

低温相偏硼酸钡 (β -BaB₂O₄) 晶体 倍频系数的计算

李如康¹⁾ 陈创天

(中国科学院福建物质结构研究所)

1984年4月4日收到

提 要

本文从“离子基团理论”出发,并考虑A位离子晶格电场对(B₃O₆)³⁻环的影响,采用CNDO/S近似计算了(B₃O₆)³⁻基团的分子轨道,进而求得低温相偏硼酸钡(β -BaB₂O₄)晶体的倍频系数。计算结果与实验值符合,由此进一步证实了这一论点: β -BaB₂O₄晶体的倍频系数主要来自(B₃O₆)³⁻基团中共轭 π 轨道的贡献。计算结果还表明,CNDO/S型近似是一种计算晶体中共价键基团分子轨道的有效方法。

一、引 言

β -BaB₂O₄晶体是我所首先发现的新型紫外非线性光学晶体^[1]。该晶体在200—1500nm(指倍频波)波段内能够相匹配,并具有高的谐波转换效率,是一个有相当实用价值的晶体。该晶体也是首次在无机化合物中发现的以平面环状基团作为结构单元的非线性光学材料^[2],是非线性光学晶体中一种新的结构类型。在前文^[2]中已指出,具有共轭 π 轨道特性的无机平面基团,只要它的电子云分布存在有某种不对称性,就有可能产生大的倍频效应。该文还进一步指出,(B₃O₆)³⁻就是一种理想的具有共轭 π 轨道特性的无机平面基团。因此,对于 β -BaB₂O₄晶体,我们确信它的倍频效应主要来自(B₃O₆)³⁻平面基团的贡献。为了进一步证实这一论点,本文使用我们早先提出的“离子基团理论”方法^[3],并采用CNDO/S近似对此晶体的倍频系数从理论上进行计算。

二、计算结果及讨论

X衍射结构分析表明^[2],每一 β -BaB₂O₄晶胞中有四种不等效的B—O基团。这里,“不等效”基团的含意是指晶胞中每一个基团的取向及其微环境均有大的差别。结构分析同时表明,若按键长、键角分类,这四种不等效(B—O)基团又可分为两类。但由于(B₃O₆)³⁻基团的键长和键角的微小变化对基团倍频系数影响极小,因此在计算各种不等

1) 中国科学技术大学应用化学系硕士研究生。

2) 陈长章、高冬寿、陈创天,第五次全国晶体生长会议论文集,B44(1979)。

效基团的倍频系数时,我们均取它们的平均键长及键角(见图 1)。

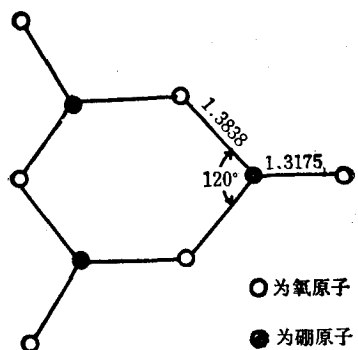


图 1 $(B_3O_6)^{3-}$ 平面基团的构型及有关参数

$(B_3O_6)^{3-}$ 基团的分子轨道是用 CNDO/S 型近似进行计算的。但在 β - BaB_2O_4 晶格中, $(B_3O_6)^{3-}$ 不是一个孤立的基团, 所以还必须考虑晶格中的其它离子对 (B—O) 基团的影响。一般说来, 在“点电荷模型”近似下, 晶格中其它离子对 (B—O) 基团中电子的作用可由下式表示:

$$V = \sum_i \frac{g_i \cdot e}{|R_i - r|} \quad (1)$$

式中 i 为对所有其它离子(指 Ba^{2+} 离子)求和, g_i 为第 i 个离子所带的有效电荷数, R_i, r 分别为离子和电子的矢径。

采用球谐函数展开, 并取其一级和二级近似, 则

(1) 式可改写为

$$V = \sum_i \left[-\frac{2e}{R_i} - \frac{2e}{R_i^3} Z_i \cdot z \right] = V_{Ma} + V_i \cdot z. \quad (2)$$

式中第一项为马德隆 (Madelung) 位能、第二项就是奇次项晶格场^[3]。由于 β - BaB_2O_4 晶体的对称性限制, x, y 方向的坐标不进入第二项中。

按照 (2) 式, 我们对 CNDO 型近似中的 Fock 矩阵元作如下的修改。

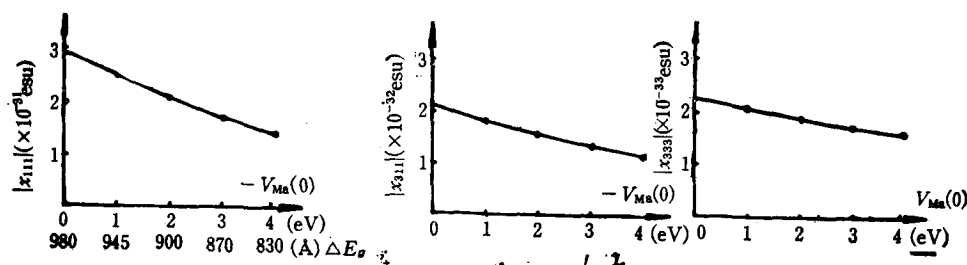
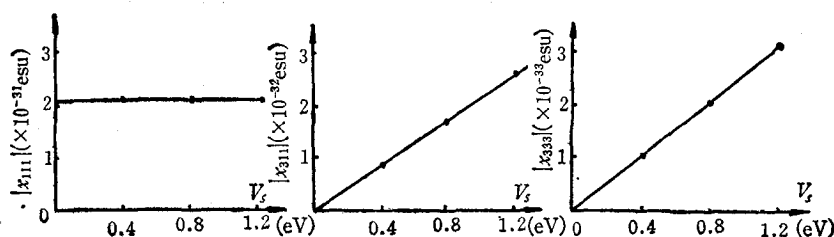
$$F_{\mu\mu} = \frac{1}{2} (U_{\mu\mu} + A_{\mu\mu}) + V_{Ma}(A) + \left(P_{AA} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \right) r_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) r_{AB},$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{AB} \cdot S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \cdot r_{AB} + V_s(\mu|z|\nu). \quad (3)$$

式中 $\langle \mu|z|\nu \rangle$ 为偶极跃迁矩阵元, $V_{Ma}(A)$ 为 A 类原子的马德隆位能, 其余各项的含意同一般的 CNDO 型近似计算式。

在用 CNDO/S 型近似计算 $(B_3O_6)^{3-}$ 基团的分子轨道时, r_{AB} 按 Mataga 公式确定^[4], 其余参数已由 Jaffe 等人给出^[5]。

为了进一步明确马德隆位能 V_{Ma} 和奇次项晶格场对于基团微观倍频系数的影响, 我们计算了不同马德隆位能 V_{Ma} 对于 $(B_3O_6)^{3-}$ 基团微观倍频系数 $\chi_{111}, \chi_{311}, \chi_{333}$ 及第一吸收峰的影响(指最高价态与最低激发态之间的能量差), 详见图 2。还计算了奇次项晶格场强度 V_i 与微观倍频系数 $\chi_{111}, \chi_{311}, \chi_{333}$ 之间的关系, 详见图 3。图 2 指出, 随着马德隆位能的增加, $(B_3O_6)^{3-}$ 基团的第一吸收峰的位置向短波方向移动, 而倍频系数缓慢地减小。但马德隆位能的变化并不影响三个倍频系数之间的比值及相对符号。图 3 表明奇次项晶格场 V_i 的出现对于 χ_{111} 系数并无影响; 而 χ_{311}, χ_{333} 两系数与 V_i 之间恰有正比关系。这和我们原先的理论完全一致。 $(B_3O_6)^{3-}$ 基团的完整点群对称是 D_{3h} , 在这一点群对称下, 按理该基团只可能产生一个倍频系数 χ_{111} 。但是对于 β - BaB_2O_4 晶体, $(B_3O_6)^{3-}$ 基团受到奇次项晶格场 V_i 的作用 (V_i 的方向为极轴方向, 也即 Z 方向), 从而使 $(B_3O_6)^{3-}$ 基团的点群对称由 D_{3h} 降为 C_{3v} , 并产生了 χ_{311}, χ_{333} 系数。按照文献 [3] 的讨论, 当 V_i 相对于基团的

图2 (B_3O_6)³⁻基团倍频系数、第一吸收峰与马德隆位能 V_{Ma} 之间的关系图3 (B_3O_6)³⁻基团倍频系数与奇次项晶格场之间的关系

能隙是一个小量时, 倍频系数应和 V_s 成正比关系。图3清楚地阐明了 V_s 与倍频系数间这一正比关系。

由于 β -BaB₂O₄ 晶体中 (B_3O_6)³⁻基团是以共价键为主形成的, 因此很难使用准确方法算出 V_{Ma} 和 V_s 的精确数值。在本文中, 我们只计算了 Ba²⁺ 离子相对于 (B_3O_6)³⁻基团电子的 V_{Ma} 与 V_s 数值。结果表明, $V_{Ma}^{(O)} - V_{Ma}^{(B)} = -2.5\text{eV}^{1)}$ 。若把此值代入(3)式中, 得到 (B_3O_6)³⁻基团的能隙约为 904 Å 左右, 这和 β -BaB₂O₄ 晶体的吸收边低于 1000 Å 这一实验事实基本上符合²⁾。使用同样方法得到奇次项晶格场数值为 $V_s^{1-2} = -0.7\text{eV}$; $V_s^{3-4} = +0.8(V_s^{1-2})$, 这里 V_s 的上标指四个不等效的 (B_3O_6)³⁻基团。利用这些数值, 再按文献[6]所给出的计算式, 即可求得四个不等效 (B_3O_6)³⁻基团的微观倍频系数(见表1)。进一步使用文献[7]的公式就可求得 β -BaB₂O₄ 晶体的宏观倍频系数 d_{ijk} , 见表2。

为了进一步研究 (B_3O_6)³⁻基团的共轭 π 轨道对晶体宏观倍频系数的贡献, 本文还特别计算了 (B_3O_6)³⁻基团的共轭 π 轨道对基团微观倍频系数的贡献(部分结果已列入表1中), 计算表明 $\chi_{ijk}^{\pi}/\chi_{ijk}^{\sigma} > 90\%$ 。由此可见, β -BaB₂O₄ 晶体的倍频效应确实来自 (B_3O_6)³⁻平面基团的共轭 π 轨道。这一结果还表明了两个重要的事实: (1) 在相同的不对称性条件下, 共轭 π 轨道对倍频效应的贡献要比 σ 键大一个数量级以上。(2) 对于具有共轭 π 轨道的平面基团而言, 即使没有不同电子授受体作为取代基, 依靠 π 轨道本身的电荷不对称分布, 同样可能产生较大的倍频效应。显然, 这两个结论和我们在文献[6]和[8]中所提出的论点是完全一致的。实质上, 也正是基于文献[6]和[8]的计算, 才促使我们把探索

1) $V_{Ma}^{(O)}$ 代表 (B_3O_6)³⁻环中氧原子处的 V_{Ma} ; $V_{Ma}^{(B)}$ 代表硼原子处的 V_{Ma} , 氧、硼原子的净电荷数由 CNDO/S 方法计算得到, 并经过自洽处理。

2) β -BaB₂O₄ 晶体吸收边的精确数值, 因实验仪器的限制, 还未能测出。

表1 两种 $(B_3O_6)^{3-}$ 基团的微观倍频系数 ($\times 10^{-3} \text{esu}$)

χ_{ijk}	$V_i^{1-2} = -0.7 \text{eV}$		$V_i^{3-4} = -0.56 \text{eV}$
	所有轨道	共轭 π 轨道	所有轨道
111	2.082	1.925	2.074
122	-2.082	-1.925	-2.074
311	-0.1524	-0.1382	0.1218
322	-0.1524	-0.1382	0.1218
333	-0.01838	-0.01838	0.0147
第一吸收峰位置	904 Å	904 Å	903 Å

表2 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ 晶体的宏观倍频系数 ($\times 10^{-9} \text{esu}$)

d_{ijk}	计 算 值	实 验 值
111	3.78	$\pm(4.60 \pm 0.30)$
222	-0.022	$< -(1/20)d_{111}$
311	-0.038	$\leq -(0.07 \pm 0.03)d_{111}$
322	-0.038	$= d_{311}$
333	-0.0039	≈ 0

注: 由于在计算 $(B_3O_6)^{3-}$ 基团的微观倍频系数时, 我们采用理想的 (B—O) 环结构, 由此所产生的误差对 d_{111} 影响很小, 但对其余系数影响比较大。另外, 由于 V_i 的计算也有一定的误差, 所以 d_{222} , d_{311} , d_{322} , d_{333} 的计算值是近似的

新型非线性光学材料的方向指向寻找具有共轭 π 轨道的无机平面结构的基团。新型紫外非线性光学晶体 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ^[1] 就是在这一认识的基础上发现的。

三、结 论

应用“基团理论”的观点, 采用简单的 CNDO/S 计算方法, $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ 晶体倍频系数的计算值和实验值符合很好, 计算所得的倍频系数不仅其绝对值、相对值接近实验值, 其相对符号也与实验结果完全一致。这再次证明了基团理论的正确性, 并说明这一理论工作已能对探索新型非线性光学材料起到一定的作用。

参 考 文 献

- [1] 陈创天等, 中国科学, 待发表.
- [2] 卢绍芳、何美云、黄金陵, 物理学报, **31**(1982), 948.
- [3] 陈创天, 物理学报, **25**(1976), 146; 中国科学, (6)(1977), 576.
- [4] N. Mataga, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **31**(1958), 453.
- [5] J. Del-Bene and H. H. Jaffe, *J. Chem. Phys.*, **48**(1968), 1807; G. Kuehnlenz and H. H. Jaffe, *J. Chem. Phys.*, **58**(1973), 2238.
- [6] 陈创天、刘执平、沈荷生, 物理学报, **30**(1981), 715.
- [7] 陈创天、陈孝琛, 物理学报, **29**(1980), 1000.
- [8] 陈创天、陈孝琛、刘执平, 科学通报(数、理、化专辑) (1980), 280.

THE THEORETICAL CALCULATION OF SHG COEFFICIENTS OF β -BaB₂O₄ CRYSTAL

LI RU-KANG CHEN CHUANG-TIAN

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

ABSTRACT

β -BaB₂O₄ crystal is a new-type ultraviolet SHG crystal as found in our Institute for the first time. In this paper, on the basis of our theoretical work of "An anionic group theory of non-linear optical effects of the crystals" and the theory of odd-ordered crystal field produced by A-site cation, we have calculated SHG coefficients of β -BaB₂O₄ crystal by using CNDO/S approximations. The calculated values agree satisfactorily with the experimental data, for both absolute values and relative sign of the above coefficients. The result shows that the conjugate π orbitals of anionic group (B₃O₆)³⁻ give major contribution to the SHG coefficients. Moreover, it also shows that the CNDO/S-approximation is a suitable method for calculating molecular orbitals of covalent-bonded (B₃O₆)³⁻ group in crystals.