

Rb₃Hg₂(SO₄)₃Cl 新型紫外非线性光学晶体材料

宋云霞¹, 韩颖磊², 颜涛², 罗敏²

(1. 福建工程学院 电子电气与物理学院, 福州 350108; 2. 中国科学院 福建物质结构研究所, 光电材料化学与物理重点实验室, 福州 350002)

摘要: 作为实现全固态激光器频率转换功能的关键材料, 紫外非线性光学晶体发挥着不可替代的作用。设计兼具大的非线性光学系数、合适的双折射和宽带隙的紫外非线性光学晶体仍然是该领域亟待攻克的一个难题。由于具有宽的带隙, 硫酸盐已成为紫外非线性光学晶体领域的一个重要研究方向。SO₄ 四面体基团具有接近非极性的 T_d 对称性, 使其极化率各向异性 and 二阶极化率较小, 因而对晶体的非线性系数和双折射贡献很小。通常引入畸变程度高的阳离子多面体可以增加晶体的非线性效应和双折射。本工作将易于形成畸变多面体的 Hg²⁺ 离子引入到硫酸盐体系中, 采用高温熔体法合成出新型非线性光学晶体材料 Rb₃Hg₂(SO₄)₃Cl。该晶体属于单斜晶系, 空间群为 P2₁, 晶胞参数为 a=0.78653(2) nm, b=0.97901(2) nm, c=1.00104(3) nm, β=110.95(3), Z=2。其晶体结构由 [SO₄] 四面体、[HgO₅] 和 [HgO₄Cl] 多面体以角共享的方式连接形成空间网状结构, 而 Rb⁺ 填充在孔洞中。Rb₃Hg₂(SO₄)₃Cl 晶体的粉末倍频效应为 1.5 倍 KDP, 且能够在可见光区实现相位匹配。紫外漫反射光谱测试表明, 紫外截止边为 251 nm, 对应光学带隙为 4.94 eV。利用偏光显微镜确定该晶体在 546.1 nm 处的双折射为 0.04。此外, 第一性原理计算表明, 晶体的非线性系数主要来源于扭曲的 [HgO₅]、[HgO₄Cl] 和 [SO₄] 多面体。上述结果表明, Rb₃Hg₂(SO₄)₃Cl 是具有潜在应用前景的紫外非线性光学晶体材料。

关键词: 紫外; 汞基硫酸盐; 非线性光学晶体; 晶体结构; 非线性光学

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

New Ultraviolet Nonlinear Optical Crystal Rb₃Hg₂(SO₄)₃Cl

SONG Yunxia¹, HAN Yinglei², YAN Tao², LUO Min²

(1. School of Electronic, Electrical Engineering and Physics, Fujian University of Technology, Fuzhou 350108, China; 2. Key Laboratory of Optoelectronic Materials Chemistry and Physics, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Ultraviolet (UV) nonlinear optical (NLO) crystals play an irreplaceable role as the key materials to realize the frequency conversion for all solid state lasers. To date, it is still difficult to design UV NLO crystals with large second harmonic generation (SHG) coefficients, moderate birefringences and wide band gaps. Benefiting from the large band gap, sulfate has become an important research direction of UV NLO crystals. However, since SO₄ is isotropic tetrahedral building units with nearly nonpolar T_d symmetry, it exhibits small microscopic second order

收稿日期: 2022-11-09; 收到修改稿日期: 2022-12-27; 网络出版日期: 2023-03-15

基金项目: 国家自然科学基金(22222510, 21975255); 福建省自然科学基金(2021J011080, 2021J01514); 福建工程学院科研启动基金(GY-Z20042); 中国科学院青年创新促进会(2019303)
National Natural Science Foundation of China (22222510, 21975255); Natural Science Foundation of Fujian Province (2021J011080, 2021J01514); Startup Foundation of Fujian University of Technology (GY-Z20042); Youth Innovation Prmotion Association CAS (2019303)

作者简介: 宋云霞(1992-), 女, 讲师. E-mail: yxsong@fjut.edu.cn

SONG Yunxia (1992-), female, lecturer. E-mail: yxsong@fjut.edu.cn

通信作者: 颜涛, 副研究员. E-mail: yantao@fjirsm.ac.cn; 罗敏, 研究员. E-mail: lm8901@fjirsm.ac.cn

YAN Tao, associate professor. E-mail: yantao@fjirsm.ac.cn; LUO Min, professor. E-mail: lm8901@fjirsm.ac.cn

polarizability and polarizability anisotropy, which tends to result in a weak SHG effect and small birefringence. In this work, we introduced Hg^{2+} ions that are easy to form distorted polyhedrons into the sulfates, resulting in a new NLO material, $\text{Rb}_3\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$. It crystallizes in a monoclinic space group ($P2_1$) with the lattice parameters $a=0.78653(2)$ nm, $b=0.97901(2)$ nm, $c=1.00104(3)$ nm, and $\beta=110.95(3)$ ($Z=2$). Structure of $\text{Rb}_3\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$ consists of $[\text{SO}_4]$ tetrahedra, $[\text{HgO}_5]$ and $[\text{HgO}_4\text{Cl}]$ polyhedral, which connected by a common corner to form a spatial 3D network. All the Rb atoms reside in the cavity of 3D network. The powder SHG measurement proposed by Kurtz and Perry indicates that $\text{Rb}_3\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$ is a phase-matchable material in the visible region and exhibits a moderate SHG response about 1.5 times that of KH_2PO_4 (KDP). In addition, the UV-Vis-NIR diffuse reflectance spectral measurement indicates that $\text{Rb}_3\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$ has a short UV cut-off edge of 251 nm, corresponding to the band gap of 4.94 eV. Its polarizing microscope measurement reveals that $\text{Rb}_3\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$ has a moderate birefringence (The birefringence of $\text{Rb}_3\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$ crystal at 546.1 nm is 0.04). Moreover, first-principles calculations uncover that the distorted $[\text{HgO}_5]$, $[\text{HgO}_4\text{Cl}]$ and $[\text{SO}_4]$ polyhedral are responsible for its SHG effect. Our study shows that $\text{Rb}_3\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$ may have potential applications as a UV NLO crystal.

Key words: ultraviolet ; Hg-based sulfate; nonlinear optical crystal; crystal structure; nonlinear optical

全固态紫外激光器在材料微加工、激光医疗、光刻等方面具有重要的应用^[1]。在全固态紫外激光器中,紫外非线性光学晶体以其独特的变频能力成为核心元件。因此,迫切需要开发高性能的紫外(<300 nm)非线性光学晶体来满足应用需求。对于优秀的紫外非线性光学晶体而言,强倍频效应和足够双折射(Δn)是必不可少的,前者有利于提高激光转换效率,而后者可以保证相位匹配。目前寻找具有强倍频响应和足够双折射的新型紫外非线性光学晶体仍然是一个巨大的挑战。

在过去的几十年里,以硝酸盐、碳酸盐和硼酸盐为代表的无机 π 共轭体系以其优越的极化各向异性和超极化率而被广泛用于寻找紫外非线性光学晶体^[2-7]。在 π 共轭体系中,已经发现了许多高性能的紫外非线性光学晶体,如 $\text{Ba}_3\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_3\text{F}_3$ ^[8], $\text{Li}_4\text{Sr}(\text{BO}_3)_2$ ^[9], $\text{Pb}_2\text{BO}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^[10-12], ABC_3F ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}; \text{B} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$)^[13-14]和 $\text{Ba}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$ ^[15]。近年来,除了 π 共轭体系外,非 π 共轭体系,如磷酸盐,也是有前途的紫外非线性光学晶体体系。目前报道的大多数磷酸盐晶体要么表现出较弱的倍频响应,要么表现出较小的双折射,如 $\text{KLa}(\text{PO}_3)_4$ (0.7倍 KDP, $0.008@1064$ nm)^[16], $\text{Ba}_3\text{P}_3\text{O}_{10}\text{Cl}$ (0.6倍 KDP, $0.023@1064$ nm)^[17], $\text{Rb}_4\text{Mg}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ (1.4倍 KDP, $0.009@1064$ nm)^[18], $\text{Ba}_2\text{NaClP}_2\text{O}_7$ (0.9倍 KDP, $0.017@1064$ nm)^[19],影响其在紫外波段的应用。为解决上述问题,在非 π 共轭体系中引入 ns^2 孤对阳离子或 d^{10} 阳离子,已被证实是一种增强倍频效应和双折射的有效策略。例如,陈兆慧等^[20]将两种不同的 ns^2 孤对阳离子 Bi^{3+} 、 Pb^{2+} 引入到磷酸盐中,成功

合成了两种焦磷酸盐 $\text{M}_3\text{PbBi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$),具有显著的倍频响应(1.1~2.8倍 KDP)以及适中的双折射($0.020\sim 0.031@1064$ nm)。邹国红等将孤对阳离子 Sb^{3+} 与 $(\text{SO}_4)^{2-}$ 基团结合,合成了 $\text{CsSbF}_2\text{SO}_4$ ^[21]、 $\text{RbSbSO}_4\text{Cl}_2$ ^[22]和 $(\text{NH}_4)\text{SbCl}_2(\text{SO}_4)$ ^[23]等一系列性能优异的铋基硫酸盐紫外非线性光学晶体,其中 $\text{CsSbF}_2\text{SO}_4$ 具有强的倍频响应(3倍 KDP)和相当大的双折射($0.112@1064$ nm)。Sankar等^[24]利用 d^{10} 阳离子 Zn^{2+} 合成 $\text{Zn}(\text{SO}_4)(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})_3$,其非线性光学效应为2倍 KDP。

与磷酸盐相比,硫酸盐的研究相对较少^[25-29]。一方面,为了实现大的倍频效应和足够的双折射,选取 d^{10} 阳离子 Hg^{2+} 作为平衡阳离子;另一方面,为了增大能带以提高晶体在紫外区的透过率,选取电负性较强的卤素离子 Cl^- 作为平衡阴离子。基于此,本课题组制备了新型非中心对称的化合物 $\text{Rb}_3\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$ 。尽管该晶体结构最早由 Bengt^[30]在1976年完成解析,但迄今为止还没有关于其物理性能的报道。本研究对该晶体的合成、结构、热力学和光学性能进行了系统研究,并进行了第一性原理的计算分析。

1 实验方法

1.1 样品制备

$\text{Rb}_3\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$ 单晶是在真空密封条件下通过高温熔体法获得。首先,将2 mmol HgSO_4 、1 mmol Rb_2SO_4 和1 mmol RbCl 粉末置于研钵中,充分混合并研磨。其次,将混合均匀的粉末放入氮化硼坩埚中,

并放入石英玻璃管中, 装上转接头。随后, 将转接头连入真空系统, 抽出石英管内空气, 至压力降到 0.1 Pa。接下来, 利用氢氧焰进行真空封管。最后, 将密封好的石英管放入马弗炉中, 缓慢加热到 600 °C 并保持 24 h, 再以 2 °C/h 的速度降温至 400 °C, 然后随炉冷却到室温。将反应产物从氯化硼坩埚中取出, 用无水乙醇进行洗涤, 干燥获得无色透明的晶体。

1.2 样品测试分析

采用 Rigaku Mercury CCD X 射线单晶衍射仪对晶体结构进行测试; 采用 Rigaku Miniflex II 粉末衍射仪(Cu-K α 靶, $\lambda = 0.15406$ nm, $2\theta = 5^\circ \sim 65^\circ$)对纯相粉末进行物相鉴定; 采用配备有能谱仪的扫描电子显微镜(SU-8010)进行元素分析; 采用 STA449C 综合热分析仪对样品进行热学性能分析; 采用 Lambda-900 紫外-可见-近红外分光光度计(美国 Perkin-Elmer 公司), 以 BaSO₄ 作为标样, 对样品进行光学性能分析; 采用配备 546.1 nm 可见光光源的 ZEISS Axio Scope A1 偏光显微镜进行双折射的测量; 采用 Nd:YAG 调 Q 激光器测试样品的粉末倍频效应。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

取一定量的 Rb₃Hg₂(SO₄)₃Cl 晶体置于玛瑙研钵中研磨成粉末后对其进行 X 射线衍射分析。结果表明, Rb₃Hg₂(SO₄)₃Cl 的 X 射线粉末衍射图谱(图 1(a))与单晶数据拟合结果(图 1(b))一致, 说明制备的样品为所需的目标产物。

2.2 组成元素

对 Rb₃Hg₂(SO₄)₃Cl 晶体进行 X 射线能谱测试, 测得化合物中含有 Rb、Hg、S、O、Cl, 摩尔比例为 3.2:2.0:3.4:12.5:1.0, 原子比例接近 3:2:3:12:1(图 2)。

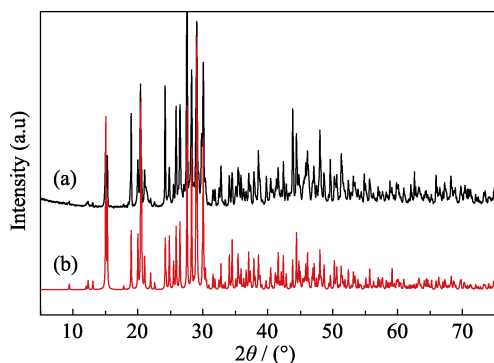


图 1 Rb₃Hg₂(SO₄)₃Cl 样品的 X 射线粉末衍射图谱(a)及其单晶数据拟合结果(b)

Fig. 1 XRD pattern of (a) Rb₃Hg₂(SO₄)₃Cl and its crystal data fitting results (b)

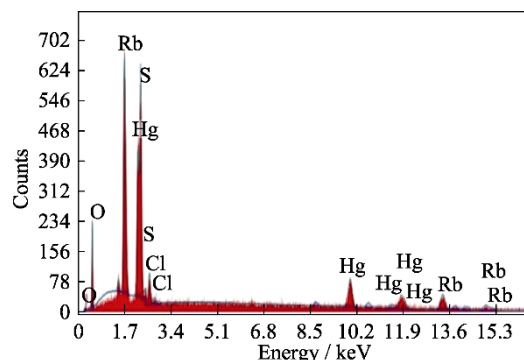


图 2 Rb₃Hg₂(SO₄)₃Cl 的 X 射线能谱分析图谱

Fig. 2 Energy dispersive X-ray spectrum of Rb₃Hg₂(SO₄)₃Cl

2.3 热学性能

将 5~10 mg 粉末样品放入干净的氧化铝坩埚中, 采用氧化铝坩埚为参比、N₂ 为保护气, 以 10 °C/min 的速率从室温升至 1000 °C。如图 3 所示, Rb₃Hg₂(SO₄)₃Cl 在 187 °C 左右开始分解, 在测试温度范围内经历三段失重, 最终分解产物为 RbCl 和 Rb₂SO₄。

2.4 晶体结构解析

利用 SHELX-97 程序, 采用直接法获得晶体结构^[27], 对全部所投原子的坐标以及各向异性热参数进行基于 F² 的全矩阵最小二乘平面精修至收敛, 通过 PLATON^[28] 程序对空间群进行检查。Rb₃Hg₂(SO₄)₃Cl 的晶胞参数和结构精修数据见表 1。

Rb₃Hg₂(SO₄)₃Cl 属于单斜晶系, 空间群 P2₁(4), 晶体学数据如表 1 所示。如图 4(a)所示, 每个 S 离子与 4 个氧原子配位, 并根据键长和键角的差别, 分别形成三类[SO₄]; Hg 离子有两种配位环境, 一种是与 5 个氧原子配位, 另一种是与 4 个氧原子和 1 个氯原子配位, 分别形成两类[HgO₅]和[HgO₄Cl]多面体。第一类[SO₄]多面体的 S-O 键长范围为 0.1450~0.1527 nm, O-S-O 键角范围为 108.12°~112.09°; 第二类[SO₄]多面体的 S-O 键长范围为 0.1449~0.1508 nm, O-S-O 键角范围为 108.82°~113.73°; 第

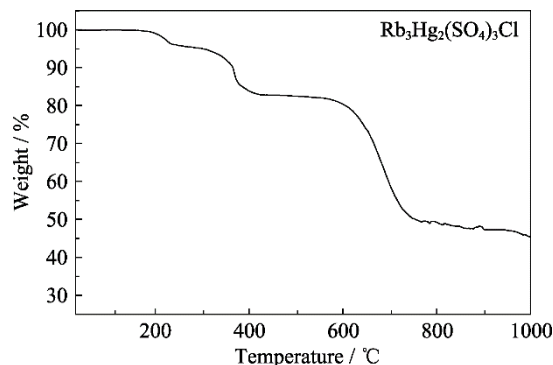


图 3 Rb₃Hg₂(SO₄)₃Cl 的热重分析曲线

Fig. 3 TG curve of Rb₃Hg₂(SO₄)₃Cl

表 1 $\text{Rb}_3\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$ 的晶胞参数和结构精修数据Table 1 Crystal parameters and structure refinements for $\text{Rb}_3\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$

| Parameters | $\text{Rb}_3\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$ |
|---|--|
| Mass formula | 981.22 |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space group | $P2_1$ |
| a/nm | 0.78653(2) |
| b/nm | 0.97901(2) |
| c/nm | 1.00104(3) |
| $\beta/(\circ)$ | 111.095(3) |
| V/nm^3 | 0.71916(3) |
| Z | 2 |
| $\rho(\text{calcd})/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$ | 4.531 |
| Temperature/K | 293(2) |
| λ/nm | 0.071073 |
| $F(000)$ | 864.0 |
| μ/mm^{-1} | 39.701 |
| Rint | 0.0304 |
| R/wR ($I > 2\sigma(I)$) | 0.0304/0.0703 |
| R/wR (all data) | 0.0317/0.0712 |
| GOF on F^2 | 1.023 |
| Largest diff. peak and hole (e/nm^{-3}) | 1.22×10^{-3} and -1.76×10^{-3} |

三类 $[\text{SO}_4]$ 多面体的 S-O 键长范围为 0.1437~0.1516 nm, O-S-O 键角范围为 $105.34^\circ \sim 111.60^\circ$; 分别形成不规则的四面体。 $[\text{HgO}_5]$ 多面体的 Hg-O 键长范围为 0.2127~0.2502 nm, O-Hg-O 键角范围为 $77.06^\circ \sim 138.77^\circ$; $[\text{HgO}_4\text{Cl}]$ 多面体的 Hg-O 键长范围为 0.2108~0.2838 nm, O-Hg-O 键角范围为 $77.53^\circ \sim 173.46^\circ$, 分别形成不规则的多面体。三种多面体以角共享的方式连接, 如图 4(b)所示。 Rb^+ 填充在孔

洞中, 最终形成空间网状结构, 如图 4(c)所示。

2.5 紫外-可见漫反射光谱

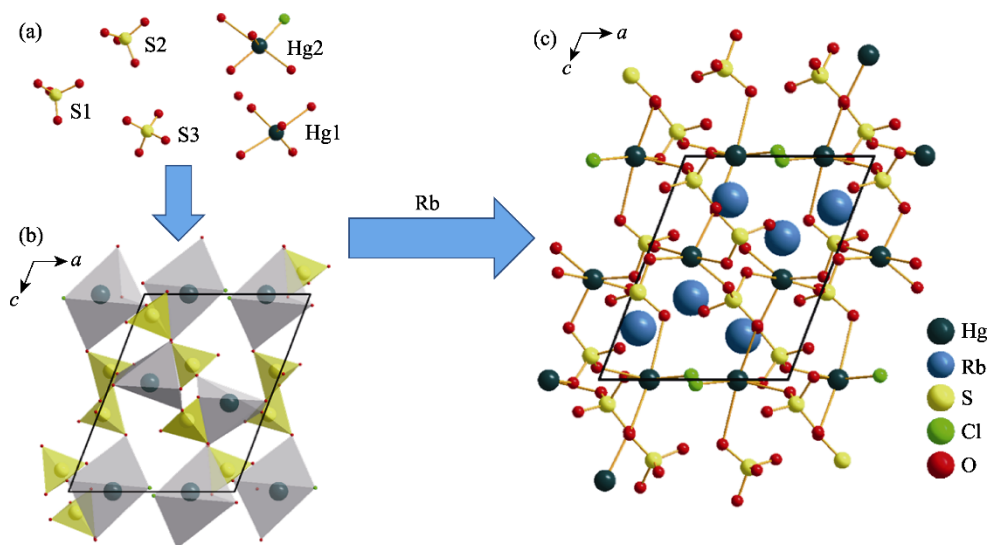
$\text{Rb}_3\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$ 的紫外漫反射光谱如图 5 所示。分析可知其紫外截止边为 251 nm, 对应光学带隙为 4.94 eV。相较于 HgSO_4 晶体(300 nm), 在含 Hg 硫酸盐内引入卤素和碱金属, 紫外截止边显著降低, 带隙明显拓宽, 说明引入卤素可以使含 Hg 硫酸盐晶体的光谱发生有效蓝移。

2.6 双折射

由于晶体尺寸太小, 采用配备 546.1 nm 可见光源的偏光显微镜进行双折射测量, 计算公式为: $R = |n_e - n_o| \times D = \Delta n \times D$, 其中: R 为光程差, n_e 为 e 光折射率, n_o 为 o 光折射率, Δn 为双折射率, D 为被测晶体沿入射光方向的长度。测试结果如图 6 所示, 测量的光程差为 1541 nm, 晶体厚度为 36.8 μm , 利用公式计算可得, $\text{Rb}_3\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$ 的双折射为 $0.04@546.1\text{nm}$ 。

2.7 粉末倍频效应

按照 Kurtz 和 Perry 提出的方法^[31], 将待测样品 $\text{Rb}_3\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$ 和标准样品 KDP 研磨成粉末后过筛, 筛选出颗粒度分别为 20~44、44~74、74~105、105~149、149~210 μm 的粉末, 装入载样盒内。以 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 调 Q 激光器输出的 1064 nm 激光作为基频光, 依次通过载样盒内不同粒径的粉末。测试采集的数据由 DS1052E 50-MHz 示波器(美国 RIGOL 公司)显示电压值, 其大小与倍频光强度成正比。粉末倍频强度的变化可以通过示波器的电压信号来反映, 其强度的变化趋势可判断晶体是否能实现相位匹配。

图 4 $\text{Rb}_3\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$ 的晶体结构Fig. 4 Crystal structure of $\text{Rb}_3\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$

(a) Coordination environment of S and Hg ions; (b) Stacking of $[\text{SO}_4]$, $[\text{HgO}_5]$ and $[\text{HgO}_4\text{Cl}]$ polyhedra within a single cell; (c) Spatial network structure

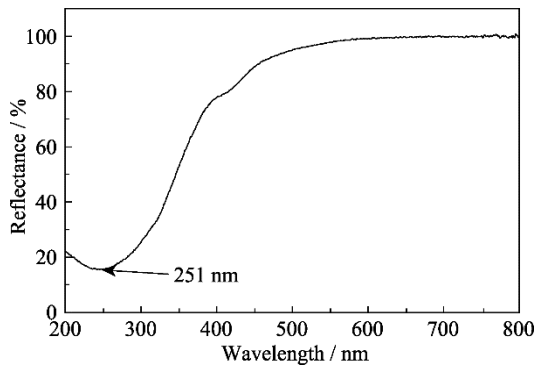


图 5 $\text{Rb}_3\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$ 的紫外-可见-近红外漫反射光谱图
Fig. 5 UV-Vis-NIR diffuse reflectance spectrum of $\text{Rb}_3\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$

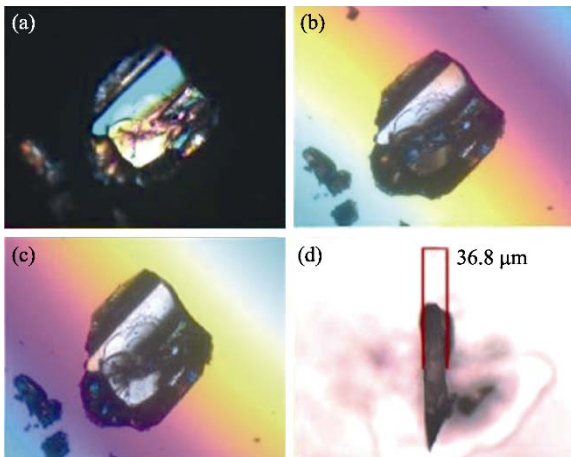


图 6 $\text{Rb}_3\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$ 的双折射测试结果
Fig. 6 Images of $\text{Rb}_3\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$ birefringence
(a) Crystals in polarized light; (b) Completed extinction of the crystal with forward compensation; (c) Completed extinction of the crystal with reverse compensation; (d) Thickness of measured crystal

$\text{Rb}_3\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$ 的粉末倍频测试结果如图 7 所示, 在 1064 nm 激光下的倍频系数为 1.5 倍 KDP, 同时发现倍频强度随粉末粒径而逐渐增加, 表明该晶体可实现相位匹配。考虑到 $\text{Rb}_3\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$ 是极性材料, 为了更好地理解其倍频响应的起源, 基于键价法进行了偶极矩分析。计算结果如表 2 所示。每

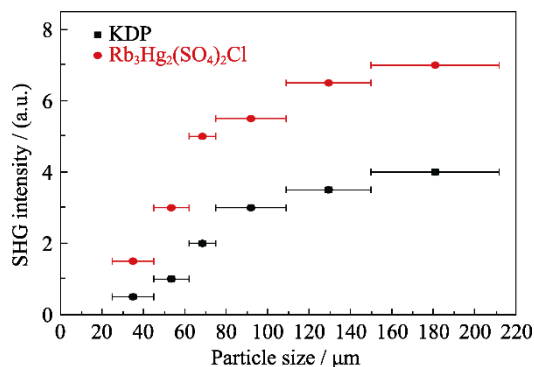


图 7 $\text{Rb}_3\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$ 的粉末倍频效应与颗粒度的关系
Fig. 7 SHG measurements of $\text{Rb}_3\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$ ground crystals (red) with KDP (black) as a reference

表 2 $\text{Rb}_3\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$ 的偶极矩
Table 2 Calculated dipole moments of $\text{Rb}_3\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$

| Species | Dipole moment/D | | | |
|---|-----------------|--------|--------|-------|
| | x | y | z | Total |
| $\text{HgO}_5(\text{type I})$ | 1.277 | 0.673 | -0.563 | 1.549 |
| $\text{HgO}_5(\text{type II})$ | -1.277 | 0.673 | 0.563 | 1.549 |
| $\sum_{\text{Hg-O}}$ | 0 | 1.346 | 0 | 1.346 |
| $\text{HgO}_4\text{Cl}(\text{type I})$ | 0.270 | 3.231 | -1.591 | 3.611 |
| $\text{HgO}_4\text{Cl}(\text{type II})$ | -0.262 | 3.224 | 1.591 | 3.605 |
| $\sum_{\text{Hg-O}} \& \sum_{\text{Hg-Cl}}$ | 0.008 | 6.455 | 0 | 6.455 |
| $\text{SO}_4(\text{type I})$ | -0.928 | -0.103 | 2.047 | 2.250 |
| $\text{SO}_4(\text{type II})$ | -1.177 | 1.609 | 0.607 | 2.084 |
| $\text{SO}_4(\text{type III})$ | 1.767 | -0.702 | -1.505 | 2.425 |
| $\text{SO}_4(\text{type IV})$ | 0.928 | -0.102 | -2.039 | 2.243 |
| $\text{SO}_4(\text{type V})$ | -1.765 | -0.702 | 1.512 | 2.428 |
| $\text{SO}_4(\text{type VI})$ | 1.176 | 1.611 | -0.608 | 2.085 |
| $\sum_{\text{S-O}}$ | 0.001 | 1.611 | 0.014 | 1.611 |

个晶胞中 $[\text{HgO}_5]$ 、 $[\text{HgO}_4\text{Cl}]$ 和 $[\text{SO}_4]$ 单元沿 y 轴的净偶极矩分别为 1.346 D、6.455 D 和 1.611 D, 而沿 x 和 z 方向的净偶极矩由于对称性几乎相互抵消而为零。因此, $[\text{HgO}_5]$ 、 $[\text{HgO}_4\text{Cl}]$ 和 $[\text{SO}_4]$ 多面体沿 y 方向的微观极化, 是 $\text{Rb}_3\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$ 宏观极化的来源, 亦即倍频系数的主要来源。

2.8 理论计算分析

理论计算方法采用的是 CASTEP 模块下基于密度泛函理论的平面波赝势法^[32-35]。采用的软件为 Material studio, 计算光学性质及电子密度的泛函为 GGA^[36-37]泛函, 计算能带结构的泛函为 PBE0 杂化泛函^[38]。参与计算的原子轨道分别为: O: $2s^2 2p^4$, S: $3s^2 3p^4 4s^2$, Cl: $3s^2 3p^5$, Rb: $4p^6 5s^1$, Hg: $5p^6 5d^{10} 6s^2$ 。所采用的 X 射线单晶结构数据未做进一步优化, 其余参数设置参考 CASTEP 程序的默认值。

图 8(a) 为计算的 $\text{Rb}_3\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$ 能带图, 利用 PBE0 泛函计算的带隙为 5.01 eV, 略高于实验值, 但仍在误差允许范围内。后续光学计算采用 GGA 计算得到的带隙为 2.83 eV, 因此需设置剪刀值 2.11 eV。图 8(b) 显示了总的和部分的态密度图, 其中价带 -25~10 eV 范围内的能态主要由 Rb5s、Cl3s、S3s、S3p 和 O2s 组成; 价带顶 -10~0 eV 范围内的能态主要由 Hg5d、Rb5p、Cl3p、S3s、S3p 和 O2p 组成; 导带底 5~7 eV 主要由 Hg6s 组成; 导带 7~20 eV 主要由 Hg6p、S3s、S3p 和 O2p 组成。-25~-10 eV 范围内 S 与 O 的轨道发生强烈的杂化, 这是由 $[\text{SO}_4]$ 多面体内原子的强共价相互作用引起的; 而 -10~0 eV 范围内 Hg、Cl 与 O 的轨道发生强烈的杂化, 这是由 $[\text{HgO}_5]$ 和 $[\text{HgO}_4\text{Cl}]$ 多面体内原子

的强共价相互作用引起的。此外, 价带(VB)的最大值和导带(CB)的最小值主要由 $\text{O}2\text{p}$ 、 $\text{S}3\text{p}$ 、 $\text{Cl}3\text{p}$ 、 $\text{Hg}6\text{s}$ 和 $\text{Hg}5\text{d}$ 组成。由于非线性光学性质主要与禁带附近的电子跃迁有关, 带隙附近的态密度图表明 $\text{Rb}_3\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$ 的倍频效应是由扭曲的 $[\text{HgO}_5]$ 、 $[\text{HgO}_4\text{Cl}]$ 和 $[\text{SO}_4]$ 多面体贡献的。同样, 计算得到的电子密度图显示, 电子主要分布在 Hg 、 S 、 O 、 Cl 原子周围, 说明倍频的贡献是在 Hg-O 、 Hg-Cl 和 S-O 键上(图 9)。

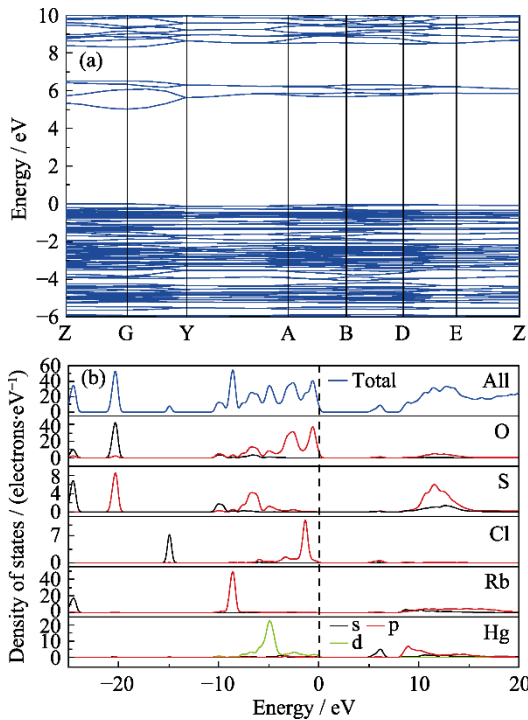


图 8 $\text{Rb}_3\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$ 的能带结构及态密度分布
 Fig. 8 Energy band structures and electronic density distribution of $\text{Rb}_3\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$
 (a) Diagram of calculated electronic band structures; (b) Diagrams of calculated PDOS

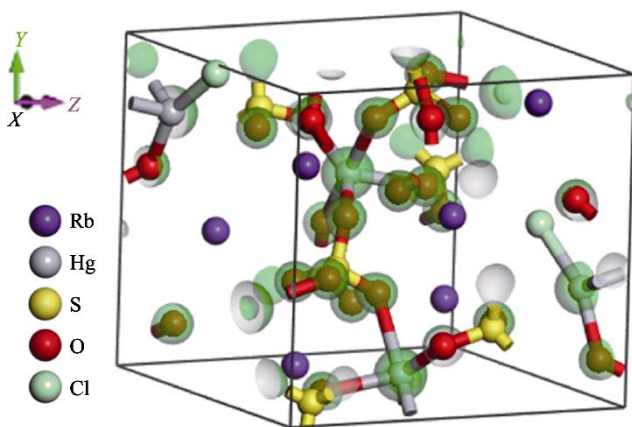


图 9 $\text{Rb}_3\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$ 计算的电子密度图
 Fig. 9 Calculated electron density diagram of $\text{Rb}_3\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$

图 10 为计算的 $\text{Rb}_3\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$ 晶体的二阶非线性光学系数。由于空间群 $\text{P}2_1$ 对应的点群为 2, 根据 Kleinman 对称约束, 二阶非线性系数存在四个独立的张量: d_{21} , d_{22} , d_{23} , d_{25} 。从图中可以看出, 在 1.16 eV (1064 nm)处, d_{25} 的非线性光学系数最大, 数值为 -0.704 pm/V , 与实验测量的倍频响应相当。

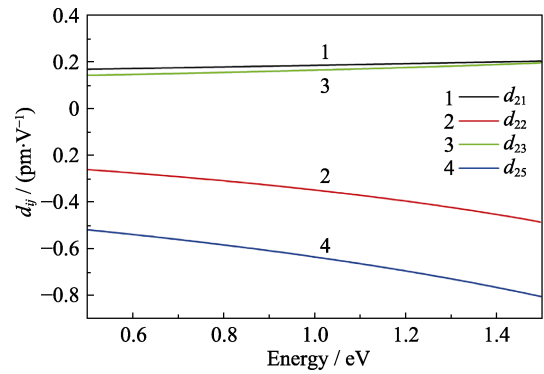


图 10 $\text{Rb}_3\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$ 计算的非线性光学系数随能量的变化曲线
 Fig. 10 Calculated SHG coefficients of $\text{Rb}_3\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$

图 11 为计算的折射率色散曲线。 $\text{Rb}_3\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$ 属于双轴晶体, 折射率关系为 $n_x > n_y > n_z$ 。三个方向在 546.1 nm 处的折射率分别为 1.665 、 1.660 、 1.625 。计算得到的双折射值为 $0.04@546.1 \text{ nm}$, 与实验值相近。

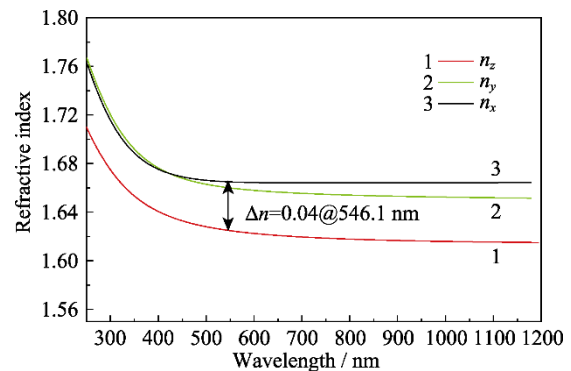


图 11 计算得到的 $\text{Rb}_3\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$ 的折射率色散曲线
 Fig. 11 Calculated refractive index dispersion curves of $\text{Rb}_3\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$

3 结论

本工作采用高温熔体法制备了新型非线性光学晶体 $\text{Rb}_3\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$ 。粉末倍频测试表明, 该晶体具有合适的倍频系数(1.5 倍 KDP), 并且能够实现可见光波段的相位匹配。紫外-可见-近红外漫反射光谱表明, 晶体具有较宽的紫外透过波段, 截止

边为 251 nm。利用偏光显微镜测得晶体具有合适的双折射: $0.04@546.1$ nm。理论计算分析可知, 晶体的倍频响应以及双折射来源于畸变的 $[\text{HgO}_5]$ 、 $[\text{HgO}_4\text{Cl}]$ 和 $[\text{SO}_4]$ 多面体。上述研究表明 $\text{Rb}_3\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$ 是一种潜在的紫外非线性光学晶体材料。

参考文献:

- [1] SAVAGE N. Ultraviolet lasers. *Nature Photonics* 2007, **1**: 83.
- [2] LUO M, LIANG F, SONG Y, *et al.* $\text{M}_2\text{B}_{10}\text{O}_{14}\text{F}_6$ (M = Ca, Sr): two noncentrosymmetric alkaline earth fluorooxoborates as promising next-generation deep-ultraviolet nonlinear optical materials. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, **140**: 3884.
- [3] SONG Y, LUO M, YE N, Ultraviolet nonlinear optical crystals in π -conjugated system. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2020, **39**: 105.
- [4] XIA F, WANG F, HU H, *et al.* Application of second harmonic generation in characterization of 2D materials. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36(10)**: 1022.
- [5] SONG Y, LIANG F, TIAN H, *et al.* Molecular engineering design of the first $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$ -type fluoride carbonates $\text{AMgLi}_2(\text{CO}_3)_2\text{F}$ (A=K, Rb) as deep-ultraviolet birefringent crystal. *Acta Chimica Sinica*, 2022, **80(2)**: 105.
- [6] LIU Y, LIN Z, LI Y, *et al.* Nonpolar $\text{Na}_{10}\text{Cd}(\text{NO}_3)_4(\text{SO}_3\text{S})_4$ exhibits a large second-harmonic generation. *CCS Chemistry*, 2021, **4**: 526.
- [7] TIAN H, LIN C, ZHAO X, *et al.* Design of a new ultraviolet nonlinear optical material $\text{KNO}_3\text{SO}_3\text{NH}_3$ exhibiting an unexpected strong second harmonic generation response. *Materials Today Physics*, 2022, **28**: 100849.
- [8] MUTALIPU M, ZHANG M, WU H, *et al.* $\text{Ba}_3\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_3\text{F}_3$ polymorphs with reversible phase transition and high performances as ultraviolet nonlinear optical materials. *Nature Communications*, 2018, **9**: 3089.
- [9] ZHAO S, GONG P, BAI L, *et al.* Beryllium-free $\text{Li}_4\text{Sr}(\text{BO}_3)_2$ for deep-ultraviolet nonlinear optical applications. *Nature Communications*, 2014, **5**: 4019.
- [10] ZOU G, LIN C, JO H, *et al.* $\text{Pb}_2\text{BO}_3\text{Cl}$: a tailor-made polar lead borate chloride with very strong second harmonic generation. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, **55**: 12078.
- [11] YU H, KOOSHER N Z, RONDINELLI J, *et al.* $\text{Pb}_2\text{BO}_3\text{I}$: a borate iodide with the largest second-harmonic generation (SHG) response in the $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF) family of nonlinear optical (NLO) materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, **57**: 6100.
- [12] LUO M, SONG Y, LIANG F, *et al.* $\text{Pb}_2\text{BO}_3\text{Br}$: a novel nonlinear optical lead borate bromine with a KBBF-type structure exhibiting strong nonlinear optical response. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2018, **5**: 916.
- [13] Zou G H, Ye N, Huang L, *et al.* Alkaline-alkaline earth fluoride carbonate crystals ABCO_3F (A = K, Rb, Cs; B = Ca, Sr, Ba) as nonlinear optical materials. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133(49)**: 20001.
- [14] TRAN T, HE J, RONDINELLI J M, *et al.* RbMgCO_3F : a new beryllium-free deep-ultraviolet nonlinear optical material. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, **137**: 10504.
- [15] DONG X, HUANG L, LIU Q, *et al.* Perfect balance harmony in $\text{Ba}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$: a beryllium-free nitrate as a UV nonlinear optical material. *Chemical Communications*, 2018, **54(45)**: 5792.
- [16] SHAN P, SUN T, CHEN H, *et al.* Crystal growth and optical characteristics of beryllium-free polyphosphate, $\text{KLa}(\text{PO}_3)_4$, a possible deep-ultraviolet nonlinear optical crystal. *Scientific Reports*, 2016, **6**: 25201.
- [17] YU P, WU L, ZHOU L, *et al.* Deep-ultraviolet nonlinear optical crystals: $\text{Ba}_3\text{P}_3\text{O}_{10}\text{X}$ (X = Cl, Br). *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136(1)**: 480.
- [18] YU H, YOUNG J, WU H, *et al.* $\text{M}_4\text{Mg}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ (M = K, Rb): Structural engineering of pyrophosphates for nonlinear optical applications. *Chemistry of Materials*, 2017, **29**: 1845.
- [19] CHEN J, XIONG L, CHEN L, *et al.* $\text{Ba}_2\text{NaClP}_2\text{O}_7$: unprecedented phase matchability induced by symmetry breaking and its unique fresnoite-type structure. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, **140**: 14082.
- [20] LU X, CHEN Z, SHI X, *et al.* Two pyrophosphates with large birefringences and second-harmonic responses as ultraviolet nonlinear optical materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, **59(40)**: 17648.
- [21] DONG X, HUANG L, HU C, *et al.* $\text{CsSbF}_2\text{SO}_4$: an excellent ultraviolet nonlinear optical sulfate with a KTiOPO_4 (KTP)-type structure. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, **58**: 6528.
- [22] HE F, DENG Y, ZHAO X, *et al.* $\text{RbSbSO}_4\text{Cl}_2$: an excellent sulfate nonlinear optical material generated due to the synergistic effect of three asymmetric chromophores. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, **7**: 5748.
- [23] HE F, WANG Q, HU C, *et al.* Centrosymmetric $(\text{NH}_4)_2\text{SbCl}(\text{SO}_4)_2$ and non-centrosymmetric $(\text{NH}_4)\text{SbCl}_2(\text{SO}_4)$: synergistic effect of hydrogen-bonding interactions and lone-pair cations on the framework structures and macroscopic centricities. *Crystal Growth & Design*, 2018, **18**: 6239.
- [24] SANKAR R, RAGHAVAN C M, BALAJI M, *et al.* Synthesis and growth of triaquaglycinesulfatozinc(II), $[\text{Zn}(\text{SO}_4)(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})_3]$, a new semiorganic nonlinear optical crystal. *Crystal Growth & Design*, 2007, **7(2)**: 348.
- [25] SONG Y, HAO X, LIN C, *et al.* Two tellurium(IV)-based sulfates exhibiting strong second harmonic generation and moderate birefringence as promising ultraviolet nonlinear optical materials. *Inorganic Chemistry*, 2021, **60(15)**: 11412.
- [26] LI Y, YIN C, YANG X, *et al.* A nonlinear optical switchable sulfate of ultrawide bandgap. *CCS Chemistry*, 2020, **3**: 2298.
- [27] LI Y, LUO J, JI X, *et al.* A short-wave UV nonlinear optical sulfate of high thermal stability. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2020, **39(3)**: 485.
- [28] SUN Y, LIN C, TIAN H, *et al.* $\text{A}_2\text{BeS}_2\text{O}_8$ (A = NH_4 , K, Rb, Cs) deep ultraviolet nonlinear optical crystals. *Chemistry of Materials*, 2022, **34(8)**: 3781.
- [29] HAN Y, ZHAO X, XU F, *et al.* HgSO_4 : an excellent mid-infrared sulfate nonlinear optical crystal with wide band gap and strong second harmonic generation response. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **902**: 163727.
- [30] BENGTT B. The crystal structures of $\text{Tl}_3(\text{Hg}(\text{SO}_4)_2)(\text{HgSO}_4\text{Cl})$ and $\text{Rb}_3(\text{Hg}(\text{SO}_4)_2)(\text{HgSO}_4\text{Cl})$. *Acta Chemica Scandinavica, Series A: Physical and Inorganic Chemistry*, 1976, **30**: 241.
- [31] KURTZ S, PERRY T. A powder technique for evaluation of nonlinear optical materials. *Journal of Applied Physics*, 1968, **39(8)**: 3798.
- [32] KOHN W. Nobel Lecture: electronic structure of matter-wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics*, 1999, **71(5)**: 1253.
- [33] MILMAN V, WINKLER B, WHITE J A, *et al.* Electronic structure, properties and phase stability of inorganic crystals: a pseudopotential plane-wave study. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2000, **77(5)**: 895.
- [34] YUAN G, MA X, HE H, *et al.* Plane strain on band structures and photoelectric properties of 2D monolayer MoSi_2N_4 . *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37(5)**: 527.
- [35] SEGALL M D, LINDAN P J D, PROBERT M J, *et al.* First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2002, **14(11)**: 2717.
- [36] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 1997, **78(7)**: 1396.
- [37] WEN Z, HUANG B, LU T, *et al.* Pressure on the structure and thermal properties of PbTiO_3 : first-principle study. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37(7)**: 787.
- [38] ADAMO C, BARONE V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: the PBE0 mode. *Journal of Chemical Physics*, 1999, **110(13)**: 6158.