

新疆理化所等在非线光学响应机理研究中取得进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/12588.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

非线性光学由于其高阶物理过程而独具魅力，在固体激光、物质探测、光子通信、量子纠缠等领域应用广泛。1961年，科学家在石英晶体中观测到激光的二阶非线性过程；此后，非线性光学迎来了快速发展时期。在非线性光学微观机理研究中，科研人员从化学键、原子尺度上发展出一些理论模型和近似的方法，包括非谐振子模型、双能级模型、键电荷模型、键参数模型、电荷转移理论等，为非线性光学材料的内在机理和设计合成研究提供了理论基础；特别是，中科院院士陈创天在20世纪70年代提出了阴离子基团理论，在该理论的指导下，设计制备出一系列紫外/深紫外非线性光学晶体，奠定了我国在该领域的地位。在阴离子基团理论的指导下，相关研究问题能否进一步通过无任何经验参数的第一性原理计算用以量化原子及原子轨道对非线性光学贡献，从而阐明微观基团/阴离子基团对非线性光学效应贡献的本质机理？

中国科学院新疆理化技术研究所光电功能团队致力于非线性光学响应机制方面的研究。近期，该团队博士研究生雷兵华在研究员杨志华和潘世烈的指导下，与杭州师范大学、美国密苏里大学合作，对二阶非线性光学的微观基团响应及其与晶体宏观响应的机理有了进一步的研究进展。

经过长期努力，研究团队提出了一种严格求解微观基团对宏观非线性光学贡献的第一性原理方法。该方法基于紧束缚近似，采用Wannier函数局域化Bloch波函数，在希尔伯特空间中求得Wannier轨道在各能带中的权重，从而严格求解不同基团、原子及原子轨道对总的非线性光学系数的贡献。研究团队以硼酸盐 $b\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (b-BBO)、硼酸盐氟化物 $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$

(KBBF)、碳酸盐 KCaCO_3

F(图1)等非线性光学材料为研究对象，发现几乎所有的二阶非线性光学响应均来自与氧原子相关的轨道上。结果表明，在b

-BBO晶体中，桥氧的

成键轨道贡献几乎为0，端氧的弱相互作用

轨道(O-sp^2 -1,2)和未成键轨道(O-p_z)做出主要贡献。在KBBF及 KCaCO_3F 中，虽然 O-p_z 与 F-p_z 在能量区间上并无太大区别，但 O-p_z 轨道占主要贡献， F-p_z

却几乎无贡献。在 KCaCO_3

F中，O与K、Ca阳离子相互作用的 O-sp^2

-1,2在倍频响应中发挥重要作用，

有较大的贡献，而KBBF中 O-sp^2

-1,2轨道几乎无贡献。研究发现，非线性光学系数受对称性制约且对轨道所在的能量敏感。KBBF与 KCaCO_3F 中的Be-F和Ca-F所在的子晶格是中心对称的(图1d-e)，根据二阶非线性光学系数的性质，具有中心对称的晶格中的轨道本身无贡献，但存在非中心对称的子晶格的微扰(图2)，

如在KBBF和 KCaCO_3F 中的 F-p_z

轨道，因此，

它们对整体的贡献并不会严格为零，而是一个高阶小量。在 KCaCO_3F 中，费米面附近的 O-sp^2 -1,2处于非中心对称的晶格中，从而对二阶非线性光学系数做出较大贡献。然而， KBBF 中氧及 b-BBO 的桥氧 O-sp^2 -1,2是O分别与Be、B原子的相互作用，它们均处于非中心对称的晶格中，但它们离费米面相距甚远，因而，贡献较微弱。

综上，只有在形成非中心对称子晶格中并靠近费米面的轨道（即低能轨道）才会对二阶非线性光学系数做出实质贡献。上述分析基于对称性的考虑，普遍适用于非线性光学材料，还可能有助于识别及设计具有较大二阶非线性光学效应的新型非线性光学材料。研究团队提出的低能轨道非中心分布机理（Low-energy orbital non-centrosymmetric distribution, LOND）首次诠释了二阶非线性光学效应在原子和轨道层面的起源及响应机理。

相关研究成果发表在《物理评论快报》（Phys. Rev. Lett.）上。研究工作得到国家自然科学基金优青项目、中科院及新疆维吾尔自治区等的支持。

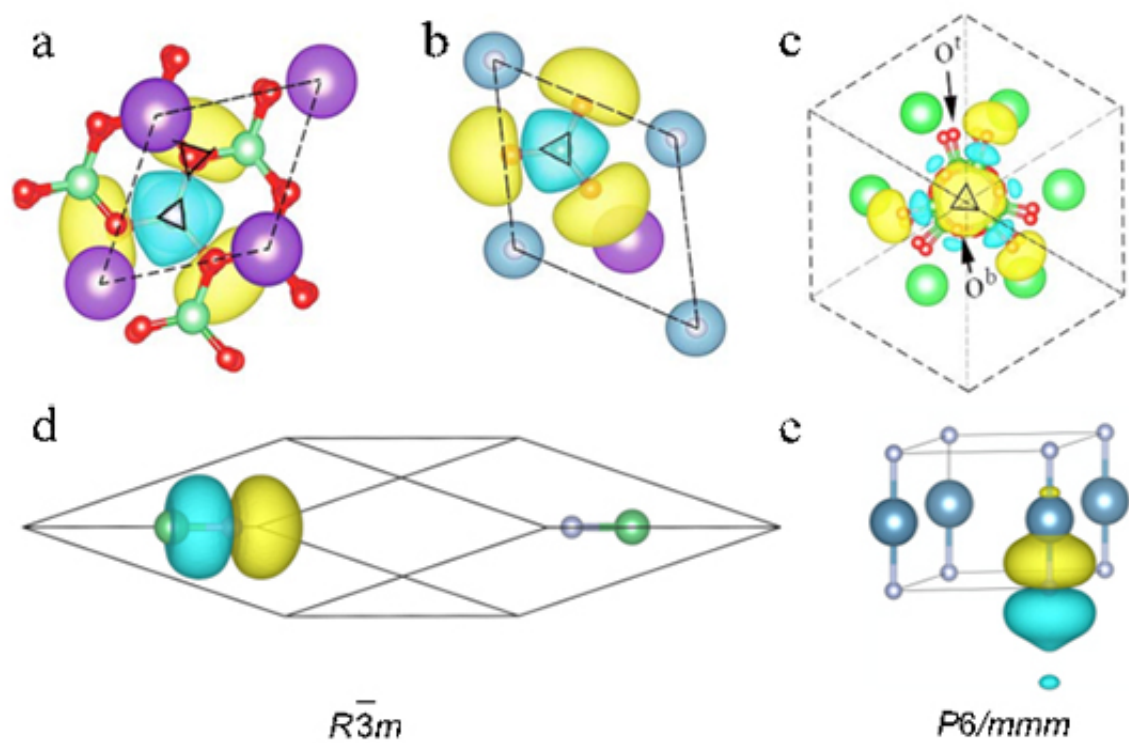


图1. $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ ， KCaCO_3F 及 $\text{b-BaB}_2\text{O}_4$ 的晶体结构与中心对称子晶格及部分Wannier轨道

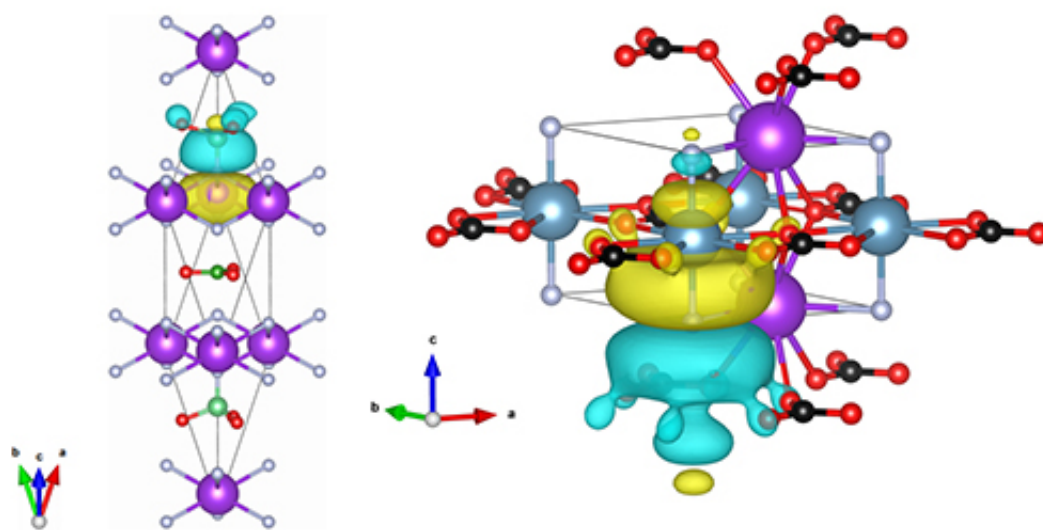


图2.非中心对称子晶格对KBBF和 KCaCO_3F 中F-pz低等值面的微扰

研究团队单位：新疆理化技术研究所

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发