

晶体非线性光学效应的基团理论和新型非线性光学材料探索

激光是 60 年代出现的新技术，在以后的 25 年中获得了极大的发展。激光技术的出现不仅使传统的光学技术完全改变了面貌，而且由于激光束在方向性、相干性、单色性和高储能性等方面具有突出的优点，已对工业、农业、军事、商业以致人们的日常生活产生了很大影响。目前，仅是高功率工业激光器与军用激光器的整个世界市场已达 150 亿美元，而且每年又以 10% 的速度增长，因而估计到公元 2000 年左右，在美、日等发达的资本主义国家内，就能完整建成一门新的高技术产业——光电子工业，这主要包括：光通信、光信息处理、存储及全息术、光图像处理及传输、光计算机、激光武器、激光精密加工、激光化学、激光医学，甚至家用的光电子产品。然而，激光技术的每一个发展和应用，都与晶体的非线性光学效应密切相关。这主要是因为激光器件本身只提供了一个高强度的相干光源，只有对该光源进行变频、调幅、调相、调偏（偏振方向）后，激光才能作为信息传递的媒介，以及起到能源作用。目前，这一任务主要是依靠非线性光学（包括电-光）晶体来完成。因此近年来，随着激光技术的广泛发展和应用，非线性光学晶体在这一领域中的地位与日俱增，与此同时，对其性能的要求越来越多样化，对其质量的要求也越来越高。为了适应这一形势，寻找效应更大、质量更好、频谱更宽的新型非线性光学材料，已是当前材料科学的前沿课题之一。

和激光技术一样，材料科学在过去几十年里获得了飞速发展。材料的制造方法、测试手段不断被完善，众多具有特殊功能的材料被发现并制造出来，这些材料在各个不同领域中获得了广泛的应用。近些年来，从事材料科学研究的工作者已不满足仅仅对材料做一些常规、琐碎、繁杂的测试以发现材料的某些固有性质是否适合于某种需要，而是希望能根据材料的微观结构和组成来阐明材料应具有的各种性质，并据此设计、制造出具有特定性能的材料来。另一方面，量子化学也得到了很大发展，特别有了大型、高速的电子计算机以后，越来越多的量子化学计算方法被提出，计算结果也越来越精确，使得人们对原子、分子的电子结构有了更深入、更准确的认识。按理，量子化学在材料的微观结构和宏观性能相互间关系的研究上大有用武之地，但实际上，很长一段时间里量子化学与材料科学间的联系非常少。往往量子化学家“只是关心由这几个原子组成的分子，其基态或少数几个激发态的描述”，而材料科学家则“忙于自己的日常工作以致于无暇顾及理论方面的进展和所取得的最新结果”^[1]。直到近十余年，人们才开始注意到了这一点^[1-3]，这正如文献 [1] 所指出的：“为了促进量子化学家与材料科学间的联系，也许需要一类新的专家，他们的主要工作将是帮助相邻学科专家间使用共同语言”，“这将在双方研究中开辟一个新领域”。由此可见量子化学与材料科学间互相联系的重要性，也指出了量子化学应用的一个重要方向。

对于新型非线性光学材料的探索研究，福建物质结构研究所自 1966 年起就着手研究此类材料的微观结构与宏观性能相互间关系。借助于固体电子结构及量子化学理论，陈创天详细探讨了晶体非线性光学效应的微观机理，并于 1974 年正式提出了“晶体非线性光学效应的离子基团理论”^[4]。该理论的中心思想是：“晶体的非线性光学效应是一种局域化效应，它是入射光波和各个阴离子基团中的电子相互作用的结果。晶体的宏观倍频系数是基团微观倍频系数的几何叠加，而基团的微观倍频系数可以用基团的局域化分子轨道通过二级微扰理论进行计算。”1974—1977 年期间，在“基团理论”的基础上，更系统地研究及阐明了对于非线性光学效应起主要作用的阴离子基团在晶体结构中的取向、排列等微观结构因素与宏观非线性光学效应之间的相互关系^[5-8]，从而提出了对探索新型非线性光学晶体有一定作用的结构判据。1977 年后，在卢嘉锡教授全力支持下，陈创天组建了新型非线性光学晶体研究组，正式开始按照“基团理论”所提出的基本观点进行

产生了很大影响。目前,仅是高功率工业激光器与军用激光器的整个世界市场已达 150 亿美元,而且每年又以 10% 的速度增长,因而估计到公元 2000 年左右,在美、日等发达的资本主义国家内,就能完整建成一门新的高技术产业——光电子工业,这主要包括:光通信、光信息处理、存储及全息术、光图像处理及传输、光计算机、激光武器、激光精密加工、激光化学、激光医学,甚至家用的光电子产品。然而,激光技术的每一个发展和应用,都与晶体的非线性光学效应密切相关。这主要是因为激光器件本身只提供了一个高强度的相干光源,只有对该光源进行变频、调幅、调相、调偏(偏振方向)后,激光才能作为信息传递的媒介,以及起到能源作用。目前,这一任务主要是依靠非线性光学(包括电-光)晶体来完成。因此近年来,随着激光技术的广泛发展和应用,非线性光学晶体在这一领域中的地位与日俱增,与此同时,对其性能的要求越来越多样化,对其质量的要求也越来越高。为了适应这一形势,寻找效应更大、质量更好、频谱更宽的新型非线性光学材料,已是当前材料科学的前沿课题之一。

和激光技术一样,材料科学在过去几十年里获得了飞速发展。材料的制造方法、测试手段不断被完善,众多具有特殊功能的材料被发现并制造出来,这些材料在各个不同领域中获得了广泛的应用。近些年来,从事材料科学研究的工作者已不满足仅仅对材料做一些常规、琐碎、繁杂的测试以发现材料的某些固有性质是否适合于某种需要,而是希望能根据材料的微观结构和组成来阐明材料应具有的各种性质,并据此设计、制造出具有特定性能的材料来。另一方面,量子化学也得到了很大发展,特别有了大型、高速的电子计算机以后,越来越多的量子化学计算方法被提出,计算结果也越来越精确,使得人们对原子、分子的电子结构有了更深入、更准确的认识。按理,量子化学在材料的微观结构和宏观性能相互间关系的研究上大有用武之地,但实际上,很长一段时间里量子化学与材料科学间的联系非常少。往往量子化学家“只是关心由这几个原子组成的分子,其基态或少数几个激发态的描述”,而材料科学家则“忙于自己的日常工作以致于无暇顾及理论方面的进展和所取得的最新结果”^[1]。直到近十余年,人们才开始注意到了这一点^[1-3],这正如文献[1]所指出的:“为了促进量子化学家与材料科学间的联系,也许需要一类新的专家,他们的主要工作将是帮助相邻学科专家间使用共同语言”,“这将在双方研究中开辟一个新领域”。由此可见量子化学与材料科学间互相联系的重要性,也指出了量子化学应用的一个重要方向。

对于新型非线性光学材料的探索研究,福建物质结构研究所自 1966 年起就着手研究此类材料的微观结构与宏观性能相互间关系。借助于固体电子结构及量子化学理论,陈创天详细探讨了晶体非线性光学效应的微观机理,并于 1974 年正式提出了“晶体非线性光学效应的离子基团理论”^[4]。该理论的中心思想是:“晶体的非线性光学效应是一种局域化效应,它是入射光波和各个阴离子基团中的电子相互作用的结果。晶体的宏观倍频系数是基团微观倍频系数的几何叠加,而基团的微观倍频系数可以用基团的局域化分子轨道通过二级微扰理论进行计算。”1974—1977 年期间,在“基团理论”的基础上,更系统地研究及阐明了对于非线性光学效应起主要作用的阴离子基团在晶体结构中的取向、排列等微观结构因素与宏观非线性光学效应之间的相互关系^[5-8],从而提出了对探索新型非线性光学晶体有一定作用的结构判据。1977 年后,在卢嘉锡教授全力支持下,陈创天组建了新型非线性光学晶体研究组,正式开始按照“基团理论”所提出的基本观点进行

非线性光学材料的探索研究。该研究组的主要工作内容是对于能透过紫外光的硼-氧化物，按基团理论的观点进行系统的分类。对其中几种主要结构类型的(B-O)基团，采用本组按“基团理论”提出的计算公式所编制的程序^[9,10]进行了系统的计算^[11]，由此提出 $(B_3O_6)^{3-}$ 和 $(B_3O_7)^{5-}$ 两种(B-O)基团为最有前途的紫外非线性光学晶体的基本结构单元^[12]。在此基础上，通过粉末样品的合成、粉末倍频效应的测试、(B-O)化合物相变动力学及相关体系的相图研究以及高质量大单晶的培养，终于成功地发现了两种具有很大实用价值的新型非线性光学晶体——低温相偏硼酸钡(β -BaB₂O₄，简称BBO)^[12]和三硼酸锂(LiB₃O₅，简称LBO)^[13]。

表 1 紫外非线性光学晶体各种重要参数比较

晶体	透光范围 (nm)	倍频系数 单位: d ₃₆ (KOP)	可相匹配范围 (谐波范围 nm)	损伤阈值 (GW/cm ²)	物化性能
β -BaB ₂ O ₄	189—3000	d ₁₁ =4.10	189—1500	14.0 (1064nm) 10.0 (530nm)	抗潮解性能好， 机械性能好
AOP	150—1400	d ₃₆ =1.2	260—700	0.4 (530nm)	潮解
KB ₅ O ₈ ·4H ₂ O	165—1200	d _{eff} =0.11	190—590	1.0 (450nm)	潮解
Urea	210—1400	d ₁₄ =2.8	240—700	5 (1064nm) 3 (532nm)	特别易潮解
Li(CHO ₂)·H ₂ O	220—1200	d ₃₂ =2.5	295—590	—	潮解

与目前激光技术领域中常用的紫外非线性光学晶体相比，BBO 晶体是迄今为止能输出最短相干光波长^[14]、倍频效应最大^[12]、抗光损伤能力很高^[15]、调谐温度半宽度最宽^[15]的紫外非线性光学晶体(具体数据见表 1)。由于 BBO 晶体具有上述四个特点，目前它已被国际公认为是应用价值最好的紫外倍频、和频晶体^[15]。此外，BBO 晶体也是激光光参量振荡器的优良材料，目前已可得到从 0.201—2.6 μ m 的连续可调且有相当功率输出的相干光源，因而甚有希望取代染料激光器^[17]。由于 BBO 晶体具有如此突出的优点，在目前国际上重视的一些光学实验中，BBO 晶体正起着重要的作用，并被美国《激光和光电》杂志(Laser & Optonics)评为 1987 年 10 大激光高技术产品中的第 4 名^[16]。目前每年创汇约 130 万美元。

LiB₃O₅ 晶体是另一个按“基团理论”方法探索出的新型非线性光学材料^[13]，已向中、美、日三国申请了专利。该晶体具有极高的抗光损伤能力、极宽的角度调谐半宽度以及非常小的散角，并可实现 90°非临界相匹配。其倍频系数约为 2.7d₃₆ (KOP)^[13]，同时它的紫外吸收边已达 160nm，是迄今为止各种有效的非线性光学晶体中透过波长最好的晶体。因此 LBO 晶体将在高功率激光倍频、和频及输出波长短于 200nm 的波导谐波器件中发挥重要作用。

本研究成果是陈创天教授主持的研究集体长期坚持实践与理论、结构和性能、化学与物理相结合的研究方法所取得的。由于该研究组在非线性光学材料的理论研究及新材料探索研究中取得了上述重要进展，大大提高了我国在国际激光技术领域中的威望，曾先后应邀在各类大型国际会议上作学术报告 10 余次，均受到国际学术界的好评。

参 考 文 献

- [1] Calais J. L. , *Int. J. Quantum Chem.* , 1982, 21: 231.
- [2] Hayns M. R. , *Int. J. Quantum Chem.* , 1982, 21: 217.
- [3] Dobrotvorskii A. M. , *J. Struct. Chem.* , 1987, 28: 590.
- [4] 陈创天, *物理学报*, 1976, 25: 147.
- [5] 陈创天, *物理学报*, 1977, 26: 124.
- [6] 陈创天, *物理学报*, 1977, 26: 486.
- [7] 陈创天, *物理学报*, 1978, 27: 41.
- [8] 陈创天, *中国科学*, 1977, 6: 579.
- [9] 陈创天、陈孝琛、刘执平, *科学通报*, 数理化专辑, 1980, 22.
- [10] 李如康、陈创天, *物理学报*, 1985, 34: 823.
- [11] 陈创天、吴以成、李如康, *Chinese Phys. Lett.* , 1985, 2: 389.
- [12] 陈创天、吴柏昌、江爱栋、尤桂铭等, *中国科学*, 1984, B辑, 589.
- [13] 陈创天、吴以成、江爱栋等, *J. Opt. Soc. 1989 A. (B)*: 3.
- [14] Lago A. , Wallenstein R. , C. T. Chen, Y. X. Fan and R. L. Byer, *Opt. Lett.* , 1988, 12: 3.
- [15] Chen C. T. , Fan Y. X. , Eckardt R. C. , and Byer R. L. , *SPIE Proceedings*, 1987, 681: 12.
- [16] Higgins T. , *Lasers & Optronics*, 1987, 11: 60.
- [17] Heman Vanherzeele Chen C. T. , *Appl. Opt*, 1988, 27: 2634.