

NaNO₂ 晶体线性和非线性光学系数的计算*

林哲帅¹⁾²⁾ 王志中²⁾ 陈创天²⁾ 李明宪³⁾

¹⁾中国科学院福建物质结构研究所,福州 350002)

²⁾中国科学院北京人工晶体中心,理化技术研究所,北京 100080)

³⁾中国台湾淡江大学物理系,中国台北)

(2000 年 8 月 8 日收到,2000 年 11 月 3 日收到修改稿)

使用从头计算平面波赝势方法,计算了 NaNO₂ 晶体电子能带结构,并使用改进的倍频公式计算了它的线性折射率和静态二级非线性系数,所得到的结果和实验值相符.采用实空间原子切割方法分析了阳离子和阴离子基团对光学性质的贡献.计算表明(NO₂)⁻基团对双折射率和倍频系数的贡献占主要地位,从而进一步验证了阴离子基团理论的正确性.

关键词:电子结构,非线性光学系数,从头计算方法

PACC:7115M,4265K,3115

1 引 言

NaNO₂ 晶体是一种比较常用的非线性光学晶体,且倍频系数具有较大的各向异性特点.通过研究它的电子结构和能带计算有助于全面了解晶体中非线性光学效应的产生机理,从而更有效地寻找和设计新型非线性光学晶体.我们组曾经对 NaNO₂ 晶体的倍频系数进行了计算^[1],然而所用 CNDO/S(complete neglect differential overlap/spectra)方法是一种半经验的方法.

本文使用了从头计算电子结构和晶体能带的 CASTEP 程序包,结合一套自编的倍频系数和实空间原子切割的计算程序,计算了 NaNO₂ 晶体的线性和非线性光学性质,进一步验证了无机非线性光学晶体的阴离子基团理论^[2]的正确性.

2 计算方法

CASTEP 是一个平面波赝势全电子能量程序包.它使用了密度泛函理论(DFT)^[3],并采用局域化密度近似(LDA)^[4],用于计算晶体的电子和能带结构以及其线性光学性质.在 CASTEP 程序包中,各种常见化学元素的赝势都进行了优化,从而使用较小平

面波基组就能达到足够的精确度,并且所用能量的截止值小于 500eV.计算线性光学性质时,介电函数的虚部由下式决定:

$$\text{Im}[\epsilon_{ij}(\omega)] = \frac{e^2}{\pi m^2 \hbar} \sum_{mn} \int d\kappa \frac{f_{nm}^i p_{nm}^j}{\omega_{nm}^2} \delta(\omega_{nm} - \omega), \quad (1)$$

式中 $f_{nm} = f_n - f_m$, f_n , f_m 是费米因子.介电函数的实数部分由 Kramers-Kronig 变换求得.

由于在使用 LDA 近似时,交换相关能的不连续导致计算出的能带间隙小于实验值,因而通常引入一 scissor 因子^[5],将导带的能级上移,从而使其线性光学性质与实验值相符.在这种情况下,要保持 r_{nm} 矩阵元不变,必须使动量矩阵元重新标准化,其对应的哈密顿量的变化由下式给出:

$$p_{nm} \rightarrow p_{nm} \frac{\omega_{nm} + \Delta/\hbar(\delta_{nc} - \delta_{mc})}{\omega_{nm}}, \quad (2)$$

式中下标 c 表示导带, $(\delta_{nc} - \delta_{mc})$ 因子限制能带对的修正只包括一个价带和一个导带能级.

1963 年,Butcher 和 McLean 等在能带结构的基础上推导出了倍频系数的计算公式^[6].但由于在计算零频倍频系数时出现的发散问题不易解决,因而未能得到很好的应用.直到 1994 年之后,Sipe 等研究组改进了这一计算公式^[7-10],解决了发散问题,才使能带波函数应用到晶体倍频系数的计算中.本文

* 国家重点基础研究发展规划项目(批准号:G1998061401)资助的课题.

选择了 Rashkeev 等给出的计算公式,因为它很容易将计算结果和不同的能级贡献联系起来,并且在计算时考虑了零频的 Kleinman 法则^[11].然而使用这一公式在计算倍频系数时,需要较多的 k 点才能达到收敛,这大大增加了计算时间,并且当能级近似简并时,能级和动量矩阵元中的计算误差将非常严重,从而可能导致倍频公式的发散.

我们对这个公式进行了重新的组合,消除了可能引起发散的指标,得到

$$\chi^{a\beta\gamma} = \chi^{a\beta\gamma}(\text{VE}) + \chi^{a\beta\gamma}(\text{VH}) + \chi^{a\beta\gamma}(\text{two bands}), \quad (3)$$

其中

$$\chi^{a\beta\gamma}(\text{VH}) = \frac{e^3}{2\hbar^2 m^3} \sum_{v'c} \int \frac{d^3 k}{4\pi^3} P(\alpha\beta\gamma) \cdot \text{In} [p_{v'c}^\alpha p_{v'c}^\beta p_{v'c}^\gamma] \left(\frac{1}{\omega_{v'c}^3 \omega_{v'c}^2} + \frac{2}{\omega_{v'c}^4 \omega_{v'c}} \right) \quad (4)$$

$$\chi^{a\beta\gamma}(\text{VE}) = \frac{e^3}{2\hbar^2 m^3} \sum_{vc} \int \frac{d^3 k}{4\pi^3} P(\alpha\beta\gamma) \cdot \text{In} [p_{vc}^\alpha p_{vc}^\beta p_{vc}^\gamma] \left(\frac{1}{\omega_{vc}^3 \omega_{vc}^2} + \frac{2}{\omega_{vc}^4 \omega_{vc}} \right) \quad (5)$$

$$\chi^{a\beta\gamma}(\text{two bands}) = \frac{e^3}{\hbar^2 m^3} \sum_{vc} \int \frac{d^3 k}{4\pi^3} P(\alpha\beta\gamma) \cdot \text{In} [p_{v'c}^\alpha p_{v'c}^\beta p_{v'c}^\gamma] \frac{\text{In} [p_{vc}^\alpha p_{vc}^\beta (p_{vc}^\gamma - p_{v'c}^\gamma)]}{\omega_{vc}^5}. \quad (6)$$

这里 α, β 和 γ 是 Cartesian 坐标分量指标, v 和 v' 代表价带, c 和 c' 代表导带. $P(\alpha\beta\gamma)$ 代表全交换,它清楚地表明了倍频系数的 Kleinman 法则. $\hbar\omega_{ij}$ 和 p_{ij} 分别表示能级差和动量矩阵元.

为了进一步分析晶体中阴离子基团和 A 位阳离子对各级极化率的贡献,我们进一步设计了一种所谓切除某种原子波函数的子程序^[12].例如,假如希望在能带波函数中,切除 A 种原子的波函数,则我们就在晶体的单胞内,在 A 种原子(或离子,下同)的周围切出一个直径为 r_A 的球体,这里面 r_A 就是该种原子的半径,并让在这球体内的任何一点 x_{NA} ($|x_{NA} - x_A| < r_A$; x_A 为原子所在的位置)的能带波函数(包括导带波函数)的数值全部为零.这就意味着所有 A 类原子的原子轨道对晶体能带波函数的贡献全部为零.假如令这种切除某种原子波函数后的能带波函数计算出来的晶体各级极化率为 $\chi_{A \text{ is cut}}^{(n)}$,则可认为

$$\chi_A^{(n)} = \chi_{\text{Total}}^{(n)} - \chi_{A \text{ is cut}}^{(n)}. \quad (7)$$

$\chi_A^{(n)}$ 就是 A 种原子对 $\chi^{(n)}$ 的贡献.计算中所用最近邻原子的边界就是实空间中电荷密度的最低点.

我们已使用上述方法对 BaB_2O_4 (BBO), LiB_3O_5 (LBO), CsB_3O_5 (CBO) 和 $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ (CLBO) 等硼酸盐系列晶体的线性和非线性光学性质进行详细地计算^[12,13],所得到的结果与实验值符合得很好,并阐明了阴离子基团和阳离子的作用.

3 结果和讨论

NaNO_2 晶体是正双轴晶体,透光范围为 $0.35\text{--}3.4\mu\text{m}$.所属空间群为 $Im2m$,单胞参数为 $a = 0.3565(1)\text{nm}$, $b = 0.5573(1)\text{nm}$, $c = 0.5365(1)\text{nm}$.介电坐标与结晶学坐标之间的关系为 $X, Y, Z \Rightarrow a, c, b$.它的一个单胞中包含 8 个原子.

图 1 画出了 NaNO_2 晶体的能带结构图.从图中可以看出其分为三部分:低于 -15eV 的区域;从 -10eV 到 0eV 之间的价带; 0eV 以上的导带.价带与导带之间的带隙为 2.27eV .

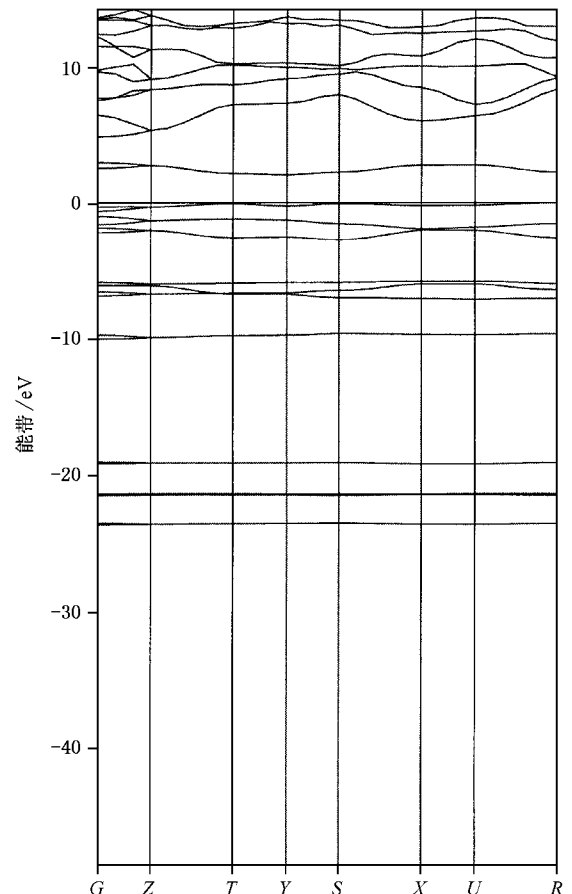


图 1 NaNO_2 晶体的能带结构

为了更深入地了解各个离子对能带贡献,我们对 NaNO_2 晶体进行了能带的全密度(DOS)和部分密度(PDOS)分析,如图 2 所示.由 PDOS 分析可知:1) Na 的轨道只对价带的底部有贡献,而对价带的顶部和导带几乎没有贡献.其中, -50eV 附近的峰由其 $3s$ 轨道的贡献组成;约 -22eV 处的峰则由其 $3p$ 轨道形成.2) -20eV 以上的价带主要由 N 和 O 的轨道混合形成.3) 导带也全部由 N 和 O 的轨道组成,其中 O 的 $2p$ 轨道占主要贡献.由于晶体的倍频效应主要是由电子从价带顶部到导带底部的跃迁产生的,因此在 NaNO_2 晶体中 $(\text{NO}_2)^-$ 阴离子基团内部的电子跃迁是倍频现象的产生主要机制.

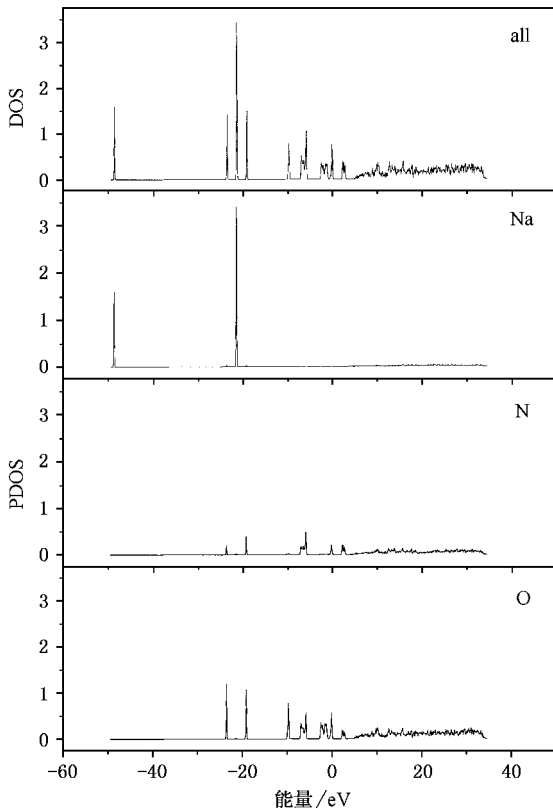


图 2 NaNO_2 晶体的 DOS 和 PDOS 图

我们计算了 NaNO_2 晶体的线性折射率.为了使其与实验值相符,我们调整了 scissor 因子,发现当 scissor 因子约为 5.0eV 时符合要求,其值列于表 1.

为了研究 NaNO_2 晶体中阳离子和阴离子基团对其光学性质的影响,我们采用了实空间原子切割的方法分离出各个离子的贡献.由于如图 3 所示,在电子密度投影图中, N 和 O 的电子云密度相互重叠在一起,因此只能将它们作为一个整体来处理,而 Na 与 N 和 O 的距离较远,电子云密度没有重叠,因

此可单独切除.在我们的计算中,取 Na 的半径为 0.125nm , N 的半径为 0.070nm , O 的半径为 0.110nm .表 2 列出了零频时阳离子和阴离子基团对线性折射率的分别贡献.

表 1 NaNO_2 晶体的几个波长的线性折射率的实验值和计算值

波长 /nm	实验值 ^[14]			计算值		
	n_x	n_y	n_z	n_x	n_y	n_z
532.5	1.3475	1.4147	1.6643	1.3310	1.4203	1.7404
576.2	1.3455	1.4125	1.6547	1.3302	1.4189	1.7367
1065.0	1.3395	1.4036	1.6365	1.3268	1.4134	1.7225
1367.3		1.4018	1.6214	1.3262	1.4126	1.7202
1710.9		1.4010	1.6136	1.3259	1.4120	1.7190
3400.0		1.3980	1.5933	1.3256	1.4114	1.7172

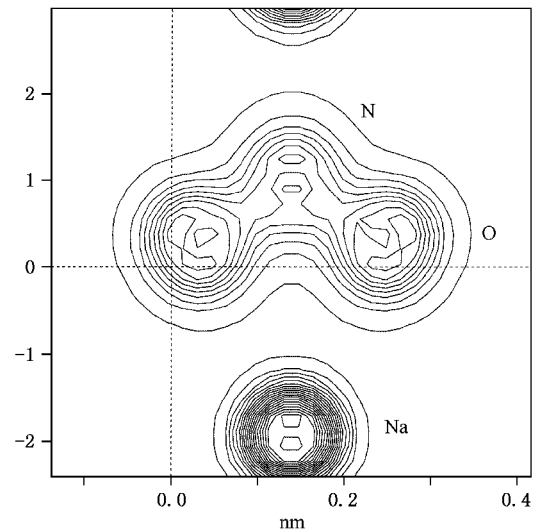


图 3 NaNO_2 晶体中 $(\text{NO}_2)^-$ 平面上电子密度投影图

表 2 零频时各离子基团对线性折射率的贡献

	计算值	Na^+	NO_2^-
n_x	1.3254	1.1029	1.2924
n_y	1.4112	1.0917	1.3688
n_z	1.7166	1.1144	1.6788
$\Delta n(n_{\max} - n_{\min})$	0.3912	0.0227	0.3864

由表 2 可以看出 Na^+ 离子对 NaNO_2 晶体的线性折射率的贡献约为 NO_2^- 的 30% 左右,但它对双折射率的贡献却几乎可以完全忽略.这说明阳离子虽然对折射率有些贡献,但它对双折射率却几乎没有贡献,因为阳离子在晶体中的电子云是球状的,而阴离子基团的电子云则有很大的畸变.

当入射光的能量远远低于带隙时,倍频系数的

色散是非常小的,因此只需要计算零频时的倍频系数.表3列出了零频时各离子基团对倍频系数的贡献.

表3 零频时各离子基团对倍频系数的贡献 (单位: $\mu\text{m/V}$)

d_{ij}	实验值 ^[14]	计算值	Na^+	NO_2^-
d_{31}	0.068 ± 0.019	0.1014	0.0222	0.0268
d_{32}	-1.313 ± 0.004	-1.2434	-0.0947	-1.1066
d_{33}	$0.094 \pm 0.023^\dagger$	-0.0645	-0.0294	-0.0655

[†] d_{33} 取绝对值.

从表3可以得到以下结论:倍频系数的实验值和计算值符合得很好,这说明所用的平面波势近似是合理的,所用的倍频计算公式也是正确的; $(\text{NO}_2)^-$ 基团对此晶体的主要倍频系数 d_{32} 的贡献占90%以上,而 Na^+ 离子对此系数的贡献只占8%左

右.这说明 NaNO_2 晶体的 d_{ij} 系数确实主要来自 $(\text{NO}_2)^-$ 基团的贡献.这进一步验证了阴离子基团理论的正确性,也与我们组对硼酸盐系列晶体研究得出的结论是一致的.

另外,我们在文献[2]中指出,基团理论方法容易强调局域化电子轨道对晶体倍频系数的贡献,而晶格中的实际电子轨道是很弥散的,因此在文献[1]中可能过分估计了 $(\text{NO}_2)^-$ 局域化电子轨道对倍频系数的贡献,从而导致 NaNO_2 晶体的 d_{32} 系数的理论值比实验值大一倍.现在我们使用从第一性原理出发的能带理论,从头计算 NaNO_2 晶体的倍频系数,从而消除了由局域化方法所带来的 $(\text{NO}_2)^-$ 基团电子云密度过分畸变对计算倍频系数所带来的影响,使计算值与实验值符合得很好.

[1] C. T. Chen, Z. P. Liu, H. S. Shen, *Acta Physica Sinica* **30**(1981), 715 [in Chinese] [陈创天, 刘执平, 沈荷生, *物理学报*, **30**(1981), 715].

[2] C. T. Chen, *Development of New Nonlinear Optical Crystals in the Borate Series*, edited by V. S. Letokhov, C. V. Shank, Y. R. Shen, H. Walther (Harwood Academic, Chur, 1993).

[3] R. G. Parr, W. T. Yang, *Density Functional Theory of Atom-Molecules* (Oxford University Press, Oxford, 1989).

[4] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**(1965), A1133.

[5] R. W. Godby, M. Schluter, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **B37**(1988), 10159.

[6] P. N. Butcher, T. P. McLean, *Proc. Phys. Soc., London* **81**(1963), 219.

[7] C. Avers, J. E. Sipe, *Phys. Rev.* **B52**(1995), 14636.

[8] Z. H. Levine, *Phys. Rev.* **B49**(1994), A532.

[9] A. Dal Corso, F. Mauri, *Phys. Rev.* **B50**(1994), 5756; A. Dal Corso, F. Mauri, and A. Rubio, *Phys. Rev.* **53**(1996), 15638.

[10] S. N. Rashkeev, W. R. L. Lambrecht, B. Segall, *Phys. Rev.* **B57**(1998), 3905.

[11] D. A. Kleinman, *Phys. Rev.* **126**(1962), 1977.

[12] J. Lin, M. H. Lee, Z. P. Liu *et al.*, *Phys. Rev.* **B60**(1999), 13380.

[13] Z. S. Lin, Z. Z. Wang, C. T. Chen *et al.*, *Phys. Rev.* **B62**(2000), 1757.

[14] V. G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan, D. N. Nikogosyan, *Handbook of Nonlinear Optical Crystals* (Springer, New York, 1995).

CALCULATIONS FOR THE LINEAR AND NONLINEAR OPTICAL COEFFICIENTS OF NaNO₂ CRYSTAL *

LIN ZHE-SHUAI¹⁾²⁾ WANG ZHI-ZHONG²⁾ CHEN CHUANG-TIAN²⁾ LEE MING-HSIEN³⁾

¹⁾(Fujian Institute of Research on the Structure of Matter ,Chinese Academy of Sciences , Fuzhou 350002 ,China)

²⁾(Beijing Center for Crystal Research & Development , Chinese Academy of Sciences ,Beijing 100080 ,China)

³⁾(Department of Physics , Tamkang University ,Tamsui ,Taipei 251 ,Taiwan ,China)

(Received 8 August 2000 ; revised manuscript received 3 November 2000)

ABSTRACT

Based on a plane-wave pseudopotential method ,the electronic structure calculations of NaNO₂ from first principles are performed. The linear refractive indices and the static second-harmonic generation (SHG) coefficients are also calculated by the SHG formula improved by us. The calculated values are in good agreement with the experimental values. A real-space atom-cutting method is adopted to analyze the respective contributions of the cation and anionic groups to optical response. The results show that the contribution of the (NO₂)⁻ anionic group to the birefringence and the SHG coefficients is dominated in NaNO₂ crystal , which is in agreement with the result obtained by the anionic group model.

Keywords : electronic structure , nonlinear optics , *ab initio* calculation

PACC : 7115M , 4265K , 3115

* Project supported by the State Key Basic Reserch of China (Grant No. G1998061401).