

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

奈米材料設計導向的第一原理非線性光學性質計算：結構與 機制(2/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2112-M-032-020-

執行期間：92年08月01日至93年07月31日

執行單位：淡江大學物理學系

計畫主持人：李明憲

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 6 月 27 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

奈米材料新奇物理和化學性質之理論研究

子計畫四-奈米材料之線性與非線性光學性質之理論研究

計畫編號：NSC 92-2120-M-032-002-

執行期限：2003 年 8 月 1 日至 2004 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

我們提出一個三年計劃，來對奈米材料的線性與非線性光學性質做更深入了解。

計劃中使用極具效率優勢的方法來進行，亦即基於密度泛函理論、巨量平行化之平面波超軟磨勢及局域化軌域磨勢的計算方法，並配合能隙修正。而我們所發展的分析工具，可利用實空間切割，來探索局部結構對整體光學量的貢獻。我們並藉由一一分解個別能帶對光學性質的貢獻，來找出主導非線性光學過程的那些量子態。我們也將大量地使用投影態密度來呈現材料的化學特性。這些都將幫助我們對未來的材料設計，提供有用的知識。

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，SIESTA，LCAO，非線性光學

Abstract

We have proposed a 3 year project to achieve a better understanding of the NLO effects of nano-materials.

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.

State of art first principle technique based on a massively parallel planewave ultrasoft pseudopotential and local orbital pseudopotential DFT schemes with band gap correction will be used. The analysis methods we have implemented in our schemes allow a real-space wavefunction partitioning for exploring local contribution to global optical properties. Also a band resolved optical property analysis help identify the quantum states that dominate non-linear optical processes. Projected density of states will also be used extensively to reveal chemical nature of the material. All these help acquire useful knowledge for the future material design.

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.

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, SIESTA, LCAO, Nonlinear 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。

要達成此一目標，要有三項基本條件配合，首先，必須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廣勢方法 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 (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]。

第三，系統化地分析前面所計算的物理量是重要的，本研究群自行開發一系列的分析工具，從空間、原子軌域、能量等不同的角度切入，在最少的計算底下可得到最多的有用訊息。

除了使用平面波廣勢方法的 CASTEP 程式，本計畫我們也規劃引入局域化基底的 SIESTA 程式。SIESTA 使用 local orbital，據報導可輕易地在 PC 上計算上百個至上千個原子之系統的電子結構。又

具備 Order(N) 演算法,是進行奈米材料計算的一個極有潛力的工具。

三、本年度結果與討論

本系列計劃三期共三年,本項子計畫在撰寫本報告之此時所獲的結果與成果,分類概述如下:

(一) 平面波屢勢計算方面:

我們研究初期學習 S. J. Clark 的經驗,將分子加電場的實務技術建立起來並開始進行應用計算。我們將跨晶胞加有限電場的功能加入到我們所會使用到的各相關版本的 CASTEP 中,並完成測試計算,並配合本人研究群自行開發之各種電子結構分析工具,來對電場下奈米材料的物理與化學性質之變化機制作探討。這部分與另一子計畫的台大材料科學所陳俊維教授合作,在碳奈米管加橫向電場的性質有三篇文章已發表。

(1) Band gap modification of single-walled carbon nanotube and boron nitride nanotube under a transverse electric field
Chun-Wei Chen, Ming-Hsien Lee and S J Clark
Nanotechnology 15 (2004) 1837–1843 [pdf](#)

(2) Gas molecule effects on field emission properties of single-walled carbon nanotube
Chun-Wei Chen, Ming-Hsien Lee, S.J. Clark
Diamond and Related Materials 13 (2004) 1306–1313 [pdf](#)

(3) Field penetration induced charge redistribution effects on the field emission properties of carbon nanotubes—a first-principle study
Chun-Wei Chen, Ming-Hsien Lee, S.J. Clark
Applied Surface Science 228 (2004) 143–150 [pdf](#)

(二) 局域化軌域屢勢計算:

本計畫在今年度(第一年度)主要的工作有是建立 SEI STA 程式在一般總能電子結構及的實際操作經驗,以及其平行化計算環境與執行檔的建立。(光學性質方面功

能的建立是規劃在第二年)

我們有將 SIESTA 編譯成可運行於 PC 叢集,這其間有多種不同條件下的 compiler 設定,很多都不能正確地給出在 Linux 環境中平行運算的執行檔。我們能在使用 Intel compiler 的情況下編出正確可用的執行檔,雖然投入的人力與時間相當可觀,但對 SEI STA 程式的熟悉與掌握程度也有幫助。

至於 SIESTA 中的 Order(N) 功能,經一番初步嘗試的結果並不能獲得穩定的計算結果,對角化方法則是運作正常。

(三) 分析工具的發展:

本群究群以發展計算方法及分析工具為主。我們提出非線性光學性質的能帶解析的方法並同時將之應用在分子與晶體中,證明它是一個有利的分析策略。結果已發表。

(1) Band-resolved analysis of nonlinear optical properties of crystalline and molecular materials
Ming-Hsien Lee, Chou-Hsun Yang, and Jeng-Huei Jan
PHYSICAL REVIEW B 70, 235110 (2004) [pdf](#)

(四) 其他奈米材料應用計算:

本研究群過去所開發的功函數與電偶極關係的分析工具,協助合作的陳教授探討碳奈米管的局部功函數。有一篇文章發表。

(1) Dependence of workfunction on the geometries of single-walled carbon nanotubes
Chun-Wei Chen and Ming-Hsien Lee
Nanotechnology 15 (2004) 480–484 [pdf](#)

(五) 其他非奈米材料應用計算:

本計畫中的成員除了奈米材料的計算外,在計畫執行期間持續與經常性的合作者如北京陳創天院士研究群、台大材料所陳俊維教授研究群進行材料之非線性及線性光

學性質的計算與機制分析，共有四篇文章發表。

(1) Ab initio study of the hygroscopic properties of borate crystals

Zheshuai Lin, L. F. Xu, R. K. Li, Zhizhong Wang, Chuangtian Chen, Ming-Hsien Lee, E. G. Wang, and Ding-sheng Wang

PHYSICAL REVIEW B 70, 233104 (2004) [pdf](#)

(2) The prospect of beryllium–oxygen group to search for new nonlinear optical crystals

Zheshuai Lin, Zhizhong Wang, Chuangtian Chen a, I-Pin Wu, Ming-Hsien Lee

Chemical Physics Letters 399 (2004) 125–129 [pdf](#)

(3) Mechanism of linear and nonlinear optical effects of chalcopyrite AgGaX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{and Te}$) crystals

Lei Bai, Zheshuai Lin, Zhizhong Wang, and Chuangtian Chen, Ming-Hsien Lee

JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS 120, 8772 (2004) [pdf](#)

(4) Structural and electronic properties of wide band gap silicon carbon nitride materials—a first-principles study

C.W. Chen, M.-H. Lee, L.C. Chen, K.H. Chen

Diamond and Related Materials 13 (2004) 1158–1165 [pdf](#)

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)

四、計畫成果自評

雖然局域化基底膺勢方法的 SIESTA 尚未能真正用於研究計算，但平面波膺勢方法的 CASTEP 及本研究群自行發展的附加功能則獲得一定的成果。

本人對此年度執行結果及全體研究人力及經費之運用成效尚稱滿意。

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 beta-BaB₂O₄ crystals, Phys. Rev. B 60, 13380 (1999)

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

