

使用基团理论计算 $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体的倍频系数

吴以成¹⁾ 陈创天

(中国科学院福建物质结构研究所)

1984年10月5日收到

提 要

本文使用基团理论计算 $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (简称 KB5) 晶体的倍频系数, 得到 $d_{31} = 2.61 \times 10^{-10}$ esu, $d_{32} = 0.07 \times 10^{-10}$ esu, $d_{33} = 3.26 \times 10^{-10}$ esu, 与实验值符合较好. 计算结果表明: 氢键对 KB5 晶体的倍频系数有影响. 本文还分析了 KB5 晶体倍频系数小的起因, 除去 $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^{-1}$ 基团的微观倍频系数小外, 还在于基团的空间排列方式不利, 导致最大的微观倍频系数 χ_{123} 相互抵消. 最后, 本文提出了在含四配位硼原子的硼氧化合物中寻找倍频新材料的结构判据.

一、引 言

五硼酸钾 ($\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 简称 KB5) 晶体是一种能透过 $1650 \text{ \AA}$ 光波的紫外倍频材料, 但它有一个很大的缺点: 非线性光学效应太小. 与 KB5 同属于硼氧化合物型的非线性光学材料 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ^[1] 的倍频系数是 ADP 晶体的 4 倍, 而 KB5 晶体的倍频系数只有 ADP 的 0.1 倍. Dewey^[2] 曾利用转换效率和有效倍频系数之间的关系估计 KB5 的

$$d_{31} = 1.09 \times 10^{-10} \text{ esu}, d_{32} = 0.08 \times 10^{-10} \text{ esu}.$$

Dewey 等人^[3] 根据 Miller 定则却认为 KB5 的 $d_{32}/d_{31} = 0.78$. 但迄今还未有人对 KB5 晶体的倍频系数作过理论上的计算, 也未能解释 KB5 晶体倍频系数小的原因.

晶体非线性光学效应的离子基团理论^[4] 将晶体的宏观倍频效应和晶体的基本结构单元——基团的微观倍频效应联系了起来, 提出晶体的倍频效应是基团微观倍频效应的几何迭加. 本文使用基团理论计算 KB5 晶体的倍频系数并分析其倍频系数小的原因, 为进一步寻找非线性光学新材料提供结构判据.

二、晶格场对基团局域化分子轨道计算的修正

基团理论认为晶体的非线性光学效应是入射光波和电子的局域化轨道运动相互作用的结果, 基团的微观倍频系数可以用基团的局域化分子轨道来进行计算. 因为阴离子基

1) 中国科技大学应用化学系研究生.

团的电子处于晶体中阳离子以及其它阴离子基团所产生的静电场作用之下,我们在用 CNDO 近似方法计算基团局域化分子轨道时,首先要考虑晶格场的影响.

电子的晶格场位能项 V 可以包括到分子实 Hamilton 量 H 中:

$$H = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_B V_B + V \quad (1)$$

利用点电荷近似模型求出晶格场位能 V . 如图 1 所示, e 代表基团中的一个电子, A_i 代表该基团外的第 i 个离子或离子基团.

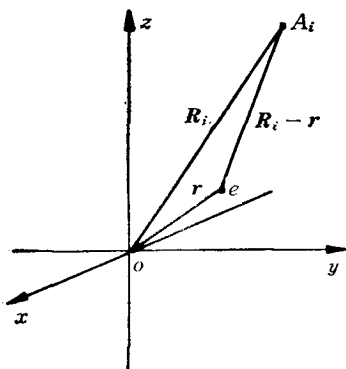


图 1 电子 e 和晶格点电荷 A_i 的坐标

$$V = \sum_i \frac{g_i \cdot e}{|R_i - r|}. \quad (2)$$

式中 g_i 是 A_i 的有效电荷, R_i 和 r 分别是 A_i 和 e 的矢径, $\sum_i$ 表示对晶体中所有的 A_i 求和.

用球谐函数对 (2) 式作展开,取一级近似,

$$\begin{aligned} V &= \sum_i \frac{g_i \cdot e}{|R_i|} + \sum_i \frac{g_i \cdot e \cdot x_i}{|R_i|^3} \cdot x \\ &\quad + \sum_i \frac{g_i \cdot e \cdot y_i}{|R_i|^3} \cdot y + \sum_i \frac{g_i \cdot e \cdot z_i}{|R_i|^3} \cdot z \\ &= V^{(0)} + V_x^{(1)} \cdot x + V_y^{(1)} \cdot y \\ &\quad + V_z^{(1)} \cdot z. \end{aligned} \quad (3)$$

式中 x, y, z 和 x_i, y_i, z_i 分别是 e 和 A_i 的坐标.

对每一个给定的晶体而言, $V^{(0)}, V_x^{(1)}, V_y^{(1)}$ 和 $V_z^{(1)}$ 都是常量,与电子 e 在基团中的位置无关.

利用 (1) 式和 (3) 式,得到修正的实 Hamilton 量

$$\begin{aligned} H_{\mu\mu} &= \left\langle \mu \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_B V_B + V^{(0)} + V_x^{(1)} \cdot x + V_y^{(1)} \cdot y + V_z^{(1)} \cdot z \right| \mu \right\rangle \\ &= U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} V_{AB} + V^{(0)}. \end{aligned}$$

$V^{(0)}$ 是常量,不必纳入对角项,所以 $H_{\mu\mu}$ 无须修正,仍为

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} V_{AB}. \quad (4)$$

对于非对角矩阵元,有

$$\begin{aligned} H_{\mu\nu} &= \left\langle \mu \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_B V_B + V^{(0)} + V_x^{(1)} \cdot x + V_y^{(1)} \cdot y + V_z^{(1)} \cdot z \right| \nu \right\rangle \\ &= (\beta_{AB}^0 - V^{(0)}) S_{\mu\nu} + V_x^{(1)} \langle \mu | x | \nu \rangle + V_y^{(1)} \langle \mu | y | \nu \rangle + V_z^{(1)} \langle \mu | z | \nu \rangle. \end{aligned} \quad (5)$$

于 z 轴(见图 2).

KB5 晶体中含有氢键,每个 $[\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH})_4]^{-1}$ 基团通过氢键 $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ 与另外两个基团及两个 H_2O 键合,四个 H^+ 离子并不完全属于一个基团所有. 我们考虑两种可能状态: A) 四个 H^+ 完全属于一个基团,基团表示为 $[\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH})_4]^{-1}$; B) 四个 H^+ 完全不属于一个基团,基团表示为 $[\text{B}_3\text{O}_{10}]^{-5}$. 显然真实状态应处于这两个极端状态之间. 假如我们用 S 表示 $[\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH})_4]^{-1}$ 基团存在的几率,则基团微观倍频系数可由下式表示:

$$\chi_{ijk} = S \cdot \chi_{ijk}^A + (1 - S) \chi_{ijk}^B. \quad (6)$$

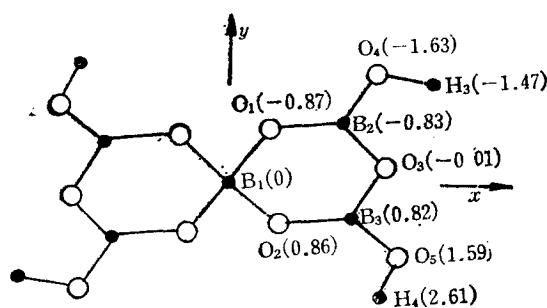


图2 $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^{-1}$ 基团构型(沿 z 轴投影, 括号内数值表示高度, 单位是 $\text{\AA}$.)

式(6)中 χ_{ijk}^A 和 χ_{ijk}^B 分别是基团 $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^{-1}$ 和 $[\text{B}_5\text{O}_{10}]^{-5}$ 的微观倍频系数, S 取 0.6—0.4 时当可反映基团的真实状态.

根据 KB5 的晶体结构, 利用(3)式求得晶格

对于具有旋转轴的晶体, $V_x^{(1)} = V_y^{(1)} = 0$,

对于属于 C_s 点群的晶体, $V_z^{(1)} = 0$.

三、KB5 晶体倍频系数的计算

KB5 晶体属于 A_{ba} 空间群^[5], 晶胞参数是:

$$a = 11.062 \text{ \AA}, b = 11.175 \text{ \AA}, c = 9.041 \text{ \AA}.$$

单位晶胞内含有 4 个 $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^{-1}$ 基团, 其中两个基团在空间的取向排列一致, 另两个基团与它们互为映象. $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^{-1}$ 基团具有 c_2 点群对称性, 可以看成由两个平面 B—O 六元环相互交叉连接而成, 中心硼原子 B_1 取四配位结构, 二次轴通过 B_1 , 平行场位能 $V^{(0)} = -6\text{eV}$; $V_x^{(1)} = V_y^{(1)} = 0$; $V_z^{(1)} = -0.6\text{eV}$.

使用 CNDO/2 型近似计算方法计算基团的单电子分子轨道, 然后用文献[6]给出的单电子波函数倍频系数计算式求出基团的微观倍频系数. 这一系列计算式已经备有通用计算程序. 为了分析晶格场位能对倍频系数的影响程度, 对自由态的 $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^{-1}$ 基团(即 $V^{(0)}=0$; $V_z^{(1)}=0$)也作了计算, $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^{-1}$ 基团倍频系数的计算结果列于表 1.

表 1 $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^{-1}$ 基团微观倍频系数计算值
(单位: 10^{-31}esu)

	晶 格 场 位 能		相对变化值 $\Delta\chi_{ijk}/\chi_{ijk}$ (自由态)
	$V^{(0)} = -6\text{eV}; V_z^{(1)} = -0.6\text{eV}$	$V^{(0)} = 0; V_z^{(1)} = 0$	
χ_{123}	1.051	1.140	-7.8%
χ_{311}	0.527	0.618	-14.7%
χ_{322}	-0.031	-0.054	-42.6%
χ_{333}	0.538	0.631	-14.7%

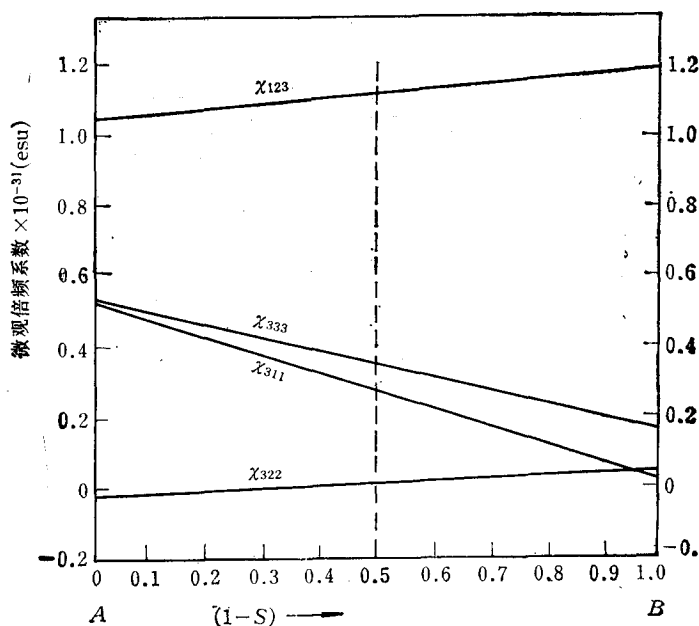


图3 氢键对基团微观倍频系数的影响
A为 $[B_3O_6(OH)_4]^{-1}$ 态; B为 $[B_3O_6]^{-1}$ 态

图3表明了氢键对基团微观倍频系数的影响。我们取参数 $S = 0.5$ 计算 KB5 晶体的倍频系数,结果列于表2。

表2 KB5 晶体倍频系数计算结果

	微观倍频系数 ($\times 10^{-31} \text{esu}$)	宏观倍频系数 ($\times 10^{-10} \text{esu}$)		
	计算值	计算值	实验值(1) ^[2]	实验值(2)*
χ_{123}	1.124	0		
χ_{311}	0.285	2.61	1.09	(-)2.53
χ_{322}	0.007	0.07	0.08	1.04
χ_{333}	0.356	3.26		2.88

* 山东大学晶体研究所,私人通讯。

四、结果讨论

1. 在基团局域化分子轨道计算中,我们考虑了晶格场对电子的静电作用。由表1可知,与自由态基团相比较,晶格场作用下的基团微观倍频系数 χ_{123} , χ_{311} , χ_{322} 以及 χ_{333} , 其数值依次改变了一7.8%, -14.7%, -42.6% 和 -14.7%。由于倍频系数的实验值误差范围本身就达到 $\pm 20\%$, 可见晶格场位能对 χ_{123} , χ_{311} 和 χ_{333} 影响很小。至于 χ_{322} , 因其绝对数值很小,故相对变化较大,而晶格场位能的计算是近似的,这就可能使 χ_{322} 的计算

值产生偏差. 如果能获得更精确的晶格场位能数值, χ_{322} 的计算值可能会更准确.

2. 氢键对 KB5 晶体的倍频系数有影响. 对于 (6) 式, 若假设 H 完全属于基团, 取 $S = 1$, 则有 $d_{31} = 4.82 \times 10^{-10} \text{esu}$, $d_{32} = -0.28 \times 10^{-10} \text{esu}$, $d_{33} = 4.92 \times 10^{-10} \text{esu}$. 若假设 H 完全不属于基团, 取 $S = 0$, 则得到 $d_{31} = 0.39 \times 10^{-10} \text{esu}$, $d_{32} = 0.41 \times 10^{-10} \text{esu}$, $d_{33} = 1.59 \times 10^{-10} \text{esu}$. 真实情况当然是在这两种极端状态之间. 当 S 取 0.6—0.4 时, d_{31} 等于 $3.05-2.16 \times 10^{-10} \text{esu}$, d_{32} 等于 $-0.004-0.13 \times 10^{-10} \text{esu}$, d_{33} 等于 $3.59-2.95 \times 10^{-10} \text{esu}$, 与实验值符合较好. 其中 d_{31} 计算值符号与实验值 (1) 一致而不同于实验值 (2), 原因有待进一步分析. 值得指出的是, 迄今国内外文献均未见报道过 KB5 晶体的 d_{33} 计算值或实验值. 我们是在完成以上计算工作后才获悉山东大学晶体研究所对 KB5 晶体的测试值, 由此也可检验我们计算方法的正确程度. 上述结果也表明, 根据晶体的倍频效应有可能对氢键的存在形式作出判断, 在 KB5 晶体中, H 完全属于阴离子基团的几率大约是 40—60%. Pauling^[7] 曾根据原子电负性差值预料在氢键 $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ 中, H 与较远邻近的氧原子生成共价键时, $1s$ 轨道有 39% 未被使用, 这我们的判断基本一致.

3. 我们对 KB5, ADP 和 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ 的基团构型作一比较. KB5 含有四配位硼原子, ADP 含有四配位磷原子, 它们的基团构型都是四配位的. $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ 含平面六元环基团 $[\text{B}_3\text{O}_3]^{-3}$. 在基团理论的研究工作中^[4,6]曾讨论过, 具有平面结构的基团有利于产生大的倍频效应. 因此 KB5 晶体倍频系数比 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ 小易于理解. 但为什么 KB5 晶体倍频系数比 ADP 还要小一个数量级呢? 我们的计算结果解答了这个问题. 就基团微观倍频系数而言, KB5 与 ADP 相差并不多, $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^{-1}$ 基团的 χ_{123} 等于

$$1.051 \times 10^{-31} \text{esu},$$

$[\text{B}_5\text{O}_{10}]^{-5}$ 基团的 χ_{123} 等于 $1.196 \times 10^{-31} \text{esu}$ (见图 3), 而 ADP 晶体的 $[\text{PO}_4]^{-3}$ 基团 χ_{123} 等于 $1.336 \times 10^{-31} \text{esu}$ ^[9]. 只是由于 KB5 晶体的对称要素中具有反映面, 各个 $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^{-1}$ 基团在 x 方向排列相反, 致使 χ_{123} 相互抵消, 仅有 χ_{311} , χ_{322} 和 χ_{333} 对晶体宏观倍频效应作出贡献, 而这些分量对一个四配位基团来说是相当小的, 这就是导致 KB5 晶体倍频系数小的根本原因.

综上所述, KB5 晶体倍频效应小的原因除去四配位的基团结构不利于产生倍频效应外, 还在于基团的空间排列方式不利, 致使数值最大的分量 χ_{123} 相互抵消. 另一方面, 通过 KB5 晶体倍频效应的计算也给我们一个启示: 在具有非平面型硼氧基团中, 仍旧可能得到具有 $[\text{PO}_4]^{-3}$ 基团数量级的倍频效应, 从而使得我们有可能在硼氧化合物中探索出具有 ADP 数量级的新型非线性光学晶体. 在已知的上千种硼氧化合物中, 含有三配位硼原子平面基团的化合物不超过一百种, 90% 以上的硼氧化合物都具有含四配位硼原子的非平面基团, 因而在非平面构型的硼氧化合物中寻找具有 ADP 级的非线性光学新材料是完全有可能的. 问题在于基团的空间取向排列要有利于微观倍频系数几何迭加, 这就要求基团和晶体的对称性对 χ_{ijk} 非零分量的限制不发生矛盾. 例如, 通过计算我们已知基团 $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^{-1}$ 和 $[\text{B}_5\text{O}_{10}]^{-5}$ 都有数值较大的 χ_{123} 分量, 如果晶体的对称性属于

1) 陈创天等, 私人通信.

C_2 或 D_2 (点群 C_2 和 D_2 都允许有非零分量 χ_{123}), 微观的 χ_{123} 分量不会互相抵消, 晶体就具有宏观 χ_{123} (即 d_{14} 或 d_{36}) 系数, 这将使这类硼酸盐晶体具有 ADP 级的倍频效应. 由此可推想, 假如 KB5 晶体的对称性不是 C_{2v} 而是 D_2 , 由于微观倍频系数 χ_{123} 约是 χ_{311} 的 5 倍, 晶体的宏观倍频系数也将相应增加为 ADP 的 0.5 倍. 我们注意到 BaB_5O_{13} 的结构中含有 $[B_5O_{10}]$ 基团, 且晶体正好属于 D_2 点群, 经粉末倍频效应测试发现它的倍频信号是 ADP 的 0.45 倍, 这是一个很有趣的例证.

南开大学杨延勇参加了部分计算工作, 谨此致谢.

参 考 文 献

- [1] 陈创天等, 中国科学 B 辑, (7)(1984), 598.
- [2] H. J. Dewey, *IEEE J. Quant. Elect.*, **QE-12**, (1976), 303.
- [3] C. F. Dewey *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **26** (1975), 714.
- [4] 陈创天, 物理学报, **25**(1976), 146; 中国科学, (6) (1977), 579.
- [5] W. H. Zachariasen, H. A. Plettinger, *Acta Cryst.*, **16** (1963), 376.
- [6] 陈创天等, 物理学报, **30**(1981), 715.
- [7] L. 鲍林著, 卢嘉锡等译, 化学键的本质, (1966 年)

CALCULATION OF SHG COEFFICIENT OF KB5 CRYSTAL BASED ON IONIC GROUP THEORY

WU YI-CHENG

(The Applied Chemistry Department of Chinese University of Science and Technology, Hefei)

CHEN CHUANG-TIAN

(Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Academia Sinica, Fuzhou)

ABSTRACT

Based on the ionic group theory, the SHG coefficients of KB5 crystal have been calculated, which leads to the following values $d_{31}=2.61\times 10^{-10}$ esu, $d_{32}=0.07\times 10^{-10}$ esu and $d_{33}=3.26\times 10^{-10}$ esu. They agree fairly well with the experimental ones. Our calculation results indicate that the hydrogen bond of (B_5O_{10}) ionic group has a large effect on the coefficients of KB5 crystal. we are therefore able to determine to how large an extent the H belongs to the ionic group. The probability of the H belonging to the ionic group is about 40—60%. Furthermore, the reasons for too small SHG coefficient of KB5 have been analysed. In addition to the small microscopic SHG coefficients of (B_5O_{10}) group, the space arrangement of (B_5O_{10}) group is in an unfavourable manner so that the largest microscopic SHG coefficients, χ_{123} , are cancelled each other. Finally, some structural requirements are proposed to search for the new type non-linear optical crystals among the B-O compounds, composed of six-membered rings, each having three borons in trigonal and tetrahedral coordination.