

# 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 89-2112-M-032-026-

執行期限：2000年8月1日至2001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。

我們將使用第一原理平面波膺勢方法 (CASTEP) 來進行電子結構與能帶結構的計算，並且建立計算非線性光學係數的程式。在 LCAO 的近似水準之下，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。

本計畫在第二年完分地應用了第一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。

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，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

This project successfully established particle strategy and achieved conclusive results on the issues originally planned. Part of them is already published in an international journal. The project for the second and the third year is to expand the scope and depth of the study based on the previous methods and results. The main effort of this second year will be focused on the enhancement of predictability in our computational theory and method, such as implementing band-gap correction and LDA+U. We have finished the GDFP gap correction scheme as planned, However, the LDA+U part of the project was not finished during the period due to the student been a first year beginner as well as too easy supervision from the PI. The subproject is currently progress well and will finished before the end of the whole 3 year project.

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, Non-linear Opticis

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。

而這也是本計畫案所採行的策略，至於研究的對象，我們選為定現在相當熱門且重要的硼酸鹽類的晶體。硼酸族的非線性光學晶體如 BBO, LBO (LiB3O5), CBO (CsB3O5) 等，具有倍頻區域寬，承受光源的強度大之特長，受到廣泛的應用，為最重要的無機非線性光學材料之一。過去雖然也有一些研究針對單一材料進行電子結構與能帶計算 [Ref.4]，但缺少了交叉比較

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  $\chi^{(2)}$  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

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。

本計畫若能獲通過並給予助，將希望能回答以下的問題：

（一）在有機物與高分子非線性光學材料的系統，苯環的  $\pi$  軌域電子結構扮演了重要的角色，而硼酸鹽晶體之重要特徵硼氧環，是否提供了相似的機制？

（二）什麼類型的化學鍵或電子雲團有利於光學非線性及異向性，而陽離子或是離子鍵又在其中扮演什麼樣的角色？

（三）什麼類型的陽離子能使能隙變小、又什麼類型的陽離子能提昇晶體整體結構的穩定性？

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。

大型計算受限於計算資源不足，則需要在第三年繼續進行。

(1) Z.S. Lin, Z.Z. Wang, C.T. Chen and M-H. Lee , Mechanism for linear and nonlinear optical effects in monoclinic bismuth borate (BiB3O6) crystal, Journal of Applied Physics, Vol.90 No.11 pp.5585 (2001.12) (SCI)

(2) Huang J-Y, Tang L-C, Lee M-H, Ab initio study of the structural and optical properties of orthorhombic ternary nitride crystals , J PHYS-CONDENS MAT 13 (46): 10417-10431, (2001.11) (SCI)

(3) Z.S. Lin, Z.Z. Wang, C.T. Chen and M-H. Lee , Calculations for the linear and nonlinear optical coefficients of NaNO2 crystal , Acta Physica Sinica 50 (6): pp.1145 ,(2001.06)

#### 四、計畫成果自評

我們在計算分析方面的進度尚可，但在程式發展的進度則落後，落後的部分，我們希望在第三年的計畫執行期之中可以趕上。碩一學生所負責的部分落後較多，我們希望在他們研二時能有所改善。計畫執行

#### 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)

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 tolans 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 GdxY1-xCa4O(BO3)3 crystal, Optics letters 24, 193 (1999)

9. Makoto Iwal, Taisuke Kobayashi, Hiroyuki Furuya,

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)

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)



中 華 民 國 2002 年 5 月 29 日