

# 偏硼酸钡晶体倍频系数和 紫外吸收边的计算

祝继康 张冰 刘颂豪

(中国科学院安徽光学精密机械研究所)

## 提 要

偏硼酸钡( $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ )晶体是我国首创的一种新型非线性光学晶体。实验表明它的透光波段为190~3000 nm, 宏观倍频系数 $\chi^{(2)}$ 为 $4.6 \times 10^{-9}$  e.s.u.。CNDO/S计算能得到较好的 $\chi^{(2)}$ 值但紫外吸收边竟达90 nm, 离实验值太远。本文从芳香环的EHMO理论出发, 比较了几种无机芳香环和有机芳香环的单电子能谱, 得到 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ 晶体的紫外吸收边和倍频系数值, 跟实验值非常符合。针对紫外吸收边的争议, 我们还用精度较高的SCF-X $\alpha$ -SW方法计算了该晶体的电子能谱, 结果支持上述的EHMO计算。本文最后简单讨论了影响非线性晶体紫外吸收边和倍频系数的因素。

## 一、引 言

随着激光技术向短波方向的发展, 紫外波段的非线性晶体近年来引起许多激光工作者的兴趣<sup>[1]</sup>。最近福建物质结构研究所首次研制成功一种无机极性晶体偏硼酸钡( $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ )。它的物化性能良好, 倍频系数较高, 又有较宽的紫外透光波段, 是一种很有应用潜力的新型非线性光学晶体<sup>[2]</sup>。正因为它刚刚诞生, 所以在实验和理论两方面都还有些问题尚待解决。多次实验表明该晶体在190 nm附近有一个强吸收带, 190~3000 nm为透光波段(图1画出了190~220 nm波段的透射光谱, 220~3000 nm范围内无吸收峰)。在波长短于190 nm的光谱区由于实验条件较困难, 实验结果的可靠性尚待商榷。一种结果表明该区域为全吸收, 亦即190 nm是该晶体的紫外吸收边, 另一种结果则表明在100~190 nm波段内没有吸收峰<sup>[2]</sup>。CNDO/S的理论计算能够得到接近实验值的倍频系数, 但是不能得到190 nm处的吸收带。计算得到的紫外吸收边位于90 nm附近<sup>[2]</sup>, 这跟上述两种实验结果都不符合。

$\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ 晶体是由 $\text{Ba}^{+2}$ 和 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{-3}$ 两种离子交叉组成的阶梯式结构<sup>[3]</sup>。基本结构单元 $(\text{BaO}_6)^{-3}$ 在晶格内保持相当好的平面环状结构(见图2)。作者最近的工作表明EHMO理论对于无机芳香环的电子能谱和几何构形的计算是相当成功的<sup>[4,5]</sup>。在决定无机六元环

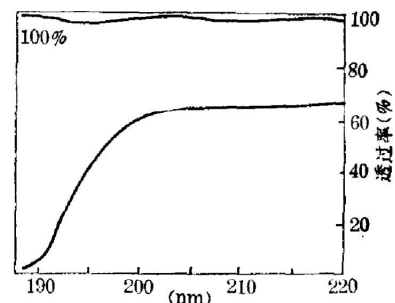


图1 190~220 nm  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ 晶体的透射光谱

Fig. 1 Transparent spectrum of  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  crystal in range of 190~220 nm

$S_3N_3$  的构形和单电子能谱时 EHMO 方法显然优于 CNDO/2 方法<sup>[5]</sup>。本文采用 EHMO 方法比较了几种有机和无机芳香环的单电子能谱, 得到了  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体的紫外吸收边和倍频系数, 和实验符合得较好。针对该晶体紫外吸收边的争议, 我们还采用比较精确的 SCF-X<sub>α</sub>-SW 方法计算了基团(B<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)<sup>-3</sup> 的单电子能谱。由于在这种方法中不引入经验参数, 因而可以消除人们对 EHMO 方法中经验参数的选择会影响计算结果的疑虑。鉴于人们寻找紫外波段非线性晶体的兴趣, 本文最后还讨论了影响晶体紫外吸收边和倍频系数的因素。

## 二、EHMO 计算方法

首先要选择计算方案。根据  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体的结构<sup>[3]</sup>, 可以认为硼氧环基团 (B<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)<sup>-3</sup> 对光吸收和倍频过程起主导作用。因而 EHMO 或 SCF-X<sub>α</sub>-SW 计算的对象只需局限于一个基团(B<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)<sup>-3</sup>。晶体的宏观倍频系数则等于这些基团的微观倍频系数的几何迭加。这个计算方案和陈创天的“阴离子配位基团理论”<sup>[6]</sup>是一致的。事实上, 当我们把计算对象扩大到近邻的 Ba<sup>+2</sup> 离子时, 得到的 EHMO 电子能谱和(B<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)<sup>-3</sup> 的电子能谱十分相似, 特别是紫外吸收边, 只相差 0.1 eV。

阴离子(B<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)<sup>-3</sup> 的几何参数取自 X 射线衍射数据<sup>[3]</sup>, 近似地认为一个单胞内的四个不等价环都是相同的平面环, 只是取向不同。

我们还计算了其它四种六元环: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>3</sub>, B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>H<sub>3</sub> 和 Li<sub>3</sub>F<sub>3</sub>。它们的几何参数和 (B<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)<sup>-3</sup> 一起列于表 1。图 2 是它们的结构示意图。

表 1 几种平面环的键长\*

Table 1 Bond lengths of several planar rings

键	C—C	B—N	B—O(1)	B—O(2)	Li—F	C—H	B—H	N—B
键长 (Å)	1.40	1.44	1.375	1.33	1.687	1.085	1.19	1.05

\* 表中 O(1)代表环内氧原子, O(2)代表环外氧原子。

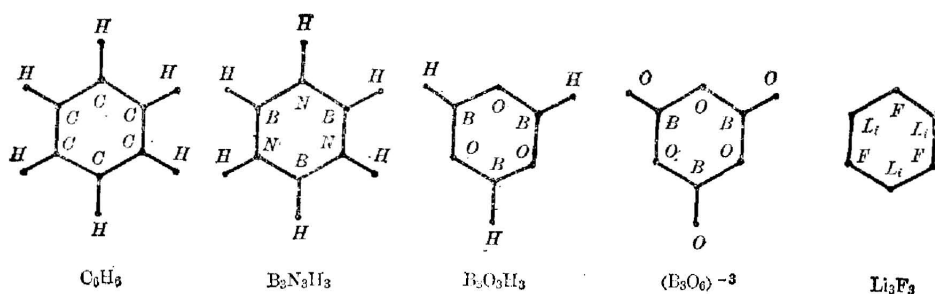


图 2 几种平面环的结构示意图

Fig. 2 The structures of few planar rings (from left to right): C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>3</sub>, B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>H<sub>3</sub>, (B<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)<sup>-3</sup>, Li<sub>3</sub>F<sub>3</sub>

EHMO 计算还需要各原子的 Coulomb 积分和轨道指数, 它们的数值列于表 2。

EHMO 程序是由 Howell 等人编制的 ICON8<sup>[7]</sup>, 我们稍作了修改。整个计算都在中国科学技术大学的 FACOM 计算机上进行。

表 2 几种原子的 Coulomb 积分和轨道指数

Table 2 Coulomb integrals and orbital exponents of several atoms

	$H_{pp}$ (eV)	$H_{ss}$ (eV)	$\xi_p$	$\xi_s$
H		-13.6		1.30
Li	-3.5	-5.4	0.65	0.65
B	-8.3	-15.2	1.30	1.30
C	-11.4	-21.4	1.625	1.625
N	-13.4	-26.0	1.950	1.950
O	-13.6	-32.3	2.275	2.275
F	-18.1	-40.0	2.425	2.425

### 三、EHMO 计算结果与讨论

#### 1. 电子能谱和波函数

图 2 中的五个六元环,左端的  $C_6H_6$  是典型的有机芳香环,向右逐步过渡到典型的无机芳香环。最高集居轨道 HOMO 和最低空轨道 LUMO 的能量差 GAP 与环内原子的电荷分布有关。定义一个电荷转移量  $Q_c/Q_v$  为环内阳离子电荷与该原子价电子数之比。这个量实际上就标志了组成平面环的两种元素电负性差值的大小,并与环外取代基的电负性有关。表 3 列出了 GAP 值与  $Q_c/Q_v$  的关系。

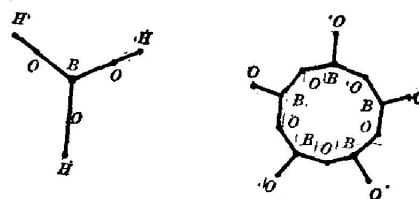
表 3 几种平面环的 GAP 值与  $Q_c/Q_v$  的关系Table 3 The relationship between GAP and  $Q_c/Q_v$  values of several planar rings

	$C_6H_6$	$BN_3H_3$	$B_3O_3H_3$	$(B_3O_6)^{-3}$	$Li_3F_3$
$Q_c/Q_v$	0	30%	46%	59%	100%
GAP (nm)	295	215	195	188	106

容易看到随着  $Q_c/Q_v$  值的增加,以能量表示的 GAP 值也单调上升。这意味着紫外吸收边向短波方向移动。平面环  $B_3O_3H_3$  和  $(B_3O_6)^{-3}$  的环内原子是相同的,但是  $(B_3O_6)^{-3}$  有三个环外氧原子,它们使硼原子的正电荷增加,从而使  $(B_3O_6)^{-3}$  的紫外吸收边向短波方向稍稍移动。氟化锂晶体是目前已知能透过最短波长 104 nm 的晶体。最近 Swepston<sup>[8]</sup> 等人证明孤立的三元物  $Li_3F_3$  确实构成平面六元环,这使人们相信  $(B_3O_6)^{-3}$  的紫外吸收边值 190 nm 比 CNDO/S 的计算值 90 nm 可能更为合理。

另外我们计算了十元环  $(B_5O_{10})^{-5}$  和小环  $BO_3H_3$  的能谱(它们的结构示于图 3)。计算结果表明它们的 GAP 值和  $(B_3O_6)^{-3}$  的 GAP 值只相差 0.1~0.2 eV,即紫外吸收边的位置几乎不变。

以上计算表明,组成平面环的两种元素的电负性之差基本上决定了该平面环的紫外吸收边的位置。随着电负性差值的增加,电荷转移量也增加,紫外吸收边向短波方向移动。而

图 3  $BO_3H_3$  和  $(B_5O_{10})^{-5}$  的结构示意图Fig. 3 The structures of  $BO_3H_3$  and  $(B_5O_{10})^{-5}$

由硼氧组成的平面环, 不论形状和大小如何, 紫外吸收边的位置相差不大, 其紫外透过范围不大可能超过氟化锂晶体。

EHMO 的计算结果依赖于经验参数的选择。原子电离能和轨道指数(见表 2)都是编在计算程序内的常用值。Hückel 常数  $K$  的选择有一定的任意性。我们在  $K=1.20\sim 1.90$  范围内选择了若干值。表 4 列出了  $(B_3O_6)^{-3}$  的紫外吸收边与  $K$  值的关系。当  $K$  值在合理范围内变动时,  $(B_3O_6)^{-3}$  的紫外吸收边在实验值 190 nm 附近变化。这说明 EHMO 计算结果解释偏硼酸钡的紫外吸收边是相当满意的。

表 4  $(B_3O_6)^{-3}$  的紫外吸收边与  $K$  值的关系

Table 4 The relationship between ultraviolet absorption edges and  $K$  values

$K$	1.20	1.30	1.50	1.60	1.75	1.90
GAP(nm)	217	210	188	180	168	155

图 4 表示  $(B_3O_6)^{-3}$  的 EHMO 能谱。有十二个电子占据四个  $\pi$  轨道。人们知道有机或无机芳香环的  $\pi$  电子数目应当满足  $4n+2$  规则<sup>[9]</sup>。典型的无机芳香环  $B_3O_3H_3$  具有六个  $\pi$  电子, 其中每个氧原子贡献两个  $\pi$  电子。对于  $(B_3O_6)^{-3}$ , 由于三个环外氧原子替代了  $B_3O_3H_3$  中的三个氢原子, 于是就有十二个  $\pi$  电子, 这就不符合  $4n+2$  规则。然而, 平面环  $(B_3O_6)^{-3}$  中环内 B—O(1) 键长 1.375 Å, 介于单键长 1.61 Å 和双键长 1.33 Å 之间, 并且非常接近  $B_3O_3H_3$  中的芳香键长 1.38 Å。因而仍可认为  $(B_3O_6)^{-3}$  具有芳香环的特性。

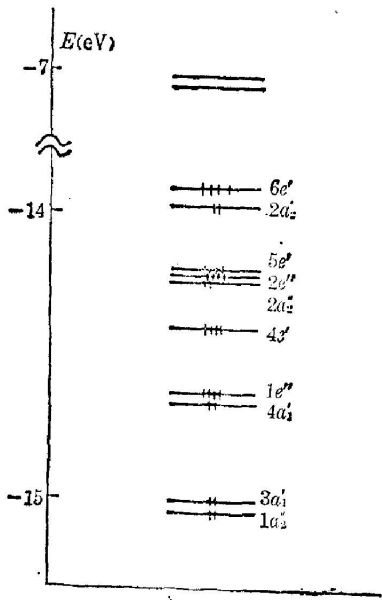


图 4  $(B_3O_6)^{-3}$  的 EHMO 能谱

Fig. 4 EHMO energy levels of  $(B_3O_6)^{-3}$

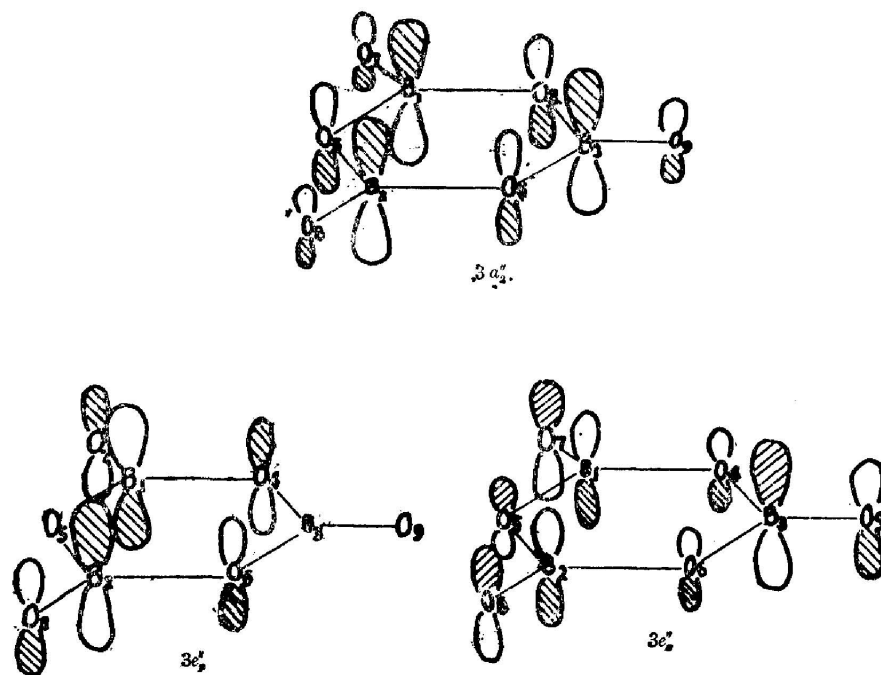
从图 4 还可以看到最高集居轨道 HOMO 是  $\sigma$  轨道  $6e'$ 。我们注意到 Serafini 和 Labarre<sup>[10]</sup> 关于  $B_3O_3H_3$  的从头计算结果表明它的 HOMO 也是  $e'$ 。它是一个非键轨道, 在它下面 1.2 eV 范围内挤了十个能级, 其中包括四个  $\pi$  轨道  $1e''$ ,  $1a_2''$ ,  $2e''$ ,  $2a_2''$ 。硼原子对第二对  $\pi$  轨道  $2e''$ ,  $2a_2''$  几乎没有贡献。最低的空轨道是两个间距小于 0.2 eV 的反键  $\pi^*$  轨道  $3e''$  和  $3a_2''$ 。它们和 HOMO 的间距就构成平面环  $(B_3O_6)^{-3}$  的紫外吸收边。图 5 画出了这两个  $\pi^*$  轨道的形状。三个环外氧原子的  $p_z$  轨道和三个硼原子的  $p_z$  轨道都是反键

相互作用, 正是这种相互作用使  $(B_3O_6)^{-3}$  的  $\pi^*$  轨道比  $B_3O_3H_3$  的  $\pi^*$  轨道更远离 HOMO。反键  $\sigma^*$  轨道距离 HOMO 非常远, 图 4 中没有画出来。

## 2. $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的倍频系数

偏硼酸钡晶体的宏观倍频系数  $x_{ijk}^{(2\omega)}$  是基团  $(B_3O_6)^{-3}$  微观倍频系数  $x_{ijk}^{(2\omega)}$  的几何迭加<sup>[11]</sup>。由于  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体的每个单胞中含有四类不等价的  $(B_3O_6)^{-3}$  环, 因此, 它的宏观倍频系数张量应遵循以下公式<sup>[11, 12]</sup>。

$$x_{ijk}^{(m)} = Nl \sum_j \sum_{m'} D_{m'm}^{(k)}(\phi_j, \theta_j, \psi_j) x_{ijk}^{(m')}(j), \quad (1)$$

图5  $(B_3O_6)^{-3}$  的  $\pi^*$  轨道Fig. 5  $\pi^*$  orbitals of  $(B_3O_6)^{-3}$ 

其中,  $\alpha_{ij}^{m'}$  ( $j$ ) 是基团的微观倍频系数张量, 该张量与倍频系数之间的关系可以参考文献 [11]。Wigner 矩阵为

$$D_{m'm}^{(k)}(\phi_j, \theta_j, \psi_j) = e^{im'\phi_j} d_{m'm}^{(k)}(\theta_j) \cdot e^{i m \psi_j},$$

其中  $d_{m'm}^{(k)}(\theta)$  的值在文献 [13] 中列表给出。

忽略不等价的  $(B_3O_3)^{-3}$  环的结构差别, 仅考虑环的空间取向不同, 从而每个平面环  $(B_3O_6)^{-3}$  都具有  $D_{3h}$  对称性。这样, 只有两个微观倍频系数  $\alpha_{111}^{(2\omega)}$  和  $\alpha_{211}^{(2\omega)}$  不为零, 且有  $\alpha_{211}^{(2\omega)} = -\alpha_{111}^{(2\omega)}$ 。我们采用 ABDP 理论 [14] 和上面提到的 EHMO 单电子波函数计算了微观倍频系数, 根据 (1) 式求出了偏硼酸钡晶体的宏观倍频系数  $\alpha_{111}^{(2\omega)}$ 。表 5 列出了计算结果, 也列出了 CNDO/S 计算值和实验值, 以便比较。

表 5  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的倍频系数  $\alpha_{111}^{(2\omega)}$  和紫外吸收边 GAP 的计算值和实验值Table 5 Calculated and experimental values of  $\alpha_{111}^{(2\omega)}$  and GAP for crystal  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

	EHMO			CNDO/S	实验值
	$K=1.3$	$K=1.5$	$K=1.75$		
$\alpha_{111}^{(2\omega)}$ ( $10^{-8}$ e.s.u.)	5.31	5.39	5.41	3.78	$\pm 4.60$
GAP (nm)	210	188	168	90	190

由表 5 可见我们的 EHMO 计算结果是令人满意的, 既能解释晶体的紫外吸收边, 又得到接近实验值的倍频系数。CNDO/S 得到的紫外吸收边远离实验值, 并且超过了目前最好的氟化锂晶体, 这看来是不合理的。EHMO 计算的另一成功之处是倍频系数随 Hückel 常数的变化非常缓慢 (当然是在  $K$  值的合理范围内)。这一点并不令人吃惊。随着  $K$  的增加, 激发态更远离 HOMO 轨道 (见表 4), 这使得 ABDP 理论中的能量因子  $L^{jk}(\omega_{gn})$  值减小, 从

而使倍频系数减小。但是矩阵元  $\langle \phi_g | r_i | \phi_n \rangle$  的值随  $K$  值的增大而增大。这两种相反的趋势在一定的  $K$  值范围内相互抵消。

在计算过程中我们还注意到下面两点： $\sigma$  轨道对倍频系数的贡献小于 8%；三个环外氧原子的  $\pi$  轨道则对倍频系数有重要贡献。事实上，如果不考虑这三个环外氧原子的贡献，那么  $\alpha_{\text{III}}^{(2\omega)}$  值将下降到表 5 计算值的 60% 左右。这三个氧原子不但扩大了平面环的尺寸而且增加了  $\pi$  电子的数目，从而大大增加了倍频效应。这对人们寻找高效率的倍频晶体是很有启发的。

#### 四、SCF- $X_\alpha$ -SW 计算和讨论

SCF- $X_\alpha$ -SW 方法已广泛应用于固体物理和化学<sup>[15,16]</sup>。Rösch<sup>[17]</sup> 和 Herman<sup>[18]</sup> 等人引入了重迭球近似，使计算的单电子能谱更符合实验结果。Slater<sup>[19]</sup> 的过渡态概念大大改善了光电子能谱的计算。作者近来曾使用重迭球 SCF- $X_\alpha$ -SW 方法计算了一系列卤化物的光电子能谱，结果与实验非常符合<sup>[20,21]</sup>。这种方法应用于吸收光谱的计算也很成功<sup>[22]</sup>。

由于 CNDO/S 计算结果表明在 190 nm 处设有吸收带，EHMO 方法虽能满意地解释实验结果但是毕竟引入了一些实验参数，因而有必要对该晶体的能谱用重迭球 SCF- $X_\alpha$ -SW 方法作较为精确的计算。

仍选平面环  $(B_3O_6)^{-3}$  为计算对象。几何参数见表 1。同文献[21]的方法一样。各原子的球半径分别选为  $R_B = 0.857 \text{ \AA}$ ， $R_{O(1)} = 0.889 \text{ \AA}$ ， $R_{O(2)} = 0.968 \text{ \AA}$ ， $R_W = 3.57 \text{ \AA}$ 。各原子球的统计交换参数  $\alpha$  取自文献[23]。球间区域和外球的  $\alpha$  值等于各原子的  $\alpha$  值以价电子数为权重的平均。

利用过渡态的概念，我们得到阴离子  $(B_3O_6)^{-3}$  的第一电离能为  $I = 7.0 \text{ eV}$ ，相当于紫外吸收边为 177 nm。这里必须指出尽管 SCF- $X_\alpha$ -SW 方法不必引入经验参数，但是  $I$  值仍然随各原子球之间重迭量而变化。然而这种变化远不象 EHMO 方法中 GAP 值随  $K$  值变化那样灵敏。在合理的重迭范围内， $I$  值为 6.5~7.5 eV，相当于紫外吸收边为 165~190 nm，与实验值 190 nm 符合得很好。

#### 五、结 论

本文的 EHMO 计算结果满意地解释了  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体的紫外吸收边和倍频系数。这对于刚刚诞生的、实验和理论都尚有争议的新型晶体是很有意义的。重迭球的 SCF- $X_\alpha$ -SW 计算支持了 EHMO 关于紫外吸收边的结论。组成平面环的两种元素电负性差值决定了该平面环的紫外吸收边的位置。随着电荷转移量的增加，紫外吸收边向短波方向移动。环的大小和形状基本上不影响紫外吸收边的位置。然而环的大小及  $\pi$  电子的多少对于倍频系数的值有较大的影响。平面环  $(B_3O_6)^{-3}$  中三个环外氧原子的存在不但增加了环的大小也增加了  $\pi$  电子的数目，这就大大增大了它的倍频系数。如果我们能生长出一种以十元环  $(B_{10}O_{10})^{-5}$  为基本单元的晶体\*，它的倍频系数一定会比  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体大得多，而它的紫外吸收边位

\* 人们已经得到了无机平面环  $S_5N_5^+$  和  $B_{10}S_{10}$ ，并讨论了它们的结构<sup>[9,24]</sup>。

置还将在 190 nm 附近。

感谢福建物质结构研究所陈创天和尤桂铭同志邀请作者参加新晶体的评议会并作了有益的讨论。

### 参 考 文 献

- [1] A. F. Garito *et al.*; *Laser Focus*, 1982, **18**, No. 2 (Feb), 59.
- [2] 陈创天等,《中国科学》,待发表。
- [3] 卢绍芳等;《物理学报》, 1982, **31**, No. 7 (Jul), 948.
- [4] B. M. Gimare *et al.*; *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, No. 3 (Mar), 479.
- [5] J. K. Zhu *et al.*; *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, No. 9 (Sep), 1996.
- [6] 陈创天;《中国科学》, 1977, No. 6 (Nov), 579.
- [7] J. Howell *et al.*; *Program.* (Q. C. P. E., Indiana University), 344.
- [8] P. N. Swepston *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**, No. 4 (Feb), 2372.
- [9] B. M. Gimare *et al.*; *Pure and Applied Chemistry*, 1980, **52**, No. 4 (Aug), 1443.
- [10] L. Serafini *et al.*; *Journal of Molecular Structure*, 1975, **26**, No. 1 (Jan) 129.
- [11] 陈创天等;《物理学报》, 1980, **29**, No. 8 (Aug), 1000.
- [12] D. S. Chemla *et al.*; *Phys. Rev.*, 1975, **B12**, No. 10 ((Nov), 4534.
- [13] H. A. Buckmaster *et al.*; *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1972, **13**, No. 1 (Nov), 9.
- [14] J. A. Armstrong *et al.*; *Phys. Rev.*, 1962, **127**, No. 6 (Sep), 1918.
- [15] J. C. Slater; *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**, No. 10 (Nov), S228.
- [16] J. C. Slater *et al.*; *Phys. Rev.*, 1972, **B5**, No. 3 (Feb), 844.
- [17] N. Rösch *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1973, **23**, No. 2 (Dec), 149.
- [18] F. Herman *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1974, **61**, No. 9 (Nov), 3508.
- [19] J. C. Slater; “*Computational Methods in Bond Theory*”, (Plenum Press, New York, 1971), 447.
- [20] D. Li *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1982, **87**, No. 5 (Apr), 463.
- [21] J. K. Zhu *et al.*; *Theoret. Chim. Acta (Berl)*, 1983, **63**, No. 2 (Feb), 223.
- [22] 祝继康等;《分子科学学报》, 1982, No. 1 (Jan), 21.
- [23] J. W. D. Connolly; “*Modern Theoretical Chemistry*”, (Edited by G. A. Segal, Plenum Press, New York, 1976).
- [34] B. Krebs *et al.*; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1980, **19**, No. 4 (Apr), 481.

## Calculations of SHG coefficients and ultraviolet absorption edge of barate crystal

ZHU JIKANG ZHANG BING AND LIU SONGHAO

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

(Received 14 June 1984)

### Abstract

Barium borate ( $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) is a new type of nonlinear optical crystal which was made by China for the first time. Its transparent range of 190~3000 nm and SHG coefficient of macroscopic crystal  $\chi_{111}^{(2\omega)} = 4.6 \times 10^{-9}$  e. s. u. have been shown by experiments. CNDO/S calculated value of  $\chi_{111}^{(2\omega)}$ , which was in good agreement with the experiments was obtained, however, the calculated ultraviolet absorption edge 90 nm was far from the result of experiments.

In this paper we report one-electron energy spectra of some inorganic and organic aromatic rings based on EHMO theory. Both calculated values of SHG coefficients and ultraviolet absorption edge for Barium borate crystal are in good agreement with the experiments.

Since there has been dispute on the position of ultraviolet absorption edge we also calculate it by using more accurate SCF-X <sub>$\alpha$</sub> -SW method and the calculated result supports the EHMO calculation mentioned above. The factors which determine the position of ultraviolet absorption edge and the values of the SHG coefficients are discussed briefly.