

晶体电光和非线性光学效应的离子 基团理论 (III)*

利用畸变氧八面体的离子基团模型计算 LiNbO_3 , LiTaO_3 , KNbO_3 , BNN 晶体的电光和倍频系数

陈 创 天

(中国科学院福建物质结构研究所)

提 要

本文用文献 [1] 中所提出的 (MO_6) 离子基团模型, 计算 LiNbO_3 , LiTaO_3 , KNbO_3 , BNN 等晶体的电光和倍频系数. 假设在 O_h 对称时, 这些晶体中的氧八面体具有相同的能级和对称波函数, 则通过群表示理论就可得到在 C_{3v} , C_{2v} 对称性时氧八面体的能级和对称波函数, 并用 ABDP 理论计算它们的电光和倍频系数. 计算结果和实验符合得相当好. 本文并从理论上解释了这些晶体的倍频系数大小、符号和氧八面体畸变间的关系, 由此可以得到以下两个结论: (1) 畸变氧八面体的离子基团模型不但适用于钙钛矿型材料, 同时也适用于钨青铜型、 LiNbO_3 型材料. (2) 在钨青铜型、 LiNbO_3 型的材料中, 仍是“离子键”对电光和倍频效应作出主要贡献, 同时由于 LiTaO_3 的共价键成份比 LiNbO_3 大, 因而 LiTaO_3 的非线性光学效应比 LiNbO_3 小.

一、引 言

在文献 [1] 中, 我们利用氧八面体离子基团理论已成功地阐明了钙钛矿型材料的电光和倍频效应, 接着在文献 [2] 中又把这一理论应用于 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 型材料, 结果同样令人满意. 现在我们把这一理论应用到具有各种 (MO_6) 畸变方式的钙钛矿、钨青铜型和 LiNbO_3 型材料的电光和倍频效应中. 其中以 LiNbO_3 , LiTaO_3 作为 (MO_6) 基团沿三次轴方向畸变的代表; KNbO_3 是 (MO_6) 基团沿二次轴方向畸变的代表, BNN ($\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$) 是 (MO_6) 基团既沿四次轴又沿二次轴方向混合型畸变的代表, 以便进一步考验它的正确性, 并探索此理论的适用范围. 考虑到钙钛矿型和钨青铜型材料的反射光谱数据极其类似^[7], 同时也为了使整个模型统一起见, 假定 LiNbO_3 , LiTaO_3 , KNbO_3 , BNN 等晶体中的氧八面体在 O_h

* 1975 年 1 月 18 日收到; 1976 年 1 月 7 日收到修改稿.

对称性时的能级及波函数是相同的, 然后利用群表示理论得到在 C_{3v} , C_{2v} 对称性时这些晶体中氧八面体的能级及波函数, 从而对这些类型材料进行电光和倍频系数计算.

二、能级和波函数

LiNbO_3 , LiTaO_3 的晶体结构已由 Abrahams^[3,4] 所确定, 在室温下它属三方结构, 每个氧八面体沿体对角线畸变. KNbO_3 的晶体结构由文献 [5] 所确定, 在室温下具有 C_{2v} 对称性, 每个氧八面体沿二次轴方向畸变. BNN 的晶体结构由文献 [6] 所确定, 在室温下同样具有 C_{2v} 对称, 但在每一单胞内有四种氧八面体的畸变方式, 其中两种具有 C_{2v} 对称性, 另外两种无对称性, 不过它们的主要特征都是沿四次轴方向畸变并沿二次轴方向有些小的 S 型扭曲. 因此作为一种平均的近似, 我们可以认为 BNN 单胞中只有一种具有 C_{2v} 对称的氧八面体, 它的主要畸变方向是指向四次轴的. 图 1 定性地示出了上述氧八面体的各种畸变方式. 显然, 这些不同的氧八面体畸变方式都可以从正氧八面体 (具有 O_h 对称性) 通过沿四次、三次、二次轴的畸变而得到, 因此上述四种晶体中氧八面体的对称波函数就可直接从具有 O_h 对称性的 (MO_6) 基团通过群表示理论得到. 根据文献 [1], 我们用 $|T_i r_i\rangle$ 表示在 O_h 对称性时晶格中单个氧八面体的对称波函数, 则由群表示理论可知: 当氧八面体的对称性由 O_h 降低到低对称点群时, 对称波函数的转换可用下式给出:

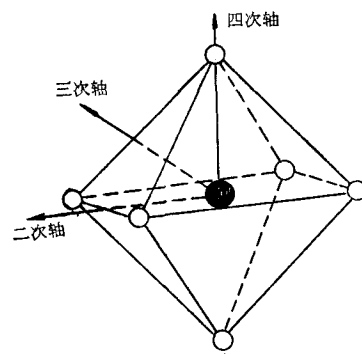


图1 (MO_6) 氧八面体的三种畸变方式
○——氧阴离子; ●——M 阳离子

$$|T_i P_{i'} \rho_{i'}\rangle = \sum_{r_i} S_{r_i, P_{i'} \rho_{i'}}^{\Gamma_i} |T_i r_i\rangle. \quad (1)$$

(1) 式中 $|T_i P_{i'} \rho_{i'}\rangle$ 表示由 O_h 点群的 T_i 不可约表示子空间转换到低对称点群的 $P_{i'}$ 不可约表示子空间的对称波函数. 系数 $S_{r_i, P_{i'} \rho_{i'}}^{\Gamma_i}$ 用 (2) 式进行计算, $D_{ij'}^{\Gamma_i}(R)$ 可根据一般群表示理论方法算出.

$$S_{r_i, P_{i'} \rho_{i'}}^{\Gamma_i} \sim \frac{n_{P_{i'}}}{g} \sum_R D_{ij'}^{\Gamma_i}(R) D_{ii'}^{P_{i'}}^*(R). \quad (2)$$

表 1 给出了 $O_h \rightarrow C_{3v}$ 时的归一化 $S_{r_i, P_{i'} \rho_{i'}}^{\Gamma_i}$ 系数 (镜面垂直于 y 轴, 即 $y \perp m$). 表 2 给出了 $O_h \rightarrow C_{2v}$ 时的归一化 $S_{r_i, P_{i'} \rho_{i'}}^{\Gamma_i}$ 系数, 此时 C_{2v} 的二次轴平行于 O_h 对称时的四次轴. 表 3 同样给出 $O_h \rightarrow C_{2v}$ 时的归一化 $S_{r_i, P_{i'} \rho_{i'}}^{\Gamma_i}$ 系数, 但此时 C_{2v} 的二次轴垂直于 O_h 对称时的四次轴. 从表 1—3 即可分别得知 LiNbO_3 , LiTaO_3 , KNbO_3 , BNN 等晶体中氧八面体的能级分裂情况及其相应的对称波函数.

作为例子, 下面给出具有 C_{3v} 点群的 LiNbO_3 晶体中氧八面体的能级分裂情况及对称波函数:

$$T_1 \rightarrow A_1;$$

$$|T_1 A_1\rangle = |T_1 1\rangle = |5S(r)\rangle, \quad (3)$$

表 1 $O_h \rightarrow C_{3v}$ 群表示约化的 $S_{r,p\rho}^F$ 分解系数表

$\begin{matrix} \Gamma r \\ p\rho \end{matrix}$	$\Gamma_{12}1$	$\Gamma_{12}2$	$\Gamma_{15}1$	$\Gamma_{15}2$	$\Gamma_{15}3$	$\Gamma_{15'}1$	$\Gamma_{15'}2$	$\Gamma_{15'}3$	$\Gamma_{25}1$	$\Gamma_{25}2$	$\Gamma_{25}3$	$\Gamma_{25'}1$	$\Gamma_{25'}2$	$\Gamma_{25'}3$
A_1	0	0	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	0	0	0	0	0	0	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	$\sqrt{\frac{1}{3}}$
A_2	0	0	0	0	0	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	0	0	0
$E1$	1	0	$-\sqrt{\frac{1}{6}}$	$-\sqrt{\frac{1}{6}}$	$\sqrt{\frac{2}{3}}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$	0	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$	0	$-\sqrt{\frac{1}{6}}$	$-\sqrt{\frac{1}{6}}$	$\sqrt{\frac{2}{3}}$
$E2$	0	1	$+\sqrt{\frac{1}{2}}$	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$	0	$\sqrt{\frac{1}{6}}$	$\sqrt{\frac{1}{6}}$	$-\sqrt{\frac{2}{3}}$	$\sqrt{\frac{1}{6}}$	$\sqrt{\frac{1}{6}}$	$-\sqrt{\frac{2}{3}}$	$+\sqrt{\frac{1}{2}}$	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$	0

表 2 $O_h \rightarrow C_{2v}$ 群表示约化的 $S_{r,p\rho}^F$ 分解系数(二次轴平行于四次轴)

$\begin{matrix} \Gamma r \\ p\rho \end{matrix}$	$\Gamma_{12}1$	$\Gamma_{12}2$	$\Gamma_{15}1$	$\Gamma_{15}2$	$\Gamma_{15}3$	$\Gamma_{15'}1$	$\Gamma_{15'}2$	$\Gamma_{15'}3$	$\Gamma_{25}1$	$\Gamma_{25}2$	$\Gamma_{25}3$	$\Gamma_{25'}1$	$\Gamma_{25'}2$	$\Gamma_{25'}3$
A_1	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1
A_2	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0
B_1	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0
B_2	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0

表 3 $O_h \rightarrow C_{2v}$ 群表示约化的 $S_{r,p\rho}^F$ 分解系数(二次轴垂直于四次轴)

$\begin{matrix} \Gamma r \\ p\rho \end{matrix}$	$\Gamma_{12}1$	$\Gamma_{12}2$	$\Gamma_{15}1$	$\Gamma_{15}2$	$\Gamma_{15}3$	$\Gamma_{15'}1$	$\Gamma_{15'}2$	$\Gamma_{15'}3$	$\Gamma_{25}1$	$\Gamma_{25}2$	$\Gamma_{25}3$	$\Gamma_{25'}1$	$\Gamma_{25'}2$	$\Gamma_{25'}3$
A_1	1	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	1
A_2	0	0	0	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	1	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0
B_1	0	1	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	1	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	0
B_2	0	0	0	0	1	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0

注: 表中中心原子 Nb 的原子轨道取 $4d, 5s, 5p$ (Ta 原子取 $5d, 6s, 6p$), 配位原子氧取 $2p$ 轨道。

$\Gamma_{12} \rightarrow E$:

$$|\Gamma_{12}E1\rangle = |\Gamma_{12}\rangle = |4d(3z^2 - r^2)\rangle, \quad |\Gamma_{12}E2\rangle = |\Gamma_{12}\rangle = |4d(x^2 - y^2)\rangle, \quad (4)$$

$$\Gamma_{25} \begin{cases} A_1: |\Gamma_{25'}A_1\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} (|4d(zx)\rangle + |4d(zy)\rangle + |4d(xy)\rangle), \\ E: \begin{cases} |\Gamma_{25'}E1\rangle = \sqrt{\frac{1}{6}} (-|4d(zy)\rangle - |4d(zx)\rangle + 2|4d(xy)\rangle), \\ |\Gamma_{25'}E2\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}} (|4d(zy)\rangle - |4d(zx)\rangle), \end{cases} \end{cases} \quad (5)$$

$$\Gamma_{15} \begin{cases} A_1: |\Gamma_{15}(2p)A_1\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} (|2p\Gamma_{15}1\rangle + |2p\Gamma_{15}2\rangle + |2p\Gamma_{15}3\rangle), \\ |\Gamma_{15}(2p)E1\rangle = \sqrt{\frac{1}{6}} (2|2p\Gamma_{15}3\rangle - |2p\Gamma_{15}1\rangle - |2p\Gamma_{15}2\rangle), \\ E: \end{cases} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} |\Gamma_{15}(2p)E2\rangle &= \sqrt{\frac{1}{2}} (|2p\Gamma_{15}1\rangle - |2p\Gamma_{15}2\rangle), \\ |\Gamma_{15}(5p)A_1\rangle &= \sqrt{\frac{1}{3}} (|5p_x\rangle + |5p_y\rangle + |5p_z\rangle), \\ |\Gamma_{15}(5p)E1\rangle &= \sqrt{\frac{1}{6}} (2|5p_z\rangle - |5p_x\rangle - |5p_y\rangle), \\ |\Gamma_{15}(5p)E2\rangle &= \sqrt{\frac{1}{2}} (|5p_x\rangle - |5p_y\rangle), \\ \Gamma_{25} \begin{cases} A_1: |\Gamma_{25}A_2\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} (|\Gamma_{25}1\rangle + |\Gamma_{25}2\rangle + |\Gamma_{25}3\rangle), \\ E: |\Gamma_{25}E1\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}} (-|\Gamma_{25}2\rangle + |\Gamma_{25}1\rangle), \\ |\Gamma_{25}E2\rangle = \sqrt{\frac{1}{6}} (-2|\Gamma_{25}3\rangle + |\Gamma_{25}1\rangle + |\Gamma_{25}2\rangle). \end{cases} \end{aligned} \quad (7)$$

考虑到钙钛矿型晶体的紫外反射光谱和 BaTiO_3 的非常相像^[7], 所以可以认为 LiNbO_3 , LiTaO_3 , KNbO_3 , BNN 等晶体中氧八面体的各个能级的能量应和 BaTiO_3 的基本一样, 因而我们对这些晶体中的氧八面体各能级的能量不作特别的计算, 完全取文献[1]中的数值¹⁾. 然而由于 C_{3v} , C_{2v} 对称性的晶格内电场和 C_{4v} 对称性的晶格内电场差别很大, 因而 $4d$, $5s$ 轨道和反宇称的 $5p$ 轨道的耦合系数应有所不同, 所以对于 Γ_1 , Γ_{12} , $\Gamma_{25'}$ 三个类型的中心原子的对称轨道必须作特别的处理. 根据文献[1], 在奇次项晶格场作用下, 各反宇称的对称轨道分别由下列各式给出:

$$\begin{aligned} \text{LiNbO}_3: |\Gamma_1 A_1\rangle &= |5s(r)A_1\rangle - \frac{\langle A_1 \Gamma_{15}(5p) | v(z) | (5s) \Gamma_1 A_1 \rangle}{E(5p) - E(5s)} |(5p) \Gamma_{15} A_1\rangle \\ |\Gamma_{12} E1\rangle &= |(4d) \Gamma_{12} E1\rangle - \frac{\langle 1 E \Gamma_{15}(5p) | v(z) | (4d) \Gamma_{12} E1 \rangle}{E(5p) - E(4d)} |(5p) \Gamma_{15} E1\rangle \\ |\Gamma_{25'} A_1\rangle &= |(4d) \Gamma_{25'} A_1\rangle - \frac{\langle A_1 \Gamma_{15}(5p) | v(z) | (4d) \Gamma_{25'} A_1 \rangle}{E(5p) - E(4d)} |(5p) \Gamma_{15} A_1\rangle \\ |\Gamma_{25'} E1\rangle &= |(4d) \Gamma_{25'} E1\rangle - \frac{\langle 1 E \Gamma_{15}(5p) | v(z) | (4d) \Gamma_{25'} E1 \rangle}{E(5p) - E(4d)} |(5p) \Gamma_{25'} E1\rangle \end{aligned} \quad (8)$$

BNN , KNbO_3 :

$$|\Gamma_1 A_1\rangle = |5s(r)A_1\rangle - \frac{\langle A_1 \Gamma_{15}(5p) | v(z) | (5s) \Gamma_1 A_1 \rangle}{E(5p) - E(5s)} |(5p) \Gamma_{15} A_1\rangle,$$

1) 计算表明, 在一级近似下, 各能级间的差值对电光、倍频系数的计算值影响很小, 可以忽略.

$$\begin{aligned}
|\Gamma_{12}A_1\rangle &= |\Gamma_{12}(4d)A_1\rangle - \frac{\langle A_1\Gamma_{15}(5p)|v(z)|\Gamma_{12}(4d)A_1\rangle}{E(5p) - E(4d)} |(5p)\Gamma_{15}A_1\rangle, \\
|\Gamma_{12}B_1\rangle &= |\Gamma_{12}(4d)B_1\rangle - \frac{\langle B_1\Gamma_{15}(5p)|v(z)|\Gamma_{12}(4d)B_1\rangle}{E(5p) - E(4d)} |(5p)\Gamma_{15}B_1\rangle, \\
|\Gamma_{25'}A_1\rangle &= |\Gamma_{25'}(4d)A_1\rangle - \frac{\langle A_1\Gamma_{15}(5p)|v(z)|\Gamma_{25'}(4d)A_1\rangle}{E(5p) - E(4d)} |(5p)\Gamma_{15}A_1\rangle, \\
|\Gamma_{25'}B_2\rangle &= |\Gamma_{25'}(4d)B_2\rangle - \frac{\langle B_2\Gamma_{15}(5p)|v(z)|\Gamma_{25'}(4d)B_2\rangle}{E(5p) - E(4d)} |(5p)\Gamma_{15}B_2\rangle.
\end{aligned} \quad (9)$$

(8), (9) 式中的 $v(z)$ 代表 LiNbO_3 , LiTaO_3 , BNN , KNbO_3 一次项的晶格场强度.

详细研究这些晶体材料的空间结构^[3-6], 可知它们的氧八面体畸变是不规则的, 因此文献 [1] 中给出的 $v(z) = \frac{2p_z}{R_0^3} z$ 的近似公式已不适用, 为此, 我们必须根据点电荷模型重新计算 $v(z)$ 的数值(它的一般表达式见文献 [1]), 经计算(略), 它们的数值分别为

$$\begin{aligned}
\text{LiNbO}_3: \quad v(z) &= \langle z \rangle \times 0.874 \text{ (eV)}, \\
\text{LiTaO}_3: \quad v(z) &= \langle z \rangle \times 0.586 \text{ (eV)}, \\
\text{KNbO}_3: \quad v(z) &= \langle z \rangle \times 1.045 \text{ (eV)}, \\
\text{BNN}: \quad v(z) &= \langle z \rangle \times 1.726 \text{ (eV)}.
\end{aligned}$$

使用 Clementi 等^[8]所给出的 Nb, Ta 原子自洽场波函数, (8), (9) 两式中各矩阵元的数值分别为

$$\begin{aligned}
\text{LiNbO}_3: \quad &\langle A_1\Gamma_{15}(5p)|v(z)|(5s)\Gamma_1A_1\rangle = 2.161 \text{ (eV)}, \\
&\langle 1E\Gamma_{15}(5p)|v(z)|(4d)\Gamma_{12}E1\rangle = -0.133 \text{ (eV)}, \\
&\langle A_1\Gamma_{15}(5p)|v(z)|(4d)\Gamma_{25'}A_1\rangle = 0.188 \text{ (eV)}, \\
&\langle 1E\Gamma_{15}(5p)|v(z)|(4d)\Gamma_{25'}E1\rangle = -0.10 \text{ (eV)}. \\
\text{LiTaO}_3: \quad &\langle A_1\Gamma_{15}(6p)|v(z)|(6s)\Gamma_1A_1\rangle = 1.448 \text{ (eV)}, \\
&\langle 1E\Gamma_{15}(6p)|v(z)|(5d)\Gamma_{12}E1\rangle = -0.0891 \text{ (eV)}, \\
&\langle A_1\Gamma_{15}(6p)|v(z)|(5d)\Gamma_{25'}A_1\rangle = 0.126 \text{ (eV)}, \\
&\langle 1E\Gamma_{15}(6p)|v(z)|\Gamma_{25'}E1\rangle = -0.067 \text{ (eV)}. \\
\text{KNbO}_3: \quad &\langle A_1\Gamma_{15}(5p)|v(z)|(5s)\Gamma_1A_1\rangle = 2.583 \text{ (eV)}, \\
&\langle A_1\Gamma_{15}(5p)|v(z)|(4d)\Gamma_{12}A_1\rangle = -0.113 \text{ (eV)}, \\
&\langle B_1\Gamma_{15}(5p)|v(z)|(4d)\Gamma_{12}B_1\rangle = -0.195 \text{ (eV)}, \\
&\langle A_1\Gamma_{15}(5p)|v(z)|(4d)\Gamma_{25'}A_1\rangle = -0.194 \text{ (eV)}, \\
&\langle B_2\Gamma_{15}(5p)|v(z)|(4d)\Gamma_{25'}B_2\rangle = -0.194 \text{ (eV)}. \\
\text{BNN}: \quad &\langle A_1\Gamma_{15}(5p)|v(z)|(5s)\Gamma_1A_1\rangle = 4.247 \text{ (eV)}, \\
&\langle A_1\Gamma_{15}(5p)|v(z)|(4d)\Gamma_{12}A_1\rangle = 0.3694 \text{ (eV)}, \\
&\langle A_1\Gamma_{15}(5p)|v(z)|(4d)\Gamma_{25'}A_1\rangle = 0, \\
&\langle B_1\Gamma_{15}(5p)|v(z)|(4d)\Gamma_{25'}B_1\rangle = 0.3194, \\
&\langle B_2\Gamma_{15}(5p)|v(z)|(4d)\Gamma_{25'}B_2\rangle = -0.3194.
\end{aligned}$$

采用文献 [9, 10] 所提供的数据, 中性 Nb 原子 $5p \rightarrow 5s$ 的能量差为 3.5 (eV), 正一价态时为 4.5 (eV); 中性 Ta 原子 $6p \rightarrow 6s$ 的能量差同样为 3.5 (eV), 而 Ta^{+4} 态时的 $6p \rightarrow 6s$

为 8.0 (eV), $6p \rightarrow 5d$ 的能量差为 13.0 (eV). 由此可见, $5p(6p) \rightarrow 5s(6s)$ 或 $5p(6p) \rightarrow 4d(5d)$ 的能量差和 Nb(Ta) 本身的价态有密切的关系. 文献[11,12]指出 $\text{LiNbO}_3(\text{LiTaO}_3)$ 具有相当大的共价键性质, 因而对于 $\text{LiNbO}_3(\text{LiTaO}_3)$, $5p(6p) \rightarrow 5s(6s)$ 的能量应该取在 3.5—8.0 (eV) 之间; 而 $5p(6p) \rightarrow 4d(5d)$ 的能量应小于 13.0 (eV). 我们根据 LiNbO_3 与 BaTiO_3 的紫外反射光谱相当类似这一实验事实出发, 参考文献[1]中 Ti 离子能级, 决定取 $5p \rightarrow 5s$ 的能量为 4.5 (eV); $5p \rightarrow 4d$ 的能量为 10.0 (eV). LiTaO_3 , KNbO_3 和 BNN, 也大致取同一数值. 当然这一估计是比较粗略的, 然而和 LiNbO_3 , KNbO_3 的紫外反射光谱数据是基本相符的. 由于 $5p(6p) \rightarrow 5s(6s)$ 的能量差和微扰矩阵元的数值非常接近, 采用微扰方法已不适用, 因而对于全部 A_1 表示的对称波函数, 统一用变分法加以处理, 而其它几个耦合系数仍可采用微扰论的方法. 经计算, LiNbO_3 , LiTaO_3 , KNbO_3 , BNN 的激发态波函数分别为

LiNbO_3 :

$$\begin{aligned} |\Gamma_1 A_1\rangle &= \frac{1}{1.1} (|(5s)\Gamma_1 A_1\rangle - 0.437|(5p)\Gamma_{15} A_1\rangle), \\ |\Gamma_{25'} A_1\rangle &= |(4d)\Gamma_{25'} A_1\rangle - 0.019|(5p)\Gamma_{15} A_1\rangle, \\ |\Gamma_{25'} E1\rangle &= |(4d)\Gamma_{25'} E1\rangle + 0.01|(5p)\Gamma_{15} E1\rangle, \\ |\Gamma_{12} E1\rangle &= |(4d)\Gamma_{12} E1\rangle + 0.0133|(5p)\Gamma_{15} E1\rangle. \end{aligned} \quad (10)$$

LiTaO_3 :

$$\begin{aligned} |\Gamma_1 A_1\rangle &= \frac{1}{1.1} (|(6s)\Gamma_1 A_1\rangle - 0.293|(6p)\Gamma_{15} A_1\rangle), \\ |\Gamma_{25'} A_1\rangle &= |(5d)\Gamma_{25'} A_1\rangle - 0.0173|(6p)\Gamma_{15} A_1\rangle, \\ |\Gamma_{25'} E1\rangle &= |(5d)\Gamma_{25'} E1\rangle + 0.0067|(6p)\Gamma_{15} E1\rangle, \\ |\Gamma_{12} E1\rangle &= |(5d)\Gamma_{12} E1\rangle + 0.0089|(6p)\Gamma_{15} E1\rangle. \end{aligned} \quad (11)$$

KNbO_3 :

$$\begin{aligned} |\Gamma_1 A_1\rangle &= \frac{1}{1.11} (|(5s)\Gamma_1 A_1\rangle - 0.49|(5p)\Gamma_{15} A_1\rangle), \\ |\Gamma_{12} A_1\rangle &= |(4d)\Gamma_{12} A_1\rangle + 0.0113|(5p)\Gamma_{15} A_1\rangle, \\ |\Gamma_{12} B_1\rangle &= |(4d)\Gamma_{12} B_1\rangle + 0.020|(5p)\Gamma_{15} B_1\rangle, \\ |\Gamma_{25'} A_1\rangle &= |(4d)\Gamma_{25'} A_1\rangle + 0.02|(5p)\Gamma_{15} A_1\rangle, \\ |\Gamma_{25'} B_2\rangle &= |(4d)\Gamma_{25'} B_2\rangle + 0.02|(5p)\Gamma_{15} B_2\rangle. \end{aligned} \quad (12)$$

BNN:

$$\begin{aligned} |\Gamma_1 A_1\rangle &= \frac{1}{1.19} (|(5s)\Gamma_1 A_1\rangle - 0.6356|(5p)\Gamma_{15} A_1\rangle), \\ |\Gamma_{12} A_1\rangle &= |(4d)\Gamma_{12} A_1\rangle - 0.03694|(5p)\Gamma_{15} A_1\rangle, \\ |\Gamma_{25'} B_1\rangle &= |(4d)\Gamma_{25'} B_1\rangle - 0.03194|(5p)\Gamma_{15} B_1\rangle, \\ |\Gamma_{25'} B_2\rangle &= |(4d)\Gamma_{25'} B_2\rangle + 0.03194|(5p)\Gamma_{15} B_2\rangle. \end{aligned} \quad (13)$$

由此就可得到 LiNbO_3 , LiTaO_3 , KNbO_3 , BNN 晶格中 (MO_6) 氧八面体的各个能级及对称波函数. 为简单起见, 这里只列出 LiNbO_3 一组作为代表.

Γ_1 表示: $E(\Gamma_1) = 1.0$ (eV);

$$|\Gamma_1 A_1\rangle = \frac{1}{1.1} (|(5s)\Gamma_1 A_1\rangle - 0.437|(5p)\Gamma_{15} A_1\rangle). \quad (14)$$

Γ_{12} 表示: $E(\Gamma_{12}) = -4.9$ (eV);

$$|\Gamma_{12} E1\rangle = |(4d)\Gamma_{12} E1\rangle + 0.0133|(5p)\Gamma_{15} E1\rangle. \quad (15)$$

$\Gamma_{25'}$ 表示: $E(\Gamma_{25'}) = -6.6$ (eV);

$$\begin{aligned} |\Gamma_{25'} A_1\rangle &= |(4d)\Gamma_{25'} A_1\rangle - 0.019|(5p)\Gamma_{15} A_1\rangle, \\ |\Gamma_{25'} E1\rangle &= |(4d)\Gamma_{25'} E1\rangle + 0.01|(5p)\Gamma_{15} E1\rangle. \end{aligned} \quad (16)$$

Γ_{15} 表示: $E(\Gamma_{15}(1)) = -9.72$ (eV);

$$\begin{aligned} |\Gamma_{15}(1) A_1\rangle &= 0.83|(2p_\pi)\Gamma_{15} A_1\rangle + 0.66|(2p_\sigma)\Gamma_{15} A_1\rangle, \\ |\Gamma_{15}(1) E1\rangle &= 0.83|(2p_\pi)\Gamma_{15} E1\rangle + 0.66|(2p_\sigma)\Gamma_{15} E1\rangle. \end{aligned} \quad (17)$$

$E(\Gamma_{15}(2)) = -11.7$ (eV);

$$\begin{aligned} |\Gamma_{15}(2) A_1\rangle &= 0.84|(2p_\sigma)\Gamma_{15} A_1\rangle + 0.66|(2p_\pi)\Gamma_{15} A_1\rangle, \\ |\Gamma_{15}(2) E1\rangle &= 0.84|(2p_\sigma)\Gamma_{15} E1\rangle + 0.66|(2p_\pi)\Gamma_{15} E1\rangle. \end{aligned} \quad (18)$$

Γ_{25} 表示: $E(\Gamma_{25}) = -10.50$ (eV);

$$\begin{aligned} |\Gamma_{25} A_2\rangle &= |(2p_\pi)\Gamma_{25} A_2\rangle, \\ |\Gamma_{25} E1\rangle &= |(2p_\pi)\Gamma_{25} E1\rangle. \end{aligned} \quad (19)$$

三、跃迁矩阵元的计算方法

用量子力学的二级微扰理论计算电光与倍频系数时,跃迁矩阵元的计算工作量很大,为此我们采用一份内部资料的理论¹⁾,给出跃迁矩阵元的简化计算方法.

首先考虑 O_h 对称性时的情况. 对于偶极跃迁矩阵元,作用算符 x, y, z 属 O_h 点群的 Γ_{15} 不可约表示,每一个跃迁矩阵元必须是 A_1 表示,因而利用上述资料所得到的结果,可以把跃迁矩阵元分解为

$$\langle \Gamma_1 r_1 | u_{\Gamma_2 r_2} | \Gamma_3 r_3 \rangle = \langle \Gamma_3 \Gamma_2 r_3 r_2 | \Gamma_1 r_1 \rangle \langle \Gamma_1 || u_{\Gamma_2} || \Gamma_3 \rangle. \quad (20)$$

(20) 式中 $\langle \Gamma_3 \Gamma_2 r_3 r_2 | \Gamma_1 r_1 \rangle$ 即为 O_h 点群的耦合系数. 而 $\langle \Gamma_1 || u_{\Gamma_2} || \Gamma_3 \rangle$ 称为约化矩阵元,它和分量 r_1, r_2, r_3 无关. (20) 式实际上就是壳层模型中的 Wigner-Eckart 定理. 当我们给出了 O_h 点群的耦合系数后,则只要知道 $\langle \Gamma_1 || u_{\Gamma_2} || \Gamma_3 \rangle$ 约化矩阵元的数值,就可非常方便地计算全部 $\langle \Gamma_1 r_1 | u_{\Gamma_2 r_2} | \Gamma_3 r_3 \rangle$ 矩阵元.

当点群对称由 O_h 降低时,上述资料同样指出: 每一个低对称性的跃迁矩阵元可以分解为

$$\langle \Gamma_1 P_1 \rho_1 | u_{\Gamma_2 \rho_2}^f | \Gamma_3 P_3 \rho_3 \rangle = \langle \Gamma_3 \Gamma_2 P_3 P_2 | \Gamma_1 P_1 \rangle^* \langle P_3 P_2 \rho_3 \rho_2 | P_1 \rho_1 \rangle^* \langle \Gamma_1 || u_{\Gamma_2} || \Gamma_3 \rangle. \quad (21)$$

(21) 式中 $\langle \Gamma_3 \Gamma_2 P_3 P_2 | \Gamma_1 P_1 \rangle$ 为 O_h 和各低对称点群耦合系数, $\langle P_3 P_2 \rho_3 \rho_2 | P_1 \rho_1 \rangle$ 为低对称点群耦合系数, (21) 式也称广义的 Wigner-Eckart 定理.

因此,为了计算 $\text{LiNbO}_3, \text{KNbO}_3, \text{BNN}$ 的全部偶极跃迁矩阵元,只需要计算 O_h 点群

1) 吉林大学物质结构学术讨论班: “不可约张量法在配位场理论中的应用”.

的全部约化矩阵元及有关的点群耦合系数。在计算约化矩阵元的过程中,仍采用 Watson^[13] 所给出的 $O^\equiv$ 离子的 $2p$ 轨道,此离子轨道比 Soules^[14] 所给出的 $O^\equiv$ 离子 $2p$ 轨道较扩散些,因此含 $2p$ 轨道的约化矩阵元数值相对于 Soules 的数值要大些; Nb 的 $4d$, $5s$, $6p$ 轨道采用 Clementi^[6] 所给出的自洽场原子轨道;此时 x , y , z 的坐标原点统一取在 (MO_6) 氧八面体的中心。这些约化矩阵元的数值均受到 (MO_6) 氧八面体畸变的影响,但这些影响相对来说是很小的,因此可以忽略。表 4 列出了全部 $\langle \Gamma_i(2p) \| \Gamma_{15} \| \Gamma_j(4d) \rangle$, $\langle \Gamma_i(2p) \| \Gamma_{15} \| \Gamma_j(5s) \rangle$ 约化矩阵元。利用 O_h-C_{3v} , O_h-C_{2v} 和 C_{3v} , C_{2v} 点群耦合系数表,就很容易计算 $LiNbO_3$, $KNbO_3$, BNN 全部偶极跃迁矩阵元。

表 4 O_h 点群的约化矩阵元

Γ_{15}	$\ (2p) \Gamma_{15}(1) \rangle$	$\ (2p) \Gamma_{15}(2) \rangle$	$\ (2p) \Gamma_{15} \rangle$
$\langle \Gamma_{25}(4d) \ $	0.417	0.390	0.057
$\langle \Gamma_{12}(4d) \ $	-0.365	-0.426	-0.222
$\langle \Gamma_1(5s) \ $	1.185	0.9284	0

四、 $LiNbO_3$, $LiTaO_3$, $KNbO_3$, BNN 晶体电光和倍频系数的计算结果

$LiNbO_3$, $LiTaO_3$, $KNbO_3$, BNN 晶体电光和倍频系数的计算方法基本上和文献 [1] 中给出的方法相同,但本文要作以下几点说明:

(1) 这四种晶体中的氧八面体都具有较大的不规则畸变,而且共价键成份较 $BaTiO_3$ 大,所以要给出精确的 $S^{(\omega)}$, $S^{(2\omega)}$ 数值是困难的。作为一种近似,我们假定:

$$S_{ijk}^{(\omega)} = \frac{[n_i^2(Nb) - 1]}{[n_i^2(Ti) - 1]} \frac{[n_j^2(Nb) - 1]}{[n_j^2(Ti) - 1]} \frac{\epsilon_k(Nb)}{\epsilon_k(Ti)} S_{ijk}^{(\omega)}(Ti), \quad (22)$$

$$S_{ijk}^{(2\omega)} = \frac{[n_i^2(Nb)_{2\omega} - 1]}{[n_i^2(Ti)_{2\omega} - 1]} \frac{[n_j^2(Nb) - 1]}{[n_j^2(Ti) - 1]} \frac{[n_k^2(Nb) - 1]}{[n_k^2(Ti) - 1]} S_{ijk}^{(2\omega)}(Ti). \quad (23)$$

(22) 和 (23) 式中 $S_{ijk}^{(\omega)}(Ti)$, $S_{ijk}^{(2\omega)}(Ti)$ 系数也就是 $BaTiO_3$ 的 $S^{(\omega)}$, $S^{(2\omega)}$ 数值; $n_i(Nb)$ 分别代表 $LiNbO_3$, $KNbO_3$, BNN 的基波主折射率, $n_i(Nb)_{2\omega}$ 代表倍频波的主折射率, $LiTaO_3$ 的 $S^{(\omega)}$, $S^{(2\omega)}$ 值的计算公式和上述公式同。

(2) 由于 $LiNbO_3$ 与 $LiTaO_3$ 的电光、倍频系数和 $4d(5d)$, $5s(6s)$ 与 $5p(6p)$ 的耦合系数成正比,而这些耦合系数基本上正比于晶场强度 $V(z)$ [$5s(6s)$ 与 $5p(6p)$ 的耦合系数和 $V(z)$ 不成严格的正比关系]。因而 $LiTaO_3$ 的电光和倍频系数可直接通过下面两式进行计算:

$$X_{ijk}^{(\omega)}(LiTaO_3) = \frac{S_{ijk}^{(\omega)}(Ta)}{S_{ijk}^{(\omega)}(Nb)} \frac{V(Ta)N(Ta)}{V(Nb)N(Nb)} X_{ijk}^{(\omega)}(LiNbO_3), \quad (24)$$

$$X_{ijk}^{(2\omega)}(LiTaO_3) = \frac{S_{ijk}^{(2\omega)}(Ta)}{S_{ijk}^{(2\omega)}(Nb)} \frac{V(Ta)N(Ta)}{V(Nb)N(Nb)} X_{ijk}^{(2\omega)}(LiNbO_3), \quad (25)$$

(24), (25) 式中 $N(Ta)$, $N(Nb)$ 分别为 $LiTaO_3$, $LiNbO_3$ 氧八面体的密度, $V(Ta)$, $V(Nb)$ 分别为 $LiTaO_3$, $LiNbO_3$ 的一次项晶格场强度。

(3) 利用文献 [1] 所给出的方法, 同样可以计算“共价键”(即不考虑奇次项晶格场作用的准分子轨道) 对电光和倍频系数的贡献. 作为例子, 这里只对 LiNbO_3 , LiTaO_3 作较为近似的计算, 此值约为“离子键”(即奇次项晶格场作用下的对称波函数) 数值的 10% 左右, 这比 BaTiO_3 的值稍大(见表 5).

(4) 电光和倍频系数都具有一定的色散关系, 本文中电光系数的计算值和实验值所取的光波波长为 0.63μ , 而倍频系数的基波取 1.06μ .

(5) 电光系数和调制频率有关, 一般文献中分低频(用 T 表示)和低频(用 S 表示)两种, 因低频值和压电效应有关, 因此本文只给出高频(S) 的理论值.

基于上述各点, 我们计算了 LiNbO_3 , LiTaO_3 晶体的电光和倍频系数以及 KNbO_3 , BNN 晶体的倍频系数(由于这些结果已足以说明问题, 因而省略了 KNbO_3 , BNN 晶体电光系数的计算). 现将计算结果列于表 5. 由表 5 可以清楚地看到理论值与实验值之间的符合程度是十分好的, 由此可得下述几个结论:

(i) 应用离子基团模型及定域化轨道的计算方法^[1], 可以从定量上说明这些晶体材料的电光、倍频系数的相对大小、符号, 甚至具体的数值. 这些都表明, 对于钙钛矿、钨青铜和 LiNbO_3 型晶体的非线性光学效应而言, 这一模型及理论方法是可行的, 也就是说, 离子基团模型基本上是符合这些非线性光学效应的微观机理的.

(ii) 无论是“准分子轨道”还是奇次项晶格场作用下的“离子键轨道”, 都能对这三种类型晶体电光和非线性光学效应作出贡献, 贡献大小都和氧八面体的畸变情况密切相关. 然而在氧八面体这种对称条件下, 不考虑奇次项晶格场作用的准分子轨道对这些效应的贡献只有 10% 左右(由于 $\text{Nb}-\text{O}(3)$, $\text{Nb}-\text{O}(6)$ 键间差别比较小, 彼此间相互抵消), 因此和 BaTiO_3 晶体情况一样, 也是“离子键”对这些光学效应作出主要贡献.

(iii) 应用奇次项晶格场作用下的离子键轨道计算上述三种类型材料的电光和倍频系数, 可采用下列简化计算式:

$$X_{ijk}^{(\omega)} \cong S_{ijk}^{(\omega)} \cdot N \cdot V(z) \cdot \sum_{\Gamma_{n'}} M_{ijk}(\Gamma_g \rightarrow \Gamma_{n'}; \Gamma_g \rightarrow \Gamma_1) L^{(\omega)}(\Gamma_g \rightarrow \Gamma_{n'}; \Gamma_g \rightarrow \Gamma_1),$$

$$X_{ijk}^{(2\omega)} \cong S_{ijk}^{(2\omega)} \cdot N \cdot V(z) \sum_{\Gamma_{n'}} M_{ijk}(\Gamma_g \rightarrow \Gamma_{n'}; \Gamma_g \rightarrow \Gamma_1) L^{(2\omega)}(\Gamma_g \rightarrow \Gamma_{n'}; \Gamma_g \rightarrow \Gamma_1). \quad (26)$$

(26) 式中 $V(z)$ 表示奇次项晶格场强度(即 $5p$ 态和 $4d$, $5s$ 态的耦合强度); Γ_g 代表基态; Γ_1 代表主要由 $5s$ 组成的激发态; $\Gamma_{n'}$ 代表由 $\Gamma_{25'}$ 和 Γ_{12} 两种轨道按对称性分裂的能级; M_{ijk} 表示由 $\Gamma_g \rightarrow \Gamma_{n'} \rightarrow \Gamma_1 \rightarrow \Gamma_g$ 偶极跃迁矩阵元的总值; $L(\Gamma_g \rightarrow \Gamma_{n'}; \Gamma_g \rightarrow \Gamma_1)$ 代表能量因子; N 代表单位体积内氧八面体的个数. 对于 (NbO_6) 氧八面体, M_{ijk} 的数值相差不多, 因而倍频系数的大小主要决定于 $V(z)$ 和 $L^{(2\omega)}$ (电光系数还和 ε 值有关). 根据晶体中 d 态的分裂规律, 在本文计算中, 由 $4d$ 轨道所构成的 $\Gamma_{25'}$ 对称波函数比 Γ_{12} 态对称波函数的能量平均低 1.7 eV 左右, 因而 $L^{(2\omega)}(\Gamma_g \rightarrow \Gamma_{25'}; \Gamma_g \rightarrow \Gamma_1)$ 比 $L^{(2\omega)}(\Gamma_g \rightarrow \Gamma_{12}; \Gamma_g \rightarrow \Gamma_1)$ 约大 2—3 倍. 图 2 给出了各种不同对称条件下激发态能级的分裂情况. 这样, 在 $X_{ijk}^{(2\omega)}$ 的计算式中, 若 $\Gamma_{n'}$ 态中包含有 $\Gamma_{25'}$ 所分裂的能级, 则它的值就大, 反之就小. 例如当氧八面体属 C_{4v} 对称性时, 由于对称性的限制, 在 $X_{333}^{(2\omega)}$ 系数计算式中就不可能包含 $\Gamma_{25'}$ 的分裂能级(因为 $\Gamma_{25'}$ 的分裂能级中没有 A_1 对称性轨道); 而在 $X_{311}^{(2\omega)}$ 系数计算中则包含有 $\Gamma_{25'}$ 能

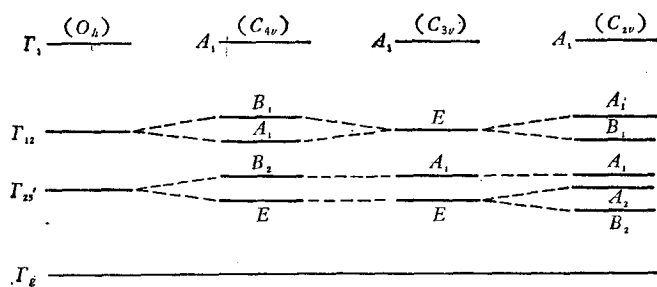
表5 LiNbO₃, LiTaO₃, KNbO₃, BNN 晶体电光和倍频系数

$X_{ijk}^{(2\omega)}$ (单位: $\times 10^{-9}\text{esu}$)	LiNbO ₃ (C_{3v})	(ijk)	(333)	(113)			
		实验值	- 17.01	- 5.75			
		计算值	(a) - 1.60 (b) - 18.77	- 0.32 - 3.67			
	LiTaO ₃ (C_{3v})	实验值	- 16.54	- 3.80			
		计算值	(a) - 1.55 (b) - 18.36	- 0.26 - 2.92			
		(ijk)	(333)	(311)	(111)		
	LiNbO ₃ (C_{3v})	实验值	- (72.0 ± 18.0)	- (12.0 ± 1.0)	5.74 ± 2.26		
		计算值	(a) - 3.80 (b) - 77.50	- 0.81 - 15.26	0.29 7.09		
		实验值	- (46.1 ± 5.6)	- (3.05 ± 0.57)	4.95 ± 0.57		
	LiTaO ₃ (C_{3v})	计算值	(a) - 2.50 (b) - 39.7	- 0.43 - 6.12	0.14 2.95		
		(ijk)	(333)	(311)	(322)	(113)	(223)
		实验值	- (53.0 ± 2.8) - (37.98 ± 1.3)	30.68 ± 2.8 21.99 ± 0.83	- (34.87 ± 2.8) - (24.99 ± 9.3)	32.09 ± 5.6 22.99 ± 8.3	- (33.47 ± 5.6) - (23.99 ± 11.99)
	KNbO ₃ (C_{2v})	计算值 (b)	- 57.85	28.15	- 35.9	33.2	- 28.0
		实验值	- (47.60 ± 3.47)	- (34.65 ± 1.74)	- (34.65 ± 3.47)	- (34.65 ± 3.47)	- (32.92 ± 1.74)
		计算值 (b)	- 46.98	- 47.24	- 47.24	- 35.85	- 35.85

注: 1. 计算值 (a) 为应用准分子轨道的计算值.

2. 计算值 (b) 为应用离子键轨道的计算值.

3. KNbO₃ 的实验值取自文献 [20], 其它数值取自文献 [21]. 因 KNbO₃ 的实验值以 $X_{333}^{(2\omega)}$ (α -LiO₃) 为基准, 文献 [21] 中 $X_{333}^{(2\omega)}$ 有两个值, 因而本表列两套实验值.

图2 $\Gamma_1, \Gamma_{12}, \Gamma_{25}$ 三种能级在不同对称性条件下分裂的情况

级, 因而 $X_{333}^{(2\omega)} < X_{311}^{(2\omega)}$, 这就是 BaTiO_3 的情况. 对于 C_{3v} 对称性, 情况正好相反, 因而 $X_{333}^{(2\omega)} > X_{311}^{(2\omega)}$, 这就是 $\text{LiNbO}_3, \text{LiTaO}_3$ 的情况. $X_{333}^{(2\omega)}(\text{LiNbO}_3) \gg X_{333}^{(2\omega)}(\text{BaTiO}_3)$ 道理也就在于此. 最后对 C_{2v} 情况来讲, 因 $X_{333}^{(2\omega)}, X_{311}^{(2\omega)}(X_{322}^{(2\omega)})$ 系数计算式中, 都可包含有 $\Gamma_{25'}$ 所分裂出来的能级, 因而 $|X_{333}^{(2\omega)}| \approx |X_{311}^{(2\omega)}| \approx |X_{322}^{(2\omega)}|$, 这就是 $\text{KNbO}_3, \text{BNN}$ 的情况. 至于为什么 BNN 晶体的 $X_{311}^{(2\omega)} \approx X_{322}^{(2\omega)}$, 而 KNbO_3 晶体的 $X_{311}^{(2\omega)}$ 与 $X_{322}^{(2\omega)}$ 反号, 同时它们的绝对值也有较大的差别, 这主要是由于这两种材料的点群虽同属 C_{2v} , 但氧八面体的畸变方式则完全不同. 文献[6]指出, BNN 晶体中 (NbO_6) 氧八面体基本上沿四次轴方向畸变, 单个氧八面体的对称性接近 C_{4v} , 所以 $X_{311}^{(2\omega)} \approx X_{322}^{(2\omega)}$, 符号都是负的. 但 KNbO_3 晶体中的氧八面体是沿二次轴^[5]方向畸变, z 轴(也即 p_z 方向)垂直于正氧八面体的四次轴, 结果 $X_{311}^{(2\omega)} \approx X_{322}^{(2\omega)}$, 而且符号相反. 由此可见, 对于同一种材料, 各个系数之间的大小比例及符号关系主要由 (MO_6) 氧八面体的对称性所决定. 迄今为止还未有任何一种非线性光学效应的理论能阐明上述论点.

(iv) 本文的计算指出, 奇次项晶格场强度 $V(z)$ 的大小不但决定于自发极化 P_s , 它同时和氧八面体的畸变方式也有着密切的关系. 倘若氧八面体沿四次轴方向畸变, 则同样的 P_s 值将能产生最大的奇次项晶格场强度; 但是如果像 LiNbO_3 那样地沿体对角线方向作不对称畸变, 则同样的 P_s 所产生的奇次项晶格场强度就小得多. 表6给出了 $\text{BaTiO}_3, \text{LiNbO}_3, \text{LiTaO}_3, \text{KNbO}_3, \text{BNN}$ 五种材料的 P_s 和 $V(z)$ 的相对比值. 尽管 LiNbO_3 (LiTaO_3) 有较大的 P_s 值, 但由于畸变方式不利, 其 $V(z)$ 值也就小得多. 对于 LiNbO_3 晶体, M. Didomenico, Jr 等人^[15] 曾经指出它的 P_s 对倍频效应只产生很小的作用, 但他们未能说出所以然来. 现在, 通过本文的理论分析, 就能够直截了当地解释这一不正常现象. 又如 BNN 晶体, 它的氧八面体对称性很低, P_s 值较大, 畸变方式又有利于产生强的奇次项晶

表6 P_s 和 $V(z)$ 的相对值 (P_s 单位: $\times 10^{-18}$ esu; $V(z)$ 单位: cV)

晶 体	BaTiO_3	LiNbO_3	LiTaO_3	KNbO_3	BNN
畸变方式	沿四次轴畸变	沿三次轴畸变	沿三次轴畸变	沿二次轴畸变	主要沿四次轴畸变
P_s	4.829	11.3	7.928	5.243	7.432
$V(z)$	1.6	0.874	0.586	1.045	1.726

注: P_s 指每个氧八面体的平均值: $P_s = p_s \cdot V$. p_s 为宏观的测量值; V 为氧八面体占有的体积.

格场,因而它的各个倍频系数都很大,是迄今为止倍频转换效率最高的晶体材料。

(v) 实验表明, LiTaO_3 的电光和倍频系数除个别的以外(如 $X_{33}^{(w)}$), 都比 LiNbO_3 小, 我们的计算结果也指出了这一点。这反映了在 LiTaO_3 晶格中氧八面体的共价键成份比 LiNbO_3 大这一事实。由于晶体的电光和倍频系数主要是来自奇次项晶格场作用下的离子键,因而具有较大共价键成份的 LiTaO_3 的电光和倍频系数比 LiNbO_3 小就成了很自然的现象。至于 LiTaO_3 的 $X_{33}^{(w)}$ 值和 LiNbO_3 一样,这是由于 LiTaO_3 的 ϵ_c 比 LiNbO_3 的 ϵ_c 大一倍,因而补偿了由共价键成份的增加而引起电光系数降低这一不利因素。

五、讨 论

在电光和非线性光学领域内,钙钛矿型、钨青铜型和 LiNbO_3 型等结构的晶体材料是相当重要的,所以这类材料的结构和性能之间的关系已经引起大家的广泛兴趣,并且已有相当数量的研究工作^[15-19]。在这些工作中主要由 Didomenico, Jr. 等人^[15]所提出的氧八面体的能带畸变模型,以及由 Jeggo 等^[19]所提出的单个 Nb—O 键模型。虽然这两项研究工作的方法极其不同,但他们都共同强调下述两点:一是强调氧八面体是这些类型材料产生电光和非线性光学效应的基本结构。二是强调氧八面体中共价键的变化是产生电光和非线性光学效应的主要原因。如 Didomenico, Jr. 等人认为,由于氧八面体中 B 原子的移动而引起 $(Pd\pi)$ 重叠积分值的改变是产生这些效应的原因;而 Jeggo 则简单地认为,氧八面体中单个 Nb—O 键对倍频系数贡献的几何叠加是产生倍频系数的基本原因。但是因为 Didomenico, Jr. 等人是从能带观点出发,而 Jeggo 等人则又是从单个 Nb—O 键角度出发,因而都无法实现从理论上计算这几类材料的电光和倍频系数,因此他们的结论是否完全正确尚待进一步探讨。首先根据我们用离子基团模型在文献[1, 2]以及本文中所做的详细理论计算结果来看,他们所提出的第一个观点是正确的,也就是说这些类型材料中,氧八面体确是产生电光和非线性光学效应的基本结构。但是,他们的第二个结论,则是错误的。氧八面体中 B 离子移动的结果,确实使 $(Pd\sigma)$, $(Pd\pi)$ 重叠积分值有所改变,但由于 B 离子相对于体心的移动只有 0.1 Å 左右, $(Pd\sigma)$, $(Pd\pi)$ 的重叠积分值改变不超过 0.01^[1],因而由于各个键平均的结果,氧八面体的“共价键”对这些效应的贡献是相当小的。在本文中,我们利用文献[1]所给出的 (TiO_6) 基团的准分子轨道,计算了 LiNbO_3 (LiTaO_3) 的“共价键”对电光和倍频系数的贡献。结果指出,它对这些效应的贡献只有“离子键”贡献的 10% 左右。而对“离子键”来讲,由于 B 离子相对于体心移动后(沿四次或三次、二次轴),在氧八面体内部产生了一个强的奇次项晶格场,正是在这一强的晶格场作用下,使得 B 离子的 $3d$ ($4d$, $5d$), $4s$ ($5s$, $6s$) 轨道和反宇称的 $4p$ ($5p$, $6p$) 轨道相耦合,从而产生了大的电光和倍频效应。

其次, Didomenico, Jr. 等人^[15, 16]认为:钙钛矿、钨青铜和 LiNbO_3 型结构的线性电光系数和倍频系数都正比于自发极化 P_s , 这一点实际上是不完全正确的,这在本文第四部分中已指出,奇次项晶格场强度 $V(x)$ 不但和 P_s 有关,而且和 (MO_6) 氧八面体的畸变方式有关。因此 LiNbO_3 , LiTaO_3 , KNbO_3 , BNN 的电光和倍频系数并不和 P_s 成正比关系。最后,正如我们在文献[1]中所指出的那样,在处理像电光和非线性光学效应这样的非激发

态物理问题时,能带理论的应用有很大的局限性.采用光和束缚电子之间相互作用的离子基团模型,则能相当好地解释了从钙钛矿型到碘酸盐型的电光和非线性光学效应的本质.这就说明了在这些效应中,确是电子相互间的短程作用力起主要作用,而相互间的长程作用力则是处于次要地位.可以推测,晶体物理性能中的许多其它物理问题也应该具有这种性质.因此,可以展望,量子化学的理论方法在处理这类物理问题时将起着重要的作用.

六、结 论

1. 本文再一次证实在电光和非线性光学效应中,氧八面体离子基团理论不但对钙钛矿型材料是正确的,而且对钨青铜型、 LiNbO_3 型材料也同样是正确的.这三种类型晶体的电光、倍频系数的相对大小、符号,主要决定于 (MO_6) 氧八面体的畸变方式.

2. 在钨青铜型、 LiNbO_3 型结构中,仍是“离子键”对电光和倍频效应作出主要贡献,“共价键”的贡献只有“离子键”贡献的 10% 左右.因此,共价键成份的增加,反而会使这些效应减弱,这就是 LiTaO_3 的倍频效应比 LiNbO_3 小的主要原因.

3. 在 LiNbO_3 , LiTaO_3 , KNbO_3 , BNN 晶体中,奇次项晶格场强度不但和 P_r 有关,同时和 (MO_6) 氧八面体的畸变方式也有关,因此这类材料的电光和倍频系数并不和 P_r 成正比.

参 考 文 献

- [1] 陈创天,物理学报, **25** (1976), 146.
- [2] 陈创天,物理学报, **26** (1977), 124.
- [3] S. C. Abrahams, J. M. Reddy and J. L. Bernstein, *J. Phys. Chem. Solids*, **27** (1966), 997.
- [4] S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, *J. Phys. Chem. Solids*, **28** (1967), 1685.
- [5] L. Katz and H. D. Megaw, *Acta Cryst.*, **22** (1967), 639.
- [6] P. B. Jamieson, S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **50** (1969), 4352.
- [7] N. Uchida, *J. Appl. Phys.*, **44** (1973), 2072.
- [8] E. Clementi and D. L. Raimondi, *J. Chem. Phys.*, **47** (1967), 1300.
- [9] C. Candler, "Atomic Spectra and the Vector Model", Hilger and Watts Ltd., London (1964).
- [10] F. G. Meljer and P. F. A. Klinkenberg, *Physica*, **69** (1973), 111.
- [11] G. E. Peterson, P. M. Bridenbaugh and P. Green, *J. Chem. Phys.*, **46** (1967), 4009.
- [12] G. E. Peterson and P. M. Bridenbaugh, *J. Chem. Phys.*, **48** (1968), 3402.
- [13] R. E. Watson, *Phys. Rev.*, **119** (1960), 1934.
- [14] T. F. Soules, E. J. Kelly and D. M. Vaught, *Phys. Rev.*, **B6** (1972), 1519.
- [15] M. Didomenico, Jr. and S. H. Wemple, *J. Appl. Phys.*, **40** (1969), 720.
- [16] M. Didomenico, Jr. and S. H. Wemple, *Appl. Phys. Lett.*, **12** (1968), 352.
- [17] J. R. Brews, *Phys. Rev. Lett.*, **18** (1967), 662.
- [18] A. R. Johnston, *J. Appl. Phys.*, **42** (1971), 3501.
- [19] C. R. Jeggo, G. D. Boyd, *J. Appl. Phys.*, **41** (1971), 2741.
- [20] Y. Uematsu, *Japan. J. Appl. Phys.*, **13** (1974), 1362.
- [21] R. J. Pressley, "Handbook of Lasers with Selected Data on Optical Technology", The Chemical Rubber Co., Parkway, Cleveland, Ohio. (1971).

AN IONIC GROUPING THEORY OF THE ELECTRO-OPTICAL AND NON-LINEAR OPTICAL EFFECTS OF CRYSTALS (III)

A THEORETICAL CALCULATION OF THE ELECTRO-OPTICAL AND OPTICAL SECOND HARMONIC COEFFICIENTS FOR LiNbO_3 , LiTaO_3 , KNbO_3 , AND BNN CRYSTALS BASED ON A DEFORMED OXYGEN-OCTAHEDRA IONIC GROUPING MODEL

CHEN CHUANG-TIAN

(*Fujian Institute of the Structure of Matter, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Based on (MO_6) ionic grouping model as previously proposed in (I), we have calculated the various electro-optical coefficients as well as the optical second harmonic coefficients for LiNbO_3 , LiTaO_3 , KNbO_3 , and BNN crystals. If we assume that the oxygen-octahedra in the crystal lattice of these crystals of O_h symmetry all possess the same energy level and wavefunctions, then the energy level and the wavefunction for LiNbO_3 , LiTaO_3 , KNbO_3 , and BNN crystals of C_{3v} or C_{2v} symmetry can be found upon applying the theory of group representations. Furthermore, by using the ABDP theory, we have calculated their electro-optical and optical second harmonic coefficients. It is interesting to note that without introducing any adjustable parameters the calculated values agree satisfactorily with the experimental data. The dependence of the magnitude and the sign of the optical second harmonic coefficients for these crystals upon the degree of the oxygen-octahedra distortion has also been interpreted theoretically in this paper. We have thus arrived at the following conclusions:

(1) The ionic grouping theory of the deformed oxygen-octahedra model proves to be appropriate not only for the perovskite-type structure but also for the tungsten bronze and LiNbO_3 type structures.

(2) In crystals of the tungsten bronze and LiNbO_3 type structure, it is the ionic bonds that make major contribution to the electro-optical and optical second harmonic effects. As the covalent nature of bonds in the LiTaO_3 crystal exceeds that in the LiNbO_3 crystal, the non-linear optical effects in the LiTaO_3 crystal are weaker than those in the LiNbO_3 crystal.

(3) The magnitude and the sign of the optical second harmonic coefficients for these crystals depend upon the degree of the oxygen-octahedra distortion.