

使用 CNDO/S 型近似方法计算 NaNO_2 晶体的倍频系数

陈创天 刘执平 沈荷生

(中国科学院福建物质结构研究所) (中国科学技术大学)

1980年10月23日收到

提 要

本文使用 CNDO/S 型近似方法, 计算 $(\text{NO}_2)^{-1}$ 的单电子分子轨道, 然后按基团理论的通用计算程序计算 NaNO_2 晶体的倍频系数, 计算值和实验值符合得较好。计算结果明确指出: NaNO_2 晶体倍频系数各向异性的原因来自基团的共轭 π 轨道。另外, 本文的计算表明, 有可能对非线性光学新材料探索提供计算机的预测。

本文还就非线性光学效应的双能级模型作了讨论, 并指出了它的局限性。

对于 NaNO_2 晶体的倍频系数及其具有大的各向异性特点, 文献[1]中已有报道。文献[1]中通过了定量的计算, 很好地说明了 π 轨道的电荷转移是 NaNO_2 晶体倍频系数各向异性的主要原因。但是由于 EHMO 近似方法完全忽略电子-电子间的库仑相互作用, 因此所计算的 $(\text{NO}_2)^{-1}$ 基团的能级需要通过参量调整才能与 CNDO 及从头计算法(ab initio)所得到的能级作比较, 其可靠性受到一定的影响。因而在本文中, 我们采用 CNDO/S 的近似计算方法, 按倍频系数的基团理论的公式^[2], 在不作参量调整的情况下, 直接计算晶体倍频系数, 从而进一步验证晶体倍频效应的基团理论在解释晶体倍频效应上的有效程度。

一、晶体倍频系数的一般计算公式

按照晶体倍频效应的基团理论^[2], 晶体的倍频系数应是组成晶体的基本结构单元——阴离子基团倍频系数的几何叠加。设基团的基态多电子反对称波函数由 $|\phi_0^{(1)}\rangle$ 表示, 激发态多电子反对称波函数由 $|\phi_n^{(1)}\rangle$ 表示, ϕ 的上标表示电子自旋多重态。由于倍频效应的计算式以电子的偶极矩与外场的相互作用能作为微扰项, 因此多电子体系的自旋多重态是守恒的。若基团在晶格中的排列是一致的, 则按照文献[3]的假定, 宏观倍频系数的计算式由下列各式表示:

$$\chi_{iii}^{(2\omega)} = \frac{-e^3}{4\hbar^2} \cdot a_H^3 \cdot N \cdot S_{iii}^{(2\omega)} \cdot \sum_{n, n'}' \left\langle \phi_0^{(1)} \left| \sum_{p=1}^m r_i(p) \right| \phi_n^{(1)} \right\rangle \\ \times \left\langle \phi_n^{(1)} \left| \sum_{p=1}^m r_i(p) \right| \phi_{n'}^{(1)} \right\rangle \cdot \left\langle \phi_{n'}^{(1)} \left| \sum_{p=1}^m r_i(p) \right| \phi_0^{(1)} \right\rangle \cdot L^{(iii)}(\omega_{g \rightarrow n'}, \omega_{g \rightarrow n}), \quad (1)$$

$$\begin{aligned}
\chi_{ijj}^{(2\omega)} = & \frac{-e^3}{4\hbar^2} \cdot a_H^3 \cdot N \cdot S_{ijj}^{(2\omega)} \cdot \sum'_{n,n'} \left[2 \cdot \left\langle \phi_0^{(1)} \left| \sum_{p=1}^m r_i(p) \right| \phi_n^{(1)} \right\rangle \right. \\
& \times \left\langle \phi_n^{(1)} \left| \sum_{p=1}^m r_j(p) \right| \phi_{n'}^{(1)} \right\rangle \cdot \left\langle \phi_{n'}^{(1)} \left| \sum_{p=1}^m r_j(p) \right| \phi_0^{(1)} \right\rangle \cdot L^{(ijj)}(\omega_{g \rightarrow n'}; \omega_{g \rightarrow n}) \\
& + \left\langle \phi_0^{(1)} \left| \sum_{p=1}^m r_j(p) \right| \phi_{n'}^{(1)} \right\rangle \cdot \left\langle \phi_{n'}^{(1)} \left| \sum_{p=1}^m r_i(p) \right| \phi_n^{(1)} \right\rangle \\
& \left. \times \left\langle \phi_n^{(1)} \left| \sum_{p=1}^m r_j(p) \right| \phi_0^{(1)} \right\rangle \cdot L^{(00)}(\omega_{g \rightarrow n}; \omega_{g \rightarrow n'}) \right], \quad (2)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\chi_{ijk}^{(2\omega)} = & \frac{-e^3}{4\hbar^2} \cdot a_H^3 \cdot N \cdot S_{ijk}^{(2\omega)} \cdot \sum'_{n,n'} \left\{ \left[\left\langle \phi_0^{(1)} \left| \sum_{p=1}^m r_i(p) \right| \phi_n^{(1)} \right\rangle \right. \right. \\
& \times \left\langle \phi_n^{(1)} \left| \sum_{p=1}^m r_j(p) \right| \phi_{n'}^{(1)} \right\rangle \left\langle \phi_{n'}^{(1)} \left| \sum_{p=1}^m r_k(p) \right| \phi_0^{(1)} \right\rangle \\
& + \left\langle \phi_0^{(1)} \left| \sum_{p=1}^m r_i(p) \right| \phi_n^{(1)} \right\rangle \left\langle \phi_n^{(1)} \left| \sum_{p=1}^m r_k(p) \right| \phi_{n'}^{(1)} \right\rangle \left\langle \phi_{n'}^{(1)} \left| \sum_{p=1}^m r_j(p) \right| \phi_0^{(1)} \right\rangle \Big] \\
& \times L^{(ijk)}(\omega_{g \rightarrow n}; \omega_{g \rightarrow n'}) + \left\langle \phi_0^{(1)} \left| \sum_{p=1}^m r_j(p) \right| \phi_{n'}^{(1)} \right\rangle \\
& \left. \times \left\langle \phi_{n'}^{(1)} \left| \sum_{p=1}^m r_i(p) \right| \phi_n^{(1)} \right\rangle \left\langle \phi_n^{(1)} \left| \sum_{p=1}^m r_k(p) \right| \phi_0^{(1)} \right\rangle L^{(00)}(\omega_{g \rightarrow n}; \omega_{g \rightarrow n'}) \right\}. \quad (3)
\end{aligned}$$

(3) 式中 $i \neq j \neq k$, 否则同 (1), (2) 两式.

上面三个式中, $L^{(iii)}$, $L^{(ijj)}$, $L^{(ijk)}$, $L^{(00)}$ 分别为能量因子, 其表达式为

$$\begin{aligned}
L^{(iii)}(\omega_{g \rightarrow n}; \omega_{g \rightarrow n'}) = & \frac{1}{(\omega_{g \rightarrow n} - 2\omega)(\omega_{g \rightarrow n'} - \omega)} + \frac{1}{(\omega_{g \rightarrow n} + 2\omega)(\omega_{g \rightarrow n'} + \omega)} \\
& + \frac{1}{(\omega_{g \rightarrow n'} - 2\omega)(\omega_{g \rightarrow n} - \omega)} + \frac{1}{(\omega_{g \rightarrow n'} + 2\omega)(\omega_{g \rightarrow n} + \omega)} \\
& + \frac{1}{(\omega_{g \rightarrow n'} - \omega)(\omega_{g \rightarrow n} + \omega)} + \frac{1}{(\omega_{g \rightarrow n} - \omega)(\omega_{g \rightarrow n'} + \omega)}, \\
L^{(ijj)}(\omega_{g \rightarrow n}; \omega_{g \rightarrow n'}) = & \frac{1}{(\omega_{g \rightarrow n} - 2\omega)(\omega_{g \rightarrow n'} - \omega)} + \frac{1}{(\omega_{g \rightarrow n} + 2\omega)(\omega_{g \rightarrow n'} + \omega)}, \\
L^{(ijk)}(\omega_{g \rightarrow n}; \omega_{g \rightarrow n'}) = & L^{(ijj)}(\omega_{g \rightarrow n}; \omega_{g \rightarrow n'}), \\
L^{(00)}(\omega_{g \rightarrow n}; \omega_{g \rightarrow n'}) = & \frac{1}{(\omega_{g \rightarrow n} - \omega)(\omega_{g \rightarrow n'} + \omega)} + \frac{1}{(\omega_{g \rightarrow n'} - \omega)(\omega_{g \rightarrow n} + \omega)} \quad (4)
\end{aligned}$$

这里 $\omega_{g \rightarrow n} = \frac{1}{\hbar} (E_n - E_g)$ 代表激发态与基态的能量差.

$\sum'_{n,n'}$ 表示对所有激发态求和. 对于 $n = n'$ 项, r_i, r_j, r_k 应分别由 $r_i - r_i^{(0)}$, $r_j - r_j^{(0)}$, $r_k - r_k^{(0)}$ 代替^[4] 其中

$$r_i^{(0)} = \left\langle \phi_0^{(1)} \left| \sum_{p=1}^m r_i(p) \right| \phi_0^{(1)} \right\rangle, \quad r_j^{(0)} = \left\langle \phi_0^{(1)} \left| \sum_{p=1}^m r_j(p) \right| \phi_0^{(1)} \right\rangle \dots$$

分别代表多电子体系的平均坐标原点, a_H 是原子的玻尔半径, N 是单位体积内基团的数目, $S_{ii}^{(2\omega)}$ 是有效场转换系数.

当晶格内基团取向不一致时, 宏观倍频系数的计算式可使用文献 [3] 中所给出的一般计算公式.

基团的多电子反对称波函数, 是由基团的单电子分子轨道通过反对称 Slater 行列式得到的^[5]. 设 $\phi_i, \phi_l \dots$ 代表基团的占有轨道. $\phi_{i'}, \phi_{l'} \dots$ 代表基团的未占有轨道. 则 $|\phi_0^{(1)}\rangle$ 由全部占有轨道组成, $|\phi_n^{(1)}\rangle$ 由各种单电子激发轨道组成. 考虑到我们在本文计算中所采用的近似程度及计算机容量的限制, 对于激发组态, 只考虑单激发组态: $|\phi_{ik}^{(1)}\rangle$, 它代表第 ϕ_l 个占有轨道中有一个电子跃迁到未占有的 $\phi_{k'}$ 轨道中, 其它轨道电子不激发. 按 Pariser^[5] 的计算, 多电子偶极跃迁矩阵元可化简为单电子偶极跃迁矩阵元. 在只考虑单激发组态的条件下, 按单电子波函数展开时, 有三种不同类型的跃迁方式:

(1) $n = n'$

$$\begin{aligned} & \langle \phi_0^{(1)} | \sum_{p=1}^m r_i(p) | \phi_{lk}^{(1)} \rangle \langle \phi_{lk}^{(1)} | \sum_{p=1}^m r_j(p) - r_j(0) | \phi_{lk}^{(1)} \rangle \langle \phi_{lk}^{(1)} | \sum_{p=1}^m r_k(p) - r_k(0) | \phi_0^{(1)} \rangle \\ &= 2 \cdot \langle \phi_l | r_i(1) | \phi_{k'} \rangle [\langle \phi_{k'} | r_j(1) | \phi_{k'} \rangle - \langle \phi_l | r_j(1) | \phi_l \rangle] \langle \phi_{k'} | r_k(1) | \phi_l \rangle. \end{aligned} \quad (5)$$

(2) $n \neq n' (k' \neq m')$

$$\begin{aligned} & \langle \phi_0^{(1)} | \sum_{p=1}^m r_i(p) | \phi_{lk}^{(1)} \rangle \langle \phi_{lk}^{(1)} | \sum_{p=1}^m r_j(p) | \phi_{lm'}^{(1)} \rangle \langle \phi_{lm'}^{(1)} | \sum_{p=1}^m r_k(p) | \phi_0^{(1)} \rangle \\ &= 2 \cdot \langle \phi_l | r_i(1) | \phi_{k'} \rangle \langle \phi_{k'} | r_j(1) | \phi_{m'} \rangle \langle \phi_{m'} | r_k(1) | \phi_l \rangle. \end{aligned} \quad (6)$$

(3) $n \neq n' (l \neq j)$

$$\begin{aligned} & \langle \phi_0^{(1)} | \sum_{p=1}^m r_i(p) | \phi_{lk}^{(1)} \rangle \langle \phi_{lk}^{(1)} | \sum_{p=1}^m r_j(p) | \phi_{jk}^{(1)} \rangle \langle \phi_{jk}^{(1)} | \sum_{p=1}^m r_k(p) | \phi_0^{(1)} \rangle \\ &= -2 \cdot \langle \phi_l | r_i(1) | \phi_{k'} \rangle \langle \phi_l | r_j(1) | \phi_j \rangle \langle \phi_{k'} | r_k(1) | \phi_j \rangle. \end{aligned} \quad (7)$$

图 1 示出 (2) 和 (3) 两种激发类型.

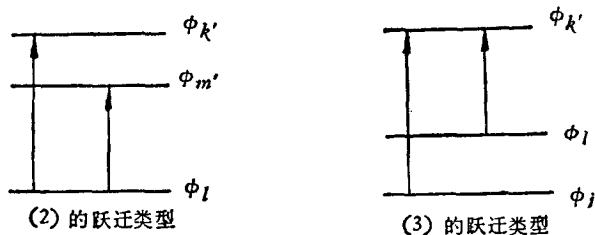


图 1

通过 (1), (2), (3) 三种单电子偶极跃迁矩阵元的计算公式, 我们就可把 (1) — (3) 式的多电子波函数的倍频系数计算公式转换成单电子波函数的倍频系数计算公式. 经过计算, 它们的最后形式为

$$\chi_{iii}^{(2\omega)} = \frac{-e^3}{4\hbar^2} \cdot N \cdot a_H^3 \cdot S_{iii}^{(2\omega)} \left\{ \sum_l^{\text{占有}} \cdot \sum_n^{\text{空轨}} \cdot 2 \cdot \langle \phi_l | r_i(1) | \phi_n \rangle^2 \right.$$

$$\begin{aligned}
& \cdot [\langle \phi_n | r_i(1) | \phi_n \rangle - \langle \phi_l | r_i(1) | \phi_l \rangle] \cdot L^{(iii)}(\omega_{l \rightarrow n}; \omega_{l \rightarrow n}) \\
& + \sum_{l \neq k}^{\text{占有}} \cdot \sum_n^{\text{空轨}} (-2) \langle \phi_l | r_i(1) | \phi_n \rangle \langle \phi_l | r_i(1) | \phi_k \rangle \langle \phi_n | r_i(1) | \phi_k \rangle L^{(iii)}(\omega_{l \rightarrow n}; \omega_{k \rightarrow n}) \\
& + \sum_l^{\text{占有}} \cdot \sum_{n \neq n'}^{\text{空轨}} \cdot 2 \langle \phi_l | r_i(1) | \phi_n \rangle \langle \phi_n | r_i(1) | \phi_{n'} \rangle \langle \phi_{n'} | r_i(1) | \phi_l \rangle L^{(iii)}(\omega_{l \rightarrow n}; \omega_{l \rightarrow n'}) \Big\}.
\end{aligned} \quad (8)$$

上式中, $\omega_{l \rightarrow n} = \frac{1}{\hbar} (E_n - E_l)$. 其余公式按同样方式类推.

本文采用目前最广泛使用的 CNDO/S 近似计算方法计算基团的单电子分子轨道. 使用 CNDO/S 型参数的主要原因是由于这一类型参数比 CNDO/2 型参数更能适应激发态的情况.

按照上述计算公式及 CNDO/S 的通用计算程序, 我们已经设计一套倍频系数的通用计算程序, 采用这一通用计算程序, 我们只要给定基团的原子个数, 原子座标, 价轨道数目等有关参数, 就可以很容易地计算出各种不同类型晶体的倍频系数.

二、NaNO₂ 晶体倍频系数的计算值

按照基团理论, NaNO₂ 晶体的倍频系数应是 (NO₂)⁻¹ 基团倍频系数的几何叠加. 由于 (NO₂)⁻¹ 基团在空间的取向排列是一致的, 因此我们可直接按 (8) 式计算 NaNO₂ 晶体的倍频系数.

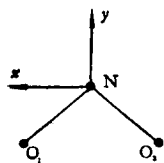


图 2 (NO₂)⁻¹ 基团的几何构型

(NO₂)⁻¹ 基团的几何构型如图 2 所示, 主要参数是

$$\angle \text{O}_1 \text{NO}_2 = 114.9^\circ, R(\text{N} - \text{O}_i) = 1.24 \text{ \AA}.$$

氮、氧原子分别取 $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ 四个价轨道, 因此共有 12 个原子轨道. (NO₂)⁻¹ 基团的价电子数 $m = 18$. 占有轨道 9 个, 空轨道 3 个. 由于 (NO₂)⁻¹ 基团属平面结构, 因此 $2p_x(\text{N}), 2p_x(\text{O}_1), 2p_x(\text{O}_2)$ 三个轨道组成共轭 π 轨道. 按文献 [1] 的计算结果, 这三个共轭 π 轨道对 NaNO₂ 晶体倍频效应的各向异性起了决定性作用. 因此在表 1 中, 除了给出总的计算结果外, 还特别给出共轭 π 轨道对倍频系数的贡献, 以便对结果进行分析.

表 1 NaNO₂ 晶体倍频系数的计算值 (单位: 10^{-9} esu)

	计 算 值		实 验 值 ^[6]
	总的 贡 献	π 轨道部份	
$\chi_{222}^{(2\omega)}$	-0.3094	-0.1720	$\mp(0.276 \pm 0.024)$
$\chi_{211}^{(2\omega)}$	0.1981	0.0000	$\pm(0.216 \pm 0.024)$
$\chi_{233}^{(2\omega)}$	-9.486	-9.1407	$\mp(5.52 \pm 0.07)$

三、结果与讨论

1. 在上面的计算中,除去计算 $(\text{NO}_2)^{-1}$ 基团的分子轨道时采用 CNDO/S 型参数外(有效场转换系数 $S_{\text{NR}}^{(\omega)}$ 仍采用文献 [7] 给出的计算值),本文未引入任何可调整的参量,计算的结果不但在符号、相对值方面有很好的符合,其绝对值的符合程度也是好的. 在文献 [1] 中,我们曾指出 $\chi_{33}^{(2\omega)}$ 系数受参数 F 的影响很大,这一缺点在本文中已得到克服. 这说明了: (a) $(\text{NO}_2)^{-1}$ 基团确实是 NaNO_2 晶体产生倍频效应的主要结构条件. 基团理论的观点又一次得到了确认. (b) CNDO/S 的近似程度比 EHMO 的近似程度好. 特别是在 CNDO/S 计算过程中,不必引入可调整的参量,这增加了计算结果的可靠性.

2. 通过本文的计算进一步证实, NaNO_2 晶体之所以具有大的各向异性,主要是由于共轭 π 轨道的存在. $(\text{NO}_2)^{-1}$ 基团具有 C_{2v} 对称性,三个 π 轨道分别组成两个 $b_1(b_1^*)$ 型的分子轨道和一个 a_2 型的分子轨道:

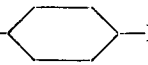
$$\begin{aligned} |b_1\rangle &= a \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (|2p_x(\text{O}_1)\rangle + |2p_x(\text{O}_2)\rangle) + b \cdot |2p_x(\text{N})\rangle, \\ |b_1^*\rangle &= b \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (|2p_x(\text{O}_1)\rangle + |2p_x(\text{O}_2)\rangle) - a |2p_x(\text{N})\rangle, \\ |a_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|2p_x(\text{O}_1)\rangle - |2p_x(\text{O}_2)\rangle), \end{aligned} \quad (9)$$

式中 $|a_2\rangle$ 是非键轨道 ($|a_2\rangle$ 型分子轨道只有一个,不和其它类型的轨道相混合,故称为非键轨道),处于 $|b_1\rangle$ 与 $|b_1^*\rangle$ 轨道中间.

由于对称性的限制,只有 $\chi_{33}^{(2\omega)}$ 系数的计算式中,包含有同时涉及这三个轨道的项:

$$\begin{aligned} &\langle b_1|y|b_1^*\rangle \langle a_2|z|b_1\rangle \langle b_1^*|z|a_2\rangle L^{(233)}(\omega_{b_1 \rightarrow b_1^*}; \omega_{a_2 \rightarrow b_1^*}) \\ &+ \langle a_2|z|b_1^*\rangle^2 (\langle b_1^*|y|b_1^*\rangle - \langle b_1|y|b_1\rangle) L^{(00)}(\omega_{a_2 \rightarrow b_1^*}; \omega_{a_2 \rightarrow b_1^*}). \end{aligned} \quad (10)$$

而其它系数则不具有这种可能性. 按计算的能级次序,这三个能级互相间十分接近,从而使能量因子 $L^{(233)}(\omega_{b_1 \rightarrow b_1^*}; \omega_{a_2 \rightarrow b_1^*})$, $L^{(00)}(\omega_{a_2 \rightarrow b_1^*}; \omega_{a_2 \rightarrow b_1^*})$ 比其它能量因子大一个数量级左右. 另外, π 轨道间的偶极跃迁矩阵元数值也较其它偶极跃迁矩阵元的数值为大,从而极大地提高了 $\chi_{33}^{(2\omega)}$ 的数值. 应特别指出的是,这一现象不但在 $(\text{NO}_2)^{-1}$ 基团中出现,在诸如

$(\text{IO}_3)^{-1}$ 基团, NO_2 —— NH_2 等基团中同样存在. 这也就是说,当某种基团的非键

轨道出现于成键与反键轨道之间,从而提供了三个互相接近的能级系统时,对于提高基团的倍频效应是非常有利的. 目前很多科学工作者对于非线性光学效应的双能级模型研究较多^[4,8-11],而对三能级模型却没有注意. 实际上从 (5) — (8) 式可以看出,双能级模型是建立在 (5) 式的基础上. 假如一种基团有两个比较接近的能级,而且这两个能级间的电荷转移很大,则双能级系统能对基团的倍频效应作出很大的贡献,并能用双能级模型较好地解释基团或晶体的倍频效应. 但是当出现非键轨道时,由于 (6), (7) 两项起重要作用,因此简单的双能级模型就不能适用了. 例如假如不考虑 b_1 , b_1^* , a_2 三个能级,而只简单地考虑 b_1 , b_1^* 双能级,就无论如何不能解释 NaNO_2 晶体的各向异性问题. 因此我们认为相

互接近的三能级系统是提高非线性光学效应的一条重要途径,也是解释非线性光学效应的必要条件. AB 型倍频晶体的基团理论计算同样说明,三能级系统对解释这类晶体倍频系数的各向异性问题有决定性的作用.

3. 从我们提出基团理论^[2]以来,采用量子化学的近似计算方法已经计算了各种类型的晶体倍频系数^[1,2,12],均得到了很好的结果. 这说明采用基团模型,通过二级微扰理论并结合运用各种量子化学的近似计算方法,从理论上计算晶体及分子的非线性光学系数是一条可行的途径.但是很多科学工作者对这一理论计算方法曾表示怀疑.他们认为通过二级微扰理论计算非线性光学效应等于求解一个无穷级数,因此对是否能很快收敛有怀疑.实际上,对于用同样的方法计算线性极化率而言,这一怀疑是有充分理由的.因为用一级微扰理论所得到的线性极化率的计算式,相等于下述的无穷级数和:

$$\chi_{ij} = A \cdot \sum_n' a_n \left(\frac{1}{\omega_{gn} - \omega} + \frac{1}{\omega_{gn} + \omega} \right). \quad (11)$$

这一级数的收敛性很差,因为当 ω 值相当低于晶体的吸收边时,能量因子 $\left(\frac{1}{\omega_{gn} - \omega} + \frac{1}{\omega_{gn} + \omega} \right)$ 变化缓慢. 所以计算值往往低于实验值,一般采用 (11) 式计算线性极化率是不切实际的. 但是晶体或分子的倍频系数的计算式却具有不同的特点. 假如我们把 (8) 式简化为

$$\chi_{ijk}^{(2\omega)} \propto A \cdot \sum_{n,n'}' a_{n,n'} \left[\frac{1}{(\omega_{gn} - 2\omega)(\omega_{gn'} - \omega)} + \frac{1}{(\omega_{gn} + 2\omega)(\omega_{gn'} + \omega)} \right]. \quad (12)$$

则这一无穷级数的收敛性比 (11) 式要快得多. 其原因有两个: 1) (11) 式相当于一个无穷等差级数,而 (12) 式相当于一个几何级数. 显然,对收敛的无穷级数而言,后者比前者收敛速度快. 2) 对于具有低激发态的基团或分子,最接近的几个能级由于具有小的 $(\omega_{gn} - 2\omega)$ 值,所以能量因子非常大,往往少数几个价态及激发态轨道贡献了倍频系数的绝大部分. 因此,在采用上述计算方法时,只要考虑基团的价电子的分子轨道就能得到和实验值相当接近的结果,这就是基团理论方法在用于计算晶体或分子的倍频系数时得到成功的根本原因. 近来, Zyss^[13] 和 Morrell^[14] 相继采用类似的计算方法计算了各种有机共轭分子的倍频系数,均得到了很好的结果,这同样说明了这种计算方法的可靠性. 我们觉得,采用本文给出的计算倍频系数的通用计算程序,有可能对非线性光学新材料的探索提供计算机的预测.

参 考 文 献

- [1] 陈创天、陈孝琛、刘执平, 科学通报, 待发表.
- [2] 陈创天, 物理学报, **25**(1976), 146; 中国科学, 1977, 6, 579.
- [3] 陈创天、陈孝琛, 物理学报, **29**(1980), 1000.
- [4] S. S. Jha and N. Bloembergen, *Phys. Rev.*, **171**(1968), 891.
- [5] R. Pariser, *J. Chem. Phys.*, **24**(1956), 250.
- [6] J. Del-Bene and H. H. Jaffe, *J. Chem. Phys.*, **48**(1968), 1807, 4050.
- [7] Kuon Inoue, *Japan. J. Appl. Phys.*, **9**(1970), 152.
- [8] D. A. Kleinman, *Phys. Rev.*, **B2**(1970), 3139.
- [9] T. Hidaka, *J. Phys. Soc. Japan*, **43**(1977), 1884.
- [10] B. F. Levin and C. G. Bethea, *J. Chem. Phys.*, **65**(1976), 2439.

- [11] J. C. Phillips and J. A. Van Vechten, *Phys. Rev.*, **183**(1969), 709.
- [12] 陈创天, 物理学报, **26**(1977), 124; 486.
- [13] J. Zyss, *J. Chem. Phys.*, **70**(1979), 3333, 3341; **71**(1979), 909.
- [14] J. A. Morrell and A. C. Albrecht, *Chem. Phys. Lett.*, **64**(1979), 46.

CALCULATION OF SHG COEFFICIENTS OF NaNO_2 CRYSTALS BY USING CNDO/S METHOD

CHEN CHUNG-TIAN LIU ZHI-PING

(*Fujian Institute of The Structure of Matter, Academia Sinica*)

SHEN HE-SHENG

(*University of Science and Technology of China*)

ABSTRACT

The molecular orbitals of $(\text{NO}_2)^{-1}$ grouping were calculated by using the all-valence electron semiempirical CNDO/S method. A general computer program for grouping theory of non-linear optical effects was then used to calculate the SHG coefficients of NaNO_2 . The agreement between the calculated values and the experimental ones was found to be quite satisfactory without introducing any adjustable parameters. The results show clearly that the anisotropy of SHG coefficients of NaNO_2 crystals is primarily due to the π molecular orbitals of $(\text{NO}_2)^{-1}$ grouping. The two-level model of SHG effects as well as its limitations have also been discussed in this paper.