teller 效应[J]. *光子学报*, 2006, **35**(12): 1954~1959
- Wenchen Zheng, Yingjuon Fan, Xiaoxuan Wu. Studies of the EPR parameters and the local tetragonal distortion of V^{4+} -doped SrTiO_3 crystal[J]. *Z. Naturforsch*, 2005, **60a**: 433~436
- Feng Wenlin, Wu Ying, Chen Jiajun. Theoretical investigation of EPR spectra and optical absorption spectra for $\text{Zn}(\text{antipyrine})_2(\text{NO}_3)_2:\text{VO}^{2+}$ crystal[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(6): 1067~1070
冯文林,吴 英,谌家军. 晶体 $\text{Zn}(\text{antipyrine})_2(\text{NO}_3)_2:\text{VO}^{2+}$ 的 EPR 谱及光吸收谱的理论研究[J]. *光学学报*, 2007, **27**: 1067~1070
- Yang Z Y, Rudowicz C, Yeung Y Y. Microscopic spin-Hamiltonian parameters and crystal field energy levels for the low C_3 symmetry Ni^{2+} centre in LiNbO_3 crystals[J]. *Phys. B*, 2004, **348**: 151~159
- Feng W L, Wu X X, Zheng W C. Investigation of the optical and EPR spectra of V^{3+} ions in $\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ crystal [J]. *Phys. Stat. Sol. (B)*, 2006, **243**(8): 1881~1884
- Xie L H, Hu P, Huang P. Theoretical interpretation of optical and EPR spectra and the substitutional site of ferroelectric $\text{LiNbO}_3:\text{Ni}^{2+}$ crystal[J]. *J. Physics and Chemistry of Solids*, 2005, **66**: 918~921
- B. K. Vainshtein, V. M. Fridkin, V. L. Indenbom. *Modern Crystallography II - Structure of Crystals* [M]. Springer-Verlag Berlin Heidelberg and New York, 1982
- J. S. Griffith. *The Theory of Transition-Metal Ions* [M]. London: Cambridge University Press, 1961
- Rosseinsky D R, Dorrity I A. Absorption spectrum of single crystals of NiI_2 at 300-5 K[J]. *Inorganic Chemistry*, 1978, **17**(6): 1600~1603
- M. Kozielski, I. Pollini, G. Spinolo. Electronic absorption spectra of Ni^{2+} in NiCl_2 and NiBr_2 [J]. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1972, **5**: 1253~1264
- A. Abragam, B. Bleaney. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition-Metal Ions* [M]. London: Oxford University Press, 1970
- Sugano S, Tanabe Y, Kamimura H. *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystal* [M]. New York: Academic Press, 1970
- Newman J D, Ng B. The superposition model of crystal fields [J]. *Rep. Prog. Phys.*, 1989, **52**: 699~763
- Zheng W C, Zhou Q, Mei Y *et al.*. Studies of the EPR and optical spectra for Cr^{3+} -doped $\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$ crystal[J]. *Optical Materials*, 2004, **27**: 449~451
- Ting Y, Williams D. Microwave resonance absorption in paramagnetic salts[J]. *Phys. Rev.*, 1951, **82**: 507~510
- Orton J W. Paramagnetic resonance data [J]. *Rep. Prog. Phys.*, 1959, **22**: 204~240
- Leech J W, Manuel A. Magnetic properties of some anhydrous chlorides of the iron group I; Magnetic resonance[J]. *J. Proc. Phys. Soc.*, 1956, **B69**: 210~219
- Du M L, Li Z M, Chen J J. The two spin-orbit coupling parameter model for the zero-field splitting of d^3 clusters[J]. *Acta Physica Sinica*, 1995, **44**(10): 1607~1613
杜懋陆,李兆民,谌家军. d^3 络合物零场分裂的双自旋-轨道耦合参量模型[J]. *物理学报*, 1995, **44**(10): 1607~1613