

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

第一原理材料光學性質計算與分析—硼酸族晶體非線性光
學之特性及機制 (III)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC90-2112-M-032-011-

執行期間：90年08月01日至91年12月31日

執行單位：淡江大學物理系

計畫主持人：李明憲

計畫參與人員：武宜品(博)、陳冠雄、楊朝巽、楊智凱、蘇怡君、劉嘉鴻

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 92 年 5 月 19 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

國科會專題研究計畫成果報告撰寫格式說明

Preparation of NSC Project Reports

計畫編號：NSC 90-2112-M-032-011-

執行期限：2001 年 8 月 1 日至 2002 年 10 月 31 日

主持人：李明憲 淡江大學物理系

共同主持人：XXXXXX 執行機構及單位名稱

計畫參與人員：XXXXXX 執行機構及單位名稱

一、中文摘要

硼酸鹽類晶體由於其優良的倍頻特性，為廣泛應用的非線性光學材料，我們希望對其非線性光學特性與機制作徹底而完整的研究。

在實空間波函數切割及在 LCAO 的近似水準的兩種方法之下，我們可以打開或關閉特定原子軌域的貢獻，再進行光學計算，如此建立了局部的材料成分與巨觀的光學物理量之間關聯性。

本計畫在第三年完分地應用了前兩年已建立的實作方法，在原先所規劃的研究議題上獲得有足以下具體結論的成果，其中的一部分並已為國際期刊所接受刊登。

前一年未完成的 LDA+U 部分，其程式發展已近乎完成，待最後最後測試。

本計畫之研究結果希望有助於了解非線性

光學材料的基礎行為，所獲得的知識能有助於非線性光學材料的分子設計。

關鍵詞：CASTEP，LCAO，LDA+U，非線性光學

Abstract

Borate crystal series exhibit excellent capability on frequency doubling characteristics, and are therefore widely used non-linear optical materials. We wish to conduct a through and complete investigation on it's non-linear optical properties and mechanism.

We will use first principle planewave pseudopotential method (CASTEP) to perform the electronic and band structure calculations, effort will also be spend on implementing code to compute (non-linear) higher-order susceptibility. Using (real-space)

wave function partitioning method and within the approximation level of LCAO, we may switch on or off some specific atomic orbitals on total wavefunctions from which the optical properties of the system is calculated. Thus one can establish the connection between local components of the material and the macroscopic physical quantity.

This project successfully established practical strategy and achieved conclusive results on the issues originally planned. Part of them is already published in an international journal. This third year project is aimed to expand the scope and depth of the study based on the previous methods and results. As for LDA+U implementation that we didn't finished as planned in second year, we have finally reach the stage of full completion, just need to be verified with final tests.

We hope the results of this study will provide insight into the fundamental behavior of non-linear optical material, and the knowledge acquired from such study will also benefit the molecular design of non-linear optical materials.

Keywords: CASTEP, LCAO, LDA+U,
Non-linear Optics

二、緣由與目的

在一般自然光源範疇裏，介質與對電磁波的交互作用，其極化率與電場是成正比的，然而由於雷射（特別是高功率雷射）的發明，人工可以輕易地製造出高強度的光源，讓材料在非線性的範疇之下與電磁波交互作用。基於非線性的本質，介質對

入射光的倍頻、和頻效應便可以產生，如此可創造出更多樣化的高品質光源。由於折射率也與介質的極化率有關，介質的折射率會隨著強度而改變的這種特性，讓它們可以被製造成調制器。有人預測非線性光學元件在通訊、以及未來的光學電腦革命上，都將扮演關鍵的角色。

由於應用可能性的廣泛及多樣化的需求，非線性光學材料受到廣泛的重視。無機材料、有機材料甚至高分子材料都有被製成非線性光學元件的例子。不同組合的可能性也很大，雖然有無窮的潛力及可能性，但太多的可變因素，卻也造成了設計材料上的困難。材料科學家需要在經驗法則之下摸索其所希望達成的非線性材料效果。因此，規劃一套有系統地研究非線性光學材料的理論模式，在原子尺度之下分析其各原子對於總的光學行為所產生的貢獻，建立原子的種類與排列與巨觀材料的光學特性之間的關係，將對材料之非線性光學的基礎研究是很重大的幫助。

本計畫案的最大目的，就是要徹底而深入地把該類材料的光學特性依其成分間的差異，劃分成陽離子、陰離子、取代及局部貢獻等效應作完整的研究。希望能經由對一系列硼酸類晶體非線性光學性質的精確量子計算來了解其機制與特性。

要達成此一目標，要有三項基本條件配合，首先，必須對各式的硼酸晶體進行大量的第一原理電子結構能帶計算以便獲得準確的資料以供分析，在此我們將使用基於密度泛函理論的平面波膺勢方法 CASTEP，其已經具備計算光學躍遷矩陣元素的功能，可方便地直接引用來進行非線性係數 $\chi^{(2)}$ 之計算。在預先進行的測試計算中，我們發現 CASTEP 把線性的光學特性（如折射率的光學異向性）預測得非

常好（誤差在千分之一等級）。由於非線性效應來自更高階項，有良好的精確度將是絕對有利的。

其次，要能利用前項之結果（光學躍遷矩陣）來計算具出線性及非線性光學性質物理量。有關如何利用密度泛函理論方法的計算結果來獲得材料的非線性光學效應的報告，近年來也陸續被提出[Ref.1,2,3]，我們將選擇適當者採用若干種，並用我們所要研究的對象硼酸族晶體加以驗證。這一個部分，本研究群與中國科學院福建物質結構研究所之陳創天教授研究群（即發現硼酸類晶體的研究群）[現已成為中科院北京人工晶體研究發展中心]合作，希望結合雙方程式方面之經驗，迅速地完成可工作的程式模組。

然而有別於先前所有的文獻報告，這也是本研究案最大的特色，就是計算光學性質相關物理量時，我們要虛擬地打開或是關閉電子波函數在材料系統中局部的貢獻，藉著開閉前後差異的比較，來察明非線性的光學物理量主要的貢獻來自何處。這是透過本研究群所開發的 LCAO 與平面波基底間的轉換工具，在力求失真度最小的狀況之下，把波函數表示成原子軌域的線性組合，並進一步把各個原子軌域視為的構成整體量子態的基本單元，進而逐一地探討各基本單元在整體的線性及非線性光學性質上有怎樣的貢獻。例如某一類型的陽離子其 s 軌域之貢獻若被關閉，則所計算出之吸收係數在某頻率範圍內大減，如此則意味著在吸收光譜在該頻率範圍陽離子參與吸收的成份很大。

本計畫選擇對硼酸族作一完整的了解，因為此一系統已經確立為一優良可用的非線性光學材料，對其特性與機制的充分了解，有助於吾人對無機非線性光學基礎科

學通盤性的認識，並且對該系列晶體在分子材料設計上也有會有重大的助益。

三、本年度結果與討論

SrBe₃O₄ 此晶體是非硼酸鹽類的氧化物裡另一個重要的 NLO 晶體。計劃的第三年，我們除了在原有的硼酸鹽晶

體的研究方向外，利用同樣的方法我們也進行了推展到氧化物無機晶體以外的材料。這已包含了有兩種特

異金屬-氧原子配位關係的 SrBe₃O₄，含氟的 KBBF，重要的 NLO 晶體 KDP，以及小分子尿素的有機晶體。其中已發

表於 SCI 的國際期刊者有三篇：

(III)

1. Lin, Zhes-huai ; Wang, Zhi-zhong ; Chen, Chuang-tien ; 李明憲 = Lee,

Ming-hsien Mechanism of linear and non-linear optical effects in KDP and urea crystals Journal of Chemical Physics n.118 pp.2349-2356 2003.

02

2. Lin, Zheshuai; Wang, Zhizhong; Chen, Chuangtien; 陳冠雄=Chen, Shyong

K.; 李明憲=Lee, Ming-Hsien; Mechanism of linear and non-linear optical effects in KBe₂BO₃F₂ (KBBF) Crystal Chemical Physics Letters 367 523-527 2003.01

3. Z.S. Lin; Z.H. Wang; H.T. Yang; C.T. Chen and; 李明憲=M-H. Lee

Mechanism for linear and nonlinear optical effects in SrBe₃O₄ crystal Journal of Chemical Physics 117 2809 2002.05

連同如以下列出之去年的三篇：

(II)

4. Lin, Z. S. ; Wang, Z. Z. ; Chen, C. T. ; 李明憲 = Lee, M. H.

Mechanism for linear and nonlinear optical effects in monoclinic bismuth borate(BiB₃O₆) crystal Journal of Applied Physics v.90, n.11 pp.5585 2001.12

5. Huang, J. Y. ; Tang, L. C. ; 李明憲 = Lee, M. H. Ab initio study of the structural and optical properties of orthorhombic ternary nitride

crystals Journal of physics condensed matter v.13 pp.10417-10431 2001.

09

6. Lin, Z. S. ; Wang, Z. Z. ; Chen, C. T. ; 李明憲 = Lee, M. H.

Calculations for the linear and nonlinear optical coefficients of NaNO

2 crystal Acta Physica Sinica v.50 pp.1145 2001.06

以及前年（第一期）的三篇：

(I)

7. Z.S. Lin; J. Lin; Z.Z. Wang; C.T. Chen; 李明憲 = Lee, M.-H. Mechanism

for linear and nonlinear optical effects in LiB3O5, CsB3O5, and CsLiB6

O10 crystals Physical review. B, condensed matter v.62, n.3 pp.1757-

1764 2000.07.15

8. 李明憲=Lee, M.-H.; Guan-Shyong Chen ; Jih-Ping Chou Planewave

Pseudopotential Calculations of Various Organic and Inorganic NLO

Materials with Band Gap Correction Using Core-Corrected GDFT Method

Proceedings of the 3rd Japan-Korea Joint Workshop on First-Principles

Electronic Structure Calculations 2000.07

9. Lin, Jiao ; 李明憲 = Lee, Ming-hsien ; Liu, Zhi-ping ; Chen,

Chuangtian Mechanism for linear and nonlinear optical effects in \hat{a} -

BaB2O4 crystal Physical review. B, condensed matter v.60, n.19 pp.

13380-13389 1999.05

本系列計劃三期共三年內合計已發表七篇國外期刊之 SCI 論文一篇非 SCI 論文及兩篇會議報告。

四、計畫成果自評

原本在第三年落後的LDA+U部分，所幸在研究生畢業前，得以完成。這對於含稀土元素之氧化物晶體的非線性光學性質研究將有重大的優勢。另外，本期（第三年）的計畫持續在多種重要的非線性光學晶體倍頻係數運作的機制上有深入的研究及其結論性的計算分析數據。本年度保持與北京晶體中心一貫的合作模式而共同發表論文於國際期刊中。故研究計算績效與去年相近，而程式發展成果也類似（去年有GDFT能隙修正，今年有LDA+U局域化電子態的處

理）。本人對此年度執行結果及全體研究人力之發現尚稱滿意。

五、參考文獻

1. Jiao Lin, Ming-Hsien Lee, Zhi-ping Liu,

Chuangtian Chen, and Chris J. Pickard, Mechanism for linear and nonlinear optical effects in

bata-BaB2O4 crystals,

Phys. Rev. B 60, 13380 (1999)

2. Chun-gang Duan, Jun Li, Zong-quan Gu, and

Ding-sheng Wang, First-principles calculation of the second-harmonic-generation coefficients of borate

crystals, Phys. Rev. B 60, 9435 (1999)

3. M. Blanchard-Desce, and M. Barzoukas, Two-form

two-state analysis of polarizabilities of push-pull molecules, J. Opt. Soc. Am. B 15, 302 (1998)

4. Barbara Paci, Claudia Schmidt, Celine Fiorini, and

Jean-Michel Nunzi, Cecile Arbez-Gindre and

Constantinos G. Screttas, Nonlinear optical properties of push-pull stilbenes based on a strong carbocation

acceptor moiety, J. of Chem. Phys. 11, 7486 (1999)

5. Linear and nonlinear optical behaviors of

Langmuir-Blodgett multilayers of push-pull tolan derivatives,

J. Opt. Soc. Am. B 15, 458 (1998)

6. M. Del Zoppo, C. Castiglioni, V. Gerola, P. Zuliani,

and G. Zerbi, Effect of bond length alternation and of bond length alternation oscillations on the molecular

nonlinear optical response of push-pull polyenes,

J. Opt. Soc. Am. B 15, 308 (1998)

7. Minhaeng Cho, Hyun-Soo Kim, and Seung-Joon

Jeon, An elementary description of nonlinear optical

- properties of octupolar molecules: Four-state model for guanidinium-type molecules, *J. of Chem. Phys.* 108, 7114 (1998)
8. M. Yoshimura, H. Furuya, T. Kobayashi, K. Murase, Y. Mori, and T. Sasaki, Noncritically phase-matched frequency conversion in $Gd_xY_{1-x}Ca_4O(BO_3)_3$ crystal, *Optics letters* 24, 193 (1999)
 9. Makoto Iwal, Taisuke Kobayashi, Hiroyuki Furuya, Yusuke Mori, and Takatomo Sasaki, Crystal Growth and Optical Characterization of Rare-Earth(Re) Calcium Oxyborate $ReCa_4O(BO_3)_3$ (Re=Y or Gd) as New Nonlinear Optical Material, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36, L276 (1997)
 10. L. Frische and Y. M. Gu, Band gaps in generalized density-functional theory, *Phys. Rev. B* 48,4250 (1993)
 11. L. Fritsche, Excitations in a generalized density functional theory, *Physica B* 172, 7 (1991)
 12. I. N. Remediakis and Efthimios Kaxiras, Band-structure calculations for semiconductors within generalized-density-functional theory, *Phys. Rev. B* 59, 5536 (1999)
 13. L. Fritsche, Generalized Kohn-Sham theory for electronic excitations in realistic systems, *Phys. Rev. B* 33, 3976 (1986)
 14. L. Fritsche and Y. M. Gu, Binding properties of 3d transition metals in a generalized density-functional theory, *Phys. Rev. B* 48, 4259 (1993)
 15. A. Seidl, A. Gorling, P. Vogl, and J. A. Majewski, and M. Levy, Generalized Kohn-Sham schemes and the band-gap problem, *Phys. Rev. B* 53, 3764 (1996)
 16. G. E. Engel, Linear Response and the Exchange-Correlation Hole within a Screened-Exchange Density Functional Theory, *Phys. Rev. Letters* 78, 3515 (1997)
 17. F. Gygi and A. Baldereschi, Self-consistent Hartree-Fock and screened-exchange calculations in solids: Application to silicon, *Phys. Rev. B* 34, 4405 (1986)
 18. D. M. Bylander and Leonard Kleinman, Good semiconductor band gaps with a modified local-density approximation, *Phys. Rev. B* 41, 7868 (1990)
 19. H. Sawada, Y. Morikawa, K. Terakura, and N. Hamada, Jahn-Teller distortion and magnetic structures in $LaMnO_3$, *Phys. Rev. B* 56, 12154 (1997)
 20. A. B. Shick, A. I. Liechtenstein, and W. E. Pickett, Implementation of the LDA+U method using the full-potential linearized augmented plane-wave basis, *Phys. Rev. B* 60, 10763 (1999)
 21. S. R. Marder, C. B. Gorman, F. Meyers, J. W. Perry, G. Bourhill, J.-L. Bredas, and B. M. Pierce, *Science* 265, 632 (1994)