

晶体电光和非线性光学效应的 离子基团理论 (II)*

利用 $(\text{IO}_3)^{-1}$ 离子基团的分子轨道计算 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 晶体的倍频系数

陈 创 天

(中国科学院福建物质结构研究所)

提 要

本文对碘酸盐晶体的倍频效应提出了一个 $(\text{IO}_3)^{-1}$ 离子基团模型,并用 $(\text{IO}_3)^{-1}$ 离子基团的分子轨道计算了 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 的倍频系数,计算值和实验值符合得很好,由此得出以下结论:碘酸盐晶体的倍频效应主要由 $(\text{IO}_3)^{-1}$ 离子基团和它的共价键轨道所决定.而在 $(\text{IO}_3)^{-1}$ 离子基团中,对倍频效应作出主要贡献的是碘的孤对电子轨道和氧的 $|2\sigma\rangle$, $|2p_y\rangle$ 轨道.

一、引 言

碘酸盐非线性光学晶体材料是在 1968 年左右发现的^[1-4],由于它具有大的倍频系数,可以相匹配,并具有好的抗光性和光学均匀性,所以是一种较为理想的非线性光学晶体材料.但是,迄今为止,有关碘酸盐倍频效应和它的结构之间的关系还研究得很少,例如 Jeggo^[5] 用单个 I-O 键模型计算了 LiIO_3 的倍频系数.近来 Bergman^[6] 等又进一步考虑了碘的孤对电子对碘酸盐倍频效应的作用,从而解释了相当数量的该类型晶体材料的倍频效应.但是,由于他们都是通过引入键参数的方法进行计算的,因而不能从理论上说明碘酸盐的倍频效应和它们电子结构之间的关系,这样就限制了这些工作在探索新型非线性光学晶体材料中的指导作用.在文献[25]中,我们已采用文中所提出的离子基团理论成功地阐明了 BaTiO_3 晶体的电光和非线性光学效应的机理.作者认为碘酸盐的倍频效应可能是各个 $(\text{IO}_3)^{-1}$ 基团对倍频效应贡献的几何叠加,因此可把此理论应用到基本上以共价键相结合的碘酸盐晶体上,由此来阐明 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 倍频效应和 $(\text{IO}_3)^{-1}$ 离子基团内电子结构间的关系,从而给新材料的探索提供一定的依据.同时,通过这一推广可以进一步考验离子基团理论在解释晶体电光和非线性光学效应与它们结构之间关系的适用范围.

* 1974 年 10 月 28 日收到.

二、 $\alpha\text{-LiIO}_3$ ¹⁾ 晶体中 $(\text{IO}_3)^{-1}$ 离子基团的分子轨道及其能级

有关 LiIO_3 晶体的光谱资料极少, 只知道它的吸收边在 $0.3\text{--}0.4\mu$ 左右^[7,8], 因而我们只能大致确定 LiIO_3 晶体中 $(\text{IO}_3)^{-1}$ 离子基团的分子轨道及其能级。

根据 Herman 等人^[9] 用 Hartree-Fock 自洽场计算的结果, 知道 O, I 中性原子的轨道能量为

原子	轨道	能量 (eV)
O	2s	- 29.148
	2p	- 14.151
	4d	- 61.458
I	5s	- 19.435
	5p	- 9.981
	2s	- 5.491

有关 LiIO_3 的晶体结构已由 Rosenzweig^[10] 所确定, 由结构模型可知 $(\text{IO}_3)^{-1}$ 离子基团是单独存在的, 而 Li^+ 和 $(\text{IO}_3)^{-1}$ 基团是分开的. 考虑到晶格内的马德隆位能修正, Li 的 2s 能级应该比原来的 -5.491eV 高, 所以在整个分子轨道的计算过程中, 我们将忽略 Li 的 2s 能级; 此外, 由于碘的 4d 轨道能量比氧的 2s, 2p, 碘的 5s, 5p 轨道能量低很多, 所以我们也加以忽略. 这样实际进入 $(\text{IO}_3)^{-1}$ 离子基团分子轨道计算的只是氧的 2p, 2s 能级和碘的 5p, 5s 能级. $(\text{IO}_3)^{-1}$ 离子基团的结构模型如图 1 所示. 点群是 C_{3v} . 为便于计算, 我们采用图 2 的坐标系.

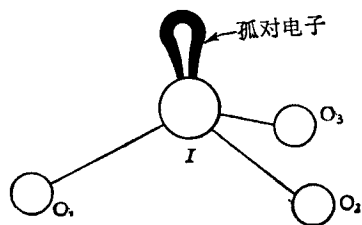


图1 $(\text{IO}_3)^{-1}$ 离子基团的结构模型

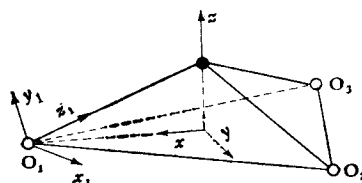


图2 $(\text{IO}_3)^{-1}$ 离子基团的坐标系, $\text{O}_2\text{-}x_2y_2z_2$, $\text{O}_3\text{-}x_3y_3z_3$ 和 $\text{O}_1\text{-}x_1y_1z_1$ 等价

点群 C_{3v} 有三个对称表示, 即 A_1 , A_2 , E ^[11].

三个氧原子的 12 个原子轨道分别构成如下的对称波函数:

$$\begin{aligned}
 A_1: & \sqrt{\frac{1}{3}} (|2\sigma(\text{O}_1)\rangle + |2\sigma(\text{O}_2)\rangle + |2\sigma(\text{O}_3)\rangle); \\
 & \sqrt{\frac{1}{3}} (|2\sigma^*(\text{O}_1)\rangle + |2\sigma^*(\text{O}_2)\rangle + |2\sigma^*(\text{O}_3)\rangle); \\
 & \sqrt{\frac{1}{3}} (|2p_y(\text{O}_1)\rangle + |2p_y(\text{O}_2)\rangle + |2p_y(\text{O}_3)\rangle).
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

1) LiIO_3 有 α 和 β 两种结构, 其中只有 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 才具有倍频效应, 本文中提到的 LiIO_3 均指 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 而言。

$$A_2: \sqrt{\frac{1}{3}} (|2p_x(O_1)\rangle + |2p_x(O_2)\rangle + |2p_x(O_3)\rangle). \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} E: & \sqrt{\frac{1}{6}} (-2|2\sigma(O_1)\rangle + |2\sigma(O_2)\rangle + |2\sigma(O_3)\rangle); \\ & \sqrt{\frac{1}{2}} (|2\sigma(O_3)\rangle - |2\sigma(O_2)\rangle); \\ & \sqrt{\frac{1}{6}} (-2|2\sigma^*(O_1)\rangle + |2\sigma^*(O_2)\rangle + |2\sigma^*(O_3)\rangle); \\ & \sqrt{\frac{1}{2}} (|2\sigma^*(O_3)\rangle - |2\sigma^*(O_2)\rangle); \\ & \sqrt{\frac{1}{6}} (-2|2p_y(O_1)\rangle + |2p_y(O_2)\rangle + |2p_y(O_3)\rangle); \\ & \sqrt{\frac{1}{2}} (|2p_y(O_3)\rangle - |2p_y(O_2)\rangle); \\ & \sqrt{\frac{1}{2}} (|2p_x(O_2)\rangle - |2p_x(O_3)\rangle); \\ & \sqrt{\frac{1}{6}} (2|2p_x(O_1)\rangle - |2p_x(O_2)\rangle - |2p_x(O_3)\rangle), \end{aligned} \quad (2.3)$$

(2.1), (2.3) 式中 $|2\sigma(O_i)\rangle$, $|2\sigma^*(O_i)\rangle$ 意为由第 i 个氧原子的 $2s$, $2p_z$ 轨道所构成的 $\sigma(\sigma^*)$ 键:

$$\begin{aligned} |2\sigma(O_i)\rangle &= \sqrt{\frac{1}{2}} (|2s(O_i)\rangle + |2p_z(O_i)\rangle); \\ |2\sigma^*(O_i)\rangle &= \sqrt{\frac{1}{2}} (|2s(O_i)\rangle - |2p_z(O_i)\rangle). \end{aligned} \quad (2.4)$$

根据 $(\text{IO}_3)^{-1}$ 离子基团的配位键特性, 知道碘原子含有一不成键的孤对电子, 若采用 sp^3 不等性杂化轨道理论, 则碘原子的四个不对称原子杂化轨道由下式表示^[12]:

$$\begin{aligned} & \sqrt{1-3\alpha}|5s\rangle + \sqrt{3\alpha}|5p_z\rangle \quad (\text{孤对电子轨道}); \\ & \sqrt{\alpha}|5s\rangle + \sqrt{1-\alpha}(l_1|5p_x\rangle + m_1|5p_y\rangle + n_1|5p_z\rangle); \\ & \sqrt{\alpha}|5s\rangle + \sqrt{1-\alpha}(l_2|5p_x\rangle + m_2|5p_y\rangle + n_2|5p_z\rangle); \\ & \sqrt{\alpha}|5s\rangle + \sqrt{1-\alpha}(l_3|5p_x\rangle + m_3|5p_y\rangle + n_3|5p_z\rangle). \end{aligned} \quad (2.5)$$

(2.5) 式中 l_i , m_i , n_i 为 I-O 键在以碘原子为中心的 $o-xyz$ 坐标系中的方向余弦; α 是由 $(\text{IO}_3)^{-1}$ 基团的配位键角 θ 所确定^[12], 即

$$\cos\theta = -\frac{\alpha}{1-\alpha}, \quad \text{现 } \theta = 98^\circ 39', \quad \text{所以 } \alpha = 0.13$$

由 (2.5) 式所表示的四个 sp^3 不等性杂化轨道, 我们很易构成在 C_{3v} 对称性下的碘原子的对称波函数: ($y \perp m$)

$$A_1: \sqrt{1-3\alpha}|5s\rangle + \sqrt{3\alpha}|5p_z\rangle; \quad (2.6)$$

$$\sqrt{3\alpha}|5s\rangle - \sqrt{1-3\alpha}|5p_z\rangle.$$

$$E: -|5p_x\rangle; \quad (2.7)$$

$$-|5p_y\rangle.$$

由此可见, $(\text{IO}_3)^{-1}$ 离子基团在 C_{3v} 对称性下, 共有五个 A_1 能级, 五个 E 能级, 一个 A_2 能级. 假如直接采用 Herman 等人^[9]给出的中性原子轨道能量, 计算这些零级波函数的轨道能量, 则由此所得到的 $(\text{IO}_3)^{-1}$ 离子基团的分子轨道的最低吸收边大大高于 3.1—4.1 eV 这一实验值^[7,8]. 然而, 可以想像, 在 $(\text{IO}_3)^{-1}$ 基团中, 碘的外层电子肯定有一部份靠近氧原子, 因而 $5s, 5p$ 两轨道的能量应低于中性碘原子的 $5s, 5p$ 两轨道的能量. 基于这一考虑, 我们对这两个轨道的能量作了适当的调整, 以便使 $(\text{IO}_3)^{-1}$ 离子基团的分子轨道的最低吸收边接近 3.1—4.1 eV 这一实验值. 通过多次的反复计算, 最后决定取 $5s$ 轨道能量为 -20.00 eV, $5p$ 轨道能量为 -13.00 eV, 由此得到的 A_1, A_2, E 三个表示空间的零级波函数及其能量分别为

A_1 表示:

$$|(5s, 5p)(I) A_1\rangle = \sqrt{1-3\alpha}|5s\rangle + \sqrt{3\alpha}|5p_z\rangle \quad \mathcal{H}_{11}^0 = -17.87 \text{ eV};$$

$$|(5s, 5p)(II) A_1\rangle = \sqrt{3\alpha}|5s\rangle - \sqrt{1-3\alpha}|5p_z\rangle \quad \mathcal{H}_{22}^0 = -16.12 \text{ eV};$$

$$|(2\sigma)(III) A_1\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}}(|2\sigma(\text{O}_1)\rangle + |2\sigma(\text{O}_2)\rangle$$

$$+ |2\sigma(\text{O}_3)\rangle) \quad \mathcal{H}_{33}^0 = -21.65 \text{ eV}; \quad (2.8)$$

$$|(2\sigma^*)(IV) A_1\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}}(|2\sigma^*(\text{O}_1)\rangle + |2\sigma^*(\text{O}_2)\rangle$$

$$+ |2\sigma^*(\text{O}_3)\rangle) \quad \mathcal{H}_{44}^0 = -21.65 \text{ eV};$$

$$|(2p_y)(V) A_1\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}}(|2p_y(\text{O}_1)\rangle + |2p_y(\text{O}_2)\rangle$$

$$+ |2p_y(\text{O}_3)\rangle) \quad \mathcal{H}_{55}^0 = -14.15 \text{ eV}.$$

A_2 表示:

$$|(2p_x)A_2\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}}(|2p_x(\text{O}_1)\rangle + |2p_x(\text{O}_2)\rangle$$

$$+ |2p_x(\text{O}_3)\rangle) \quad \mathcal{H}_{11}^0 = -14.15 \text{ eV}. \quad (2.9)$$

E 表示:

$$|(5p_x)E1\rangle = -|5p_x\rangle \quad \mathcal{H}_{11}^0 = -13.00 \text{ eV};$$

$$|(2p_y)E1\rangle = \sqrt{\frac{1}{6}}(-2|2p_y(\text{O}_1)\rangle + |2p_y(\text{O}_2)\rangle$$

$$+ |2p_y(\text{O}_3)\rangle) \quad \mathcal{H}_{22}^0 = -14.15 \text{ eV};$$

$$|(2\sigma)E1\rangle = \sqrt{\frac{1}{6}}(-2|2\sigma(\text{O}_1)\rangle + |2\sigma(\text{O}_2)\rangle$$

$$+ |2\sigma(\text{O}_3)\rangle) \quad \mathcal{H}_{33}^0 = -21.65 \text{ eV}; \quad (2.10)$$

$$\begin{aligned}
|(2\sigma^*)E1\rangle &= \sqrt{\frac{1}{6}} (-2|2\sigma^*(O_1)\rangle + |2\sigma^*(O_2)\rangle \\
&\quad + |2\sigma^*(O_3)\rangle) \quad \mathcal{H}_{44}^0 = -21.65 \text{ eV}; \\
|(2p_x)E1\rangle &= \sqrt{\frac{1}{2}} (|2p_x(O_2)\rangle - |2p_x(O_3)\rangle) \\
&\quad \mathcal{H}_{55}^0 = -14.15 \text{ eV}.
\end{aligned}$$

通过解五阶本征方程, 得到 $(\text{IO}_3)^{-1}$ 离子基团的分子轨道为 (计算非对角元 $\mathcal{H}_{ij}$ 时, 仍采用 $\mathcal{H}_{ij} = F \cdot \frac{\mathcal{H}_{ii}^0 + \mathcal{H}_{jj}^0}{2} \cdot s_{ij}$; s_{ij} 为重叠积分, F 取 1.2.)

A_1 表示:

$$\begin{aligned}
|(I) A_1\rangle &= 0.9998|(5s, 5p)(II) A_1\rangle + 0.3385|(5s, 5p)(I) A_1\rangle \\
&\quad - 0.5956|(2\sigma)(III) A_1\rangle - 0.1197|(2\sigma^*)(IV) A_1\rangle \\
&\quad - 0.7589|(2p_y)(V) A_1\rangle \quad E_1 = -11.946 \text{ eV}; \\
|(II) A_1\rangle &= 0.9064|(2\sigma)(III) A_1\rangle + 0.2425|(2\sigma^*)(IV) A_1\rangle \\
&\quad + 0.0985|(5s, 5p)(I) A_1\rangle + 0.0756|(5s, 5p)(II) A_1\rangle \\
&\quad E_2 = -21.728 \text{ eV}; \\
|(III) A_1\rangle &= 0.7187|(2p_y)(V) A_1\rangle + 0.1001|(5s, 5p)(I) A_1\rangle \quad (2.11) \\
&\quad + 0.5949|(5s, 5p)(II) A_1\rangle - 0.3449|(2\sigma)(III) A_1\rangle \\
&\quad E_3 = -14.8418 \text{ eV}; \\
|(IV) A_1\rangle &= 0.9708|(5s, 5p)(I) A_1\rangle - 0.2349|(5s, 5p)(II) A_1\rangle \\
&\quad - 0.1448|(2\sigma)(III) A_1\rangle \quad E_4 = -17.673 \text{ eV}; \\
|(V) A_1\rangle &= 0.9663|(2\sigma^*)(IV) A_1\rangle - 0.2533|(2\sigma)(III) A_1\rangle \\
&\quad E_5 = -21.651 \text{ eV}.
\end{aligned}$$

E 表示:

$$\begin{aligned}
|(I) E1\rangle &= 1.1524|(5p_x)E1\rangle + 0.1188|(2p_y)E1\rangle + 0.4762|(2\sigma)E1\rangle \\
&\quad + 0.1950|(2\sigma^*)E1\rangle + 0.2474|(2p_x)E1\rangle \quad E_1 = -10.593 \text{ eV}; \\
|(II) E1\rangle &= 0.9454|(2\sigma)E1\rangle + 0.3898|(2\sigma^*)E1\rangle \quad E_2 = -21.671 \text{ eV}; \\
|(III) E1\rangle &= 0.8805|(2p_x)E1\rangle + 0.4231|(2p_y)E1\rangle - 0.1194|(5p_x)E1\rangle \\
&\quad E_3 = -14.188 \text{ eV}; \quad (2.12) \\
|(IV) E1\rangle &= 0.9013|(2p_y)E1\rangle - 0.4331|(2p_x)E1\rangle \quad E_4 = -14.150 \text{ eV}; \\
|(V) E1\rangle &= 0.9246|(2\sigma^*)E1\rangle - 0.3808|(2\sigma)E1\rangle \quad E_5 = -21.650 \text{ eV}.
\end{aligned}$$

由此得到的 $(\text{IO}_3)^{-1}$ 基团的吸收边为 3.0 eV 左右, 这和文献 [7, 8] 的报道基本相符.

三、 LiIO_3 倍频系数的计算

从理论上讲, LiIO_3 应该具有四个倍频系数, 即 $\chi_{333}^{(2\omega)}$, $\chi_{311}^{(2\omega)}$, $\chi_{113}^{(2\omega)}$, $\chi_{123}^{(2\omega)}$, 考虑到 Kleinman^[13] 近似对称条件, 则 $\chi_{311}^{(2\omega)} \approx \chi_{113}^{(2\omega)}$, $\chi_{123}^{(2\omega)} \rightarrow 0$. 目前从实验上较能精确测定的是 $\chi_{333}^{(2\omega)}$, $\chi_{311}^{(2\omega)}$ 两个系数^[14-18]. 采用文献 [25] 中的方法和公式, 并用上一节中所描述的 $(\text{IO}_3)^{-1}$ 基

团的分子轨函及其能级,以及用表 1 中所给出的 C_{3v} 对称波函数耦合系数,就可从理论上计算出 $\chi_{333}^{(2\omega)}$, $\chi_{311}^{(2\omega)}$, $\chi_{113}^{(2\omega)}$ 三个倍频系数. 由于这些系数的计算公式及过程相当繁复,所以这里只把主要结果列于表 2. 现对计算过程作如下说明:

(i) $(\text{IO}_3)^{-1}$ 离子基团基本上是以共价键相结合的,因而对文献 [25] 中公式 (17) 所出现的因子 $S^{(2\omega)}$ 就不能像 BaTiO_3 那样作具体的计算. 作为一种极粗略的近似,现我们假定 LiIO_3 晶格是各向同性的,这样根据文献 [19],可用下式来估算 $S^{(2\omega)}$:

$$\begin{aligned} S_{333}^{(2\omega)} &= \frac{[n_e^2(2\omega) + 2]}{3} \times \frac{[n_e^2(\omega) + 2]^2}{3} = 4.61, \\ S_{311}^{(2\omega)} &= \frac{[n_e^2(2\omega) + 2]}{3} \times \frac{[n_o^2(\omega) + 2]^2}{3} = 5.87. \end{aligned} \quad (3.1)$$

显然, $S_{333}^{(2\omega)}$ 和 $S_{311}^{(2\omega)}$ 的估算值是比较粗略的,这是本文所有的计算中唯一易于引入误差的地方.

(ii) 计算表明 $\chi_{311}^{(2\omega)} = \chi_{113}^{(2\omega)}$, 这也就是讲理论计算结果满足 Kleinman 对称条件.

(iii) 在计算跃迁矩阵元 $\langle g | r_i | n \rangle$ ($r_1 = x$, $r_2 = y$, $r_3 = z$) 时, x, y, z 坐标系和图 2 中碘原子坐标系一致.

(iv) 在每一个 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 的单元中有两个 $(\text{IO}_3)^{-1}$ 基团,它们沿 z 轴相对旋转 60° . 因此按图 2 所规定的 $(\text{IO}_3)^{-1}$ 基团的坐标系也应有 A, B 两类,它们的 x, y 轴相差 60° . 若我们以 A 类坐标系为准,则 B 类 $(\text{IO}_3)^{-1}$ 基团对 $\chi_{311}^{(2\omega)}$ 的贡献为

$$\chi_{311}^{(2\omega)} = \alpha_{11}^2 \chi_{311}^{(2\omega)}(B) + \alpha_{12}^2 \chi_{322}^{(2\omega)}(B) = (\alpha_{11}^2 + \alpha_{12}^2) \chi_{311}^{(2\omega)}(B).$$

上式中 α_{11}, α_{12} 即为 B 类坐标系 x, y 轴在 A 类坐标系 x 轴上的方向余弦. 显然 $\alpha_{11}^2 + \alpha_{12}^2 = 1$, 于是 $\chi_{311}^{(2\omega)} = \chi_{311}^{(2\omega)}(B)$. 因此 A, B 两类 $(\text{IO}_3)^{-1}$ 基团对 $\chi_{333}^{(2\omega)}, \chi_{311}^{(2\omega)}$ 系数的贡献完全一样.

(v) LiIO_3 有 α, β 两种构型, β 型碘酸盐属 C_{4h} 点群,具有中心对称,于是在它的单元中,每有一个正向的 $(\text{IO}_3)^{-1}$ 基团(相对于图 2 坐标系)就有一个反向的 $(\text{IO}_3)^{-1}$ 基团和它对应. 这两个 $(\text{IO}_3)^{-1}$ 基团中碘原子坐标互相反号,而分子轨函除相差一符号外,其它均无变化. 因而正反两种 $(\text{IO}_3)^{-1}$ 基团对倍频系数的贡献互相反号,结果 β 型 LiIO_3 的倍频系数均为零.

表 1 C_{3v} 对称波函数的耦合系数 ($E: x, y$)

	$ A_1\rangle$	$ A_2\rangle$	$ E1\rangle$	$ E2\rangle$
$\langle 11EE $	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	0	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	0
$\langle 12EE $	0	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	0	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$
$\langle 21EE $	0	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$	0	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$
$\langle 22EE $	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	0	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$	0

在本文整个计算中,除了在计算 $(\text{IO}_3)^{-1}$ 基团的分子轨道能量时,为了和 LiIO_3 的实验吸收边相符合而引入了可以调整的 $5s, 5p$ 轨道能量外,对于倍频系数的本身没有引入

任何可调整的参量,因而我们认为表 2 所给出的计算结果是比较满意的。

为了进一步比较碘酸盐与钙钛矿两类材料“真正”的倍频系数 $\alpha_{ijk}^{(2\omega)}$ 的大小(类似于 Miller^[20] 系数),我们把 LiIO_3 , BaTiO_3 的 $\alpha_{ijk}^{(2\omega)}$ 值也列于表 2 中。

表 2 LiIO_3 晶体倍频系数实验值与理论值 (10^{-9} esu)

$\chi_{ijk}^{(2\omega)}$	实验值 ^[14,18]	计 算 值	$\alpha_{ijk}^{(2\omega)}$	LiIO_3 的计算值	BaTiO_3 “离子键” 的计算值
$\chi_{333}^{(2\omega)}$	$-(17.4 \pm 1.4)$	-11.18	$\alpha_{333}^{(2\omega)}$	-2.44	-0.919
$\chi_{311}^{(2\omega)}$	$-(16.4 \pm 1.4)$	-8.80	$\alpha_{311}^{(2\omega)}$	-1.60	-1.216

四、结 果 和 讨 论

(1) 本文的计算结果进一步说明,文献[25]中对于钙钛矿和钨青铜型两类材料的电光和非线性光学效应所提出的离子基团模型同样适用于碘酸盐材料,这也就是说在 LiIO_3 晶体中,倍频效应主要来自 $(\text{IO}_3)^{-1}$ 离子基团。 Li^+ 离子的贡献是完全可以忽略的。

(2) 在 $(\text{IO}_3)^{-1}$ 离子基团中,共价键是产生倍频效应的主要因素,这与 BaTiO_3 等钙钛矿和钨青铜型晶体的倍频效应机理有重要区别。其主要原因是由于 (TiO_6) 离子基团具有氧八面体对称性,使得 $\text{Ti}-\text{O}_3$ 和 $\text{Ti}-\text{O}_6$ 两键对倍频系数贡献互相抵消,而 $(\text{IO}_3)^{-1}$ 基团中由于存在一个未成键的孤对电子,使得键间的差别比较大,所以前述对效应的贡献相互抵消这一不利情况在 $(\text{IO}_3)^{-1}$ 基团中并不存在。从晶体结构这一角度来看, $(\text{IO}_3)^{-1}$ 基团可以看作是氧八面体沿体对角线方向高度畸变的结果。所以我们认为 $(\text{IO}_3)^{-1}$ 基团的这种对称性确实更有利于产生电光和非线性光学效应。为了进一步说明这一论点,表 2 中列出了 LiIO_3 , BaTiO_3 的 $\alpha_{ijk}^{(2\omega)}$ 值,显然 LiIO_3 的 $\alpha_{ijk}^{(2\omega)}$ 值比 BaTiO_3 的 $\alpha_{ijk}^{(2\omega)}$ 值要大,这也就是说 LiIO_3 的“真正”非线性光学系数比 BaTiO_3 大,所以虽然钙钛矿型材料的线性极化率比 LiIO_3 大得多,而它们的倍频系数恰相差不多。至于 LiIO_3 的电光系数比较小,这主要是因为它的线性极化率 $\chi^{(0)}$ 太小的缘故(电光系数和线性极化率 $\chi^{(0)}$ 有某种比例关系)。由于 KIO_3 有较大的线性极化率,因此它的电光系数就比 LiNbO_3 还大。此外又如 1968 年以来,在中红外区找到的倍频材料 Ag_3AsS_3 ^[21], Ag_3SbS_3 ^[22], Tl_3AsSe_3 ^[23] 等晶体,它们的 (AsS_3) , (SbS_3) , (AsSe_3) 基团和 (IO_3) 基团具有同样的对称性,As, Sb 也同样具有一孤对电子,因此从理论上可估计这些材料应有大的非线性光学效应,事实也是如此,实验测定它们的倍频系数都超过了 LiNbO_3 。另外, Bergman, Jr. 等人^[24]从经验规律的总结中也曾提出过这一论点。综上所述,我们认为对于探索新型非线性光学材料,可以从理论上总结出一条规律:若某种材料的基本结构中包含有 (MO_3) 基团, M 离子具有一孤电子对,基团的排列次序又有利于效应的互相叠加,而不是互相抵消,则这种类型的材料都可能具有大的非线性光学效应。

(3) 在计算过程中,我们发现,对于 LiIO_3 晶体,倍频效应主要来自碘的孤对电子轨函 $|5s, 5p\rangle$ ($I A_1$) 及氧的 $|2\sigma\rangle$, $|2p_x\rangle$ 轨函所构成的对称波函数,而氧的 $|2p_x\rangle$, $|2\sigma^*\rangle$ 轨

函所构成的对称波函数对这一效应贡献极小. 近年来, 用 I-O 键参数法讨论碘酸盐晶体的倍频效应时, 都指出碘的孤对电子轨道和 I-O 键对倍频效应具有同等重要性^[6], 这就修正了 Jeggo^[5] 忽略孤对电子轨道的错误. 然而从本文较为严格的理论计算结果分析来看, 虽然碘的孤对电子轨道和 I-O 键(主要由氧的 $|2\sigma\rangle$ 轨道和碘的 sp^3 杂化轨道所构成) 对倍频效应均作出了重要贡献, 但氧的 $|2p_y\rangle$ 未成键轨道同样对倍频效应作出了重要贡献, 忽略这一轨道对倍频效应的贡献是错误的.

(4) 表 2 的结果指出, 倍频系数的计算值比实验值略小. 引起这一差值的原因可能有两个: (a) 由于 $(\text{IO}_3)^{-1}$ 基团的可极化性很大, 因而宏观电场与微观电场的转换系数 $S^{(2\omega)}$ 可能比 (3.1) 式的数值要大些, 可惜目前还无法对此作精确的计算. (b) 在本工作中, 我们完全忽略了碘原子 4d 轨道电子对倍频系数的贡献, 而实际上碘原子的 4d 轨道电子对倍频效应也可能有较大的贡献, 这一点在含贵金属的非线性光学晶体材料中已得到证实. 对此, 将另文作进一步的研究和讨论.

参 考 文 献

- [1] J. G. Bergman, E. H. Turner and J. E. Bjorkholm, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **47** (1968), 389.
- [2] S. K. Kurtz, T. T. Perry, J. G. Bergman, Jr. *Appl. Phys. Lett.*, **12** (1968), 186.
- [3] S. Haussuhl, *Phys. Status. Solidi.*, **29** (1968), K159.
- [4] S. K. Kurtz and T. T. Perry, *J. Appl. Phys.*, **39** (1968), 3798.
- [5] C. R. Jeggo, *Opt. Commun.*, **1** (1970), 375.
- [6] J. G. Bergman and G. R. Crane, *J. Chem. Phys.*, **60** (1974), 2470.
- [7] F. R. Nash, J. G. Bergman, G. D. Boyd and E. H. Turner, *J. Appl. Phys.*, **40** (1969), 5201.
- [8] J. M. Crettez, J. Comte and E. Coguet, *Opt. Commun.*, **6** (1972), 26.
- [9] F. Herman, S. Skillman, "Atomic Structure Calculations" Prentice-Hall, Inc. New Jersey (1963).
- [10] A. Rosenzweig and B. Morosin, *Act. Cryst.*, **20** (1966), 758.
- [11] M. Hamermesh, "Group Theory and Its Application to Physical Problems", Publishing Company. Inc. London England (1962).
- [12] 徐光宪, 《物质结构》, 高等教育出版社 (1959).
- [13] D. A. Kleinman, *Phys. Rev.*, **126** (1962), 1977.
- [14] J. Jerphagnon, *Appl. Phys. Lett.*, **16** (1970), 298.
- [15] J. Jerphagnon and S. K. Kurtz, *Phys. Rev.*, **B1** (1970), 1739.
- [16] A. J. Campillo and C. L. Taug, *Appl. Phys. Lett.*, **16** (1970), 242.
- [17] F. R. Nash, J. G. Bergman, G. D. Boyd and E. H. Turner, *J. Appl. Phys.*, **40** (1969), 5201.
- [18] J. E. Pearson, G. A. Evans, A. Yariv, *Opt. Commun.*, **4** (1972), 306.
- [19] J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing and P. S. Pershon, *Phys. Rev.*, **127** (1962), 1918.
- [20] R. C. Miller, *Appl. Phys. Lett.*, **5** (1964), 17.
- [21] W. Bardsley, P. H. Davies, M. V. Hobden, K. F. Hulme, O'Jenes, *Opt-Electromics*, **1** (1969), 29.
- [22] W. B. Gandrud, G. D. Boyd, J. H. McFee, F. H. Wehmeier, *Appl. Phys. Lett.*, **16** (1970), 59.
- [23] J. D. Feichtner, G. W. Roland, *Appl. Opt.*, **11** (1972), 993.
- [24] J. G. Bergman, Jr. G. D. Boyd, and A. Ashbin, S. K. Kurtz, *J. Appl. Phys.*, **40** (1969), 2860.
- [25] 陈创天, 物理学报, **25** (1976), 146.

AN IONIC GROUPING THEORY OF THE ELECTRO-OPTICAL AND NON-LINEAR OPTICAL EFFECTS OF CRYSTALS (II)

A THEORETICAL CALCULATION OF THE SECOND HARMONIC OPTICAL
COEFFICIENTS OF THE LITHIUM IODATE CRYSTAL BASED ON
A HIGHLY DEFORMED OXYGEN-OCTAHEDRA MODEL IN
THE IODATE GROUP $(\text{IO}_3)^{-1}$

CHEN CHUANG-TIEN

(Fujian Institute of the Structure of Matter, Academia Sinica)

ABSTRACT

A highly deformed oxygen-octahedra group $(\text{IO}_3)^{-1}$ such as that found in the iodate has been adapted to explain the second harmonic optical coefficients of the LiIO_3 crystal. Calculations have been made on the basis of such an ionic grouping model. Calculated values are in good agreement with the experimental ones, hence the following conclusions:

1) The second harmonic optical effects of the iodate crystal arise mainly from the covalent-bond contribution of the ionic grouping $(\text{IO}_3)^{-1}$.

2) Within this $(\text{IO}_3)^{-1}$ grouping it is the lone-pair electronic orbitals and the $|2\sigma\rangle$, $|2p_y\rangle$ orbitals of oxygen which have particular influence on these second harmonic optical effects.