

晶体电光和非线性光学效应的 离子基团理论(IV)*

钙钛矿、钨青铜型、 LiNbO_3 型晶体线性极化率计算

陈 创 天

(中国科学院福建物质结构研究所)

提 要

本文再次采用氧八面体基团模型及定域化轨道波函数的方法系统地计算了九种钙钛矿、钨青铜型和 LiNbO_3 型晶体的折射率。在未引入任何可调整参量的情况下, 计算值与实验值之差仅 10% 左右。由此可见, 氧八面体基团模型及定域化轨道波函数的计算方法不但能在定量上阐明这两种类型材料的电光和非线性光学效应的机理, 同时也能阐明光频线性极化率的各种性质。本文的计算还表明, 虽然奇次项晶格场是晶体产生电光和非线性光学效应的决定因素, 但对线性极化率的影响恰非常小。最后, 就定域化轨道方法的可靠性作了某些讨论。

一、引 言

在文献[15, 16]中, 我们采用氧八面体基团理论系统地计算了各种钙钛矿和钨青铜型材料的电光和倍频系数。从定量上说明了氧八面体基团是决定这两种类型材料电光、倍频效应的主要结构因素以及电光、倍频系数与氧八面体畸变的关系。为了进一步探讨氧八面体基团模型及定域化轨道方法的可靠程度, 检查所选用的离子、原子波函数以及有效场系数 f_c 值是否合理, 我们对钙钛矿、钨青铜型和 LiNbO_3 型材料的线性极化率从理论上作了计算。

由于能带理论给计算工作带来的困难, 所以目前晶体材料线性极化率的计算多数还只停留在谐振子方法基础上。例如 Penn, Nara 首先利用简单的两带模型计算半导体材料的电子介电常数^[1, 2]; Van Vechten 进一步指出共价键晶体电子介电常数和元素电负性的关系^[3], 而后 Wemple 和 Didomenico, Jr. 利用单谐振子模型计算了各种共价型、离子型材料的电子介电常数^[4], 并指出离子周围的配位结构及定域化分子轨道可能对电子介电常数作出主要贡献; Levine 则采用键电荷模型计算各种单键、多键型晶体的电子介电常数^[5], 并估计了 d 电子对介电常数的贡献。以上这些作者所采用的方法虽然各有不同, 但他们都有一个共同出发点, 即他们都认为晶体的线性极化率主要取决于束缚电荷的运动性质。可是由于他们采用了简单的谐振子方法, 因而无法从定量上严格论证电子介电常

* 1976年1月13日收到。

数和离子周围配位键结构及定域化轨道之间的相互关系。就钙钛矿、钨青铜型和 LiNbO_3 型材料而言,本文从理论上较好地回答了这些问题,指明了 (MO_6) 氧八面体的定域化配位场轨道对电子介电常数作出主要贡献。

二、计算过程

根据量子力学一级微扰理论,光频下线性极化率可按式计算:

$$\chi_{ij}^{(\omega)} = \frac{\varepsilon_{ij}(\omega) - 1}{4\pi} = \frac{e^2 f_c}{\hbar} N \sum_n (r_i)_{gn} (r_j)_{ng} \left(\frac{1}{\omega_{gn} + \omega} + \frac{1}{\omega_{gn} - \omega} \right). \quad (1)$$

(1)式中各个符号的含义同文献[15,16]。

在计算线性极化率的过程中,仍采用文献[15,16]中所提出的模型及计算方法,也就是假定 (MO_6) 氧八面体基团的配位场轨道对这类晶体的光频线性极化率作出主要贡献,并引用文献[16]中的约化矩阵元数值和各个点群的耦合系数计算全部偶极跃迁矩阵元。对于有效场系数 f_c 仍采用 3.07 这一数值。此外,还从下述几个方面对线性极化率的计算过程作了修正:

1. 文献[15,16]中曾指出: 由于电光和倍频系数更多地依赖于在奇次项晶格场作用下配位场轨道的畸变,所以 A 位阳离子对这些效应的贡献可以忽略,然而这一点对线性极化率并不成立。为此,我们采用文献[6]的离子极化率数据对 A 位离子的贡献作了修正,其修正值为

$$\Delta n^2(A^{+n}) = 4\pi N f_c \alpha(A^{+n}). \quad (2)$$

(2)式中 N 为单位体积内 A^{+n} 离子的总数; f_c 为有效场系数。

根据 Slater 的计算^[7],对钙钛矿型材料, A^{+n} 处的 $f_c \approx 2.41$,因而在整个计算中 A^{+n} 处的 f_c 一律用此值代入。 A 位离子的修正值随它的原子量的大小而有所变化。对 LiNbO_3 (LiTiO_3) 而言,这一项接近于零,因而线性极化率的贡献全部来自 (MO_6) 氧八面体。而对 $\text{BNN}(\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15})$ 晶体而言,这一项的贡献约占 15% 左右,其余晶体的这一修正值介于 0—15% 之间。

2. 在电光和倍频系数的计算中,氧的 $3s$ 激发态对这些系数贡献很小,但在线性极化率的计算中由于 $\langle 2p | r | 3s \rangle$ 的跃迁是允许的,因而它应该包括在(1)式的计算中。此外,对 $\text{Nb}^{+5}(\text{Ti}^{+4})$ 核心的电子极化率也根据(2)式作了修正, $\alpha(\text{Nb}^{+5})$ ($\alpha(\text{Ti}^{+4})$) 的数值采用 Pauling 的数据^[8],但这一项大约只占线性极化率计算值的 5% 左右。

3. 由于钙钛矿、钨青铜型和 LiNbO_3 型晶体都属于极性晶体,因而必须考虑由自发极化而引起的折射率变化这一修正。若以 n_o 表示 O_h 对称状态下晶体的折射率,则当晶体对称性降低并出现自发极化 P_s 后,折射率的修正应为

$$\begin{aligned} \Delta n_1 &= n_1 - n_o = -\frac{n_o^3}{2} g_{12} P_s^2, \\ \Delta n_3 &= n_3 - n_o = -\frac{n_o^3}{2} g_{11} P_s^2. \end{aligned} \quad (3)$$

(3)式中 g_{11} , g_{12} 即为平方电光系数,它的数值可参用已有的实验值。

表 1 列出了九种钙钛矿、钨青铜型和 LiNbO_3 型等晶体折射率的计算值和实验值. 采用上述方法原则上可从理论上计算这几种类型材料中任何一种材料的折射率, 但由于目前我们只收集到上述九种晶体的折射率数据¹⁾, 因而就只列出这九种晶体折射率的理论计算值.

表 1 钙钛矿、钨青铜型、 LiNbO_3 型晶体的线性极化率 ($\lambda = 0.6328 \mu\text{m}$)

晶体(所属晶类)	n_o			n_e			备 注
	实验值	计算值	Δn_o	实验值	计算值	Δn_e	
$\text{BaTiO}_3 (C_{4v})$	2.4164	2.2320	-0.184	2.3637	2.1791	-0.185	$\Delta n = \text{实验值} - \text{计算值}$, 下同
$\text{SrTiO}_3 (O_h)$	2.38	2.1333	-0.25				此晶体实验值可能不准
$\text{LiNbO}_3 (C_{3v})$	2.2952	2.1130	-0.182	2.2043	1.9910	-0.213	
$\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6 (C_{4v})$	2.3117	2.1202	-0.192	2.2987	2.0821	-0.217	
$\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15} (C_{2v})$	2.3219	2.1372	-0.185	2.2177	2.0212	-0.197	$n_o = \frac{1}{2}(n_a + n_b)$, $n_e = n_c$
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15} (C_{4v})$	≈ 2.25	2.1083	≈ -0.14	≈ 2.25	2.1065	≈ -0.14	实验值不准
$\text{K}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15} (C_{3v})$	2.315	2.1242	-0.190	2.230	2.0249	-0.205	
$\text{LiNaSr}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30} (C_{2v})$	2.305	2.1132	-0.192	2.27	2.0842	-0.186	$n_o = \frac{1}{2}(n_a + n_b)$, $n_e = n_c$
$\text{KNbO}_3 (C_{2v})$	2.305	2.1145	-0.191	2.1685	2.0615	-0.107	$n_o = \frac{1}{2}(n_a + n_b)$, $n_e = n_c$

图 1 给出了 LiNbO_3 晶体折射率的色散曲线.

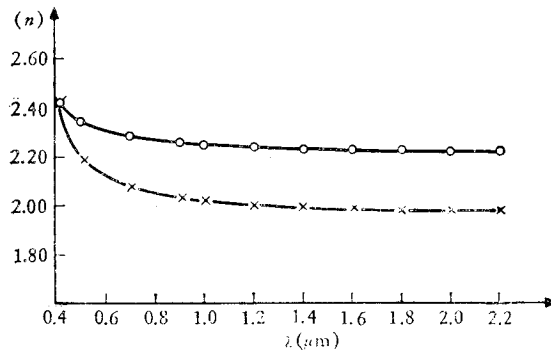


图 1 LiNbO_3 晶体折射率的色散曲线(实验值取自文献[9])

○ ——实验值; × ——理论值

1) LiTaO_3 晶体的折射率实验上已测定, 但由于 Ta 原子的自洽场波函数目前还未给出, 所以无法得出精确的计算值.

三、结果与讨论

在本节中,我们对上述的计算结果进行分析与讨论.

1. 由表 1 可以看到: n_o 的计算值和实验值之差几乎是一个常数 (均为 0.185). 由于在计算时, (MO_6) 基团和 A 位阳离子对线性极化率的贡献是分别计算的, 因此这一系统误差只能来自 (MO_6) 基团的计算值, 这也就是说只要在 (MO_6) 基团对线性极化率贡献的计算值中加上一个常数, 就能使理论值与实验值的误差低于 1%. 这一事实说明了下述三方面的问题: (1) 首先它说明了本文所提出的把 (MO_6) 基团和 A 位阳离子对线性极化率的贡献可以分开计算这一假设是合理的. 从电子的微观运动性质出发, 这一假设的实质实际上就是确认 A 位阳离子的存在对 (MO_6) 基团的电子云分布没有什么大的影响, 否则用统一的 (NbO_6) 基团的配位场波函数计算线性极化率时, 计算值与实验值之差肯定不会是一个常数. 因此通过本文的计算工作, 更加确认了作者在文献[15,16]两文中所提出的这一观点: 即钙钛矿、钨青铜型和 LiNbO_3 型晶体的各种线性、非线性光学效应, 主要是由 (MO_6) 氧八面体及其畸变所决定的. (2) 其次它说明了, 对于 (MO_6) 基团而言, 只考虑由中心离子的 $3d(4d)$, $4s(5s)$ 和 $4p(5p)$ 三态所构成的激发态已足够说明这些光学效应的本质. (3) 本文的计算还表明了, 不能从激发态不是一个波函数的完全集合这样一种角度去解释理论值比实验值小 10% 左右的这一事实. 作者认为这主要是在处理这些光学效应的过程中忽略了晶格中的长程相互作用, 而单纯考虑离子或原子轨道的结果. 事实上这种被忽略掉的长程相互作用不能不使晶格中的束缚态电子轨道比自由离子、原子轨道稍为弥散. 这对 $3d(4d, 5d)$ 等轨道更是如此. 因此我们确信, 如果把晶格中存在的长程相互作用适当考虑进去, 从而得到一套经过修正因而比较正确的定域化分子轨道或配位场轨道, 例如像 Slater 最近通过 $X\alpha$ 方法所得到的适用于晶格条件下使用的离子、原子轨道^[12], 就完全有可能使计算值更接近实验值.

2. 文献[15,16]曾指出, 氧八面体的畸变及奇次项晶格场的出现对于电光和倍频系数的大小有决定性的影响, 但本文的计算指出: 它们对线性极化率基本上不起作用. 我们曾分别用(1)式计算了 LiNbO_3 , KNbO_3 , BNN 晶体的 (NbO_6) 氧八面体对 n_i 值的贡献, 计算结果表明它们都非常接近于 (NbO_6) 氧八面体在 O_h 对称性状态下对 n_o 值的贡献. 其主要原因是由于 $\langle 2p | r_i | 5p \rangle = 0$, 因而当利用(1)式计算这九种晶体的 n_i 数值时, 实际上只要计算 LiNbO_3 这一晶体的 (NbO_6) 氧八面体对 n_i 的贡献再加上(2),(3)两式的修正项就可以了. 由于 P_s 的出现, 对 n_o 的影响极小 (见下面讨论), 因而对于全部钙钛矿、钨青铜型、 LiNbO_3 型晶体的 n_o 值可以引入以下三个简单的公式:

$$\begin{aligned} n_o^2(\text{Nb}) - 1 &= \frac{\nu_o(\text{LiNbO}_3)}{\nu_x} [n_o^2(\text{LiNbO}_3) - 1] + \frac{4\pi}{V_x} \sum_i N_i \alpha_i, \\ n_o^2(\text{Ta}) - 1 &= \frac{\nu_o(\text{LiTaO}_3)}{\nu_x} [n_o^2(\text{LiTaO}_3) - 1] + \frac{4\pi}{V_x} \sum_i N_i \alpha_i, \\ n_o^2(\text{Ti}) - 1 &= \frac{\nu_o(\text{BaTiO}_3)}{\nu_x} [n_o^2(\text{BaTiO}_3) - 2.308] + \frac{4\pi}{V_x} \sum_i N_i \alpha_i. \quad (4) \end{aligned}$$

(4)式中 $v_o(\text{LiNbO}_3) \cdots$ 分别代表 LiNbO_3 , LiTaO_3 , BaTiO_3 晶体晶格中氧八面体的体积; v_x 代表待定晶体氧八面体的体积; V_x 为待定晶体单胞体积; α_i 为单胞内阳离子的线性极化率(单位 $\text{\AA}^3$); N_i 为该阳离子的数目; $n_o(\text{Nb})$, $n_o(\text{Ta})$, $n_o(\text{Ti})$ 分别表示含 Nb, Ta, Ti 三种过渡金属的待定晶体“O”光折射率(若待定晶体属双光轴晶体, 则 $n_o = \frac{1}{2}(n_x + n_y)$).

表 1 中的计算值实际上就是使用 $n_o(\text{LiNbO}_3)$, $n_o(\text{BaTiO}_3)$ 的计算值代入(4)式而得到的. 假如用 $n_o(\text{LiNbO}_3)$, $n_o(\text{BaTiO}_3)$ 的实验值代入(4)式而得到其它晶体的 n_o 值, 则计算值与实验值的差值还可以降低到 1% 左右. 因此, 我们确信, 采用(4)式不但可以很快地估算出钙钛矿、钨青铜型和 LiNbO_3 型晶体的 n_o 值, 而且可以反过来检验各种文献中所给出的各种离子的线性极化率数据是否可靠.

3. 采用氧八面体的离子键波函数, 由(1)式得到的 n_a , n_b , n_c 三个计算值是非常接近的, 因此 n_o 与 n_c (或 $n_a \approx n_b$ 与 n_c) 的差别主要取决于(3)式, 这表明了这三种类型晶体的双折射率主要是由 P_s 所决定, 许多实验事实证明我们这一结论是对的. 首先, 由于平方电光系数 g_{11} 比 g_{12} 大一个数量级左右, 因而 Δn_1 的修正值只占 n_o 值的 1% 左右; 相反, Δn_3 的修正值恰占 $n_c(n_3)$ 值的 10% 以上. 同时 g_{11} , g_{12} 都是正的, 所以这一修正项是负的, 这就决定了这三种类型晶体全部属负双折射率晶体, 即 $n_c < n_o$, 这和实验事实完全相符. 其次, (3)式指出, 这三种类型晶体的双折射率和温度的关系与 P_s^2 和温度关系相一致, 这一点也已经为许多实验事实所指出^[10,11,13,14].

综上所述, 本文的计算得到了下面两个重要结论:

1. 氧八面体离子基团理论同样适用于钙钛矿、钨青铜型和 LiNbO_3 型晶体的线性极化率计算. 但是氧八面体的畸变及奇次项晶格场的出现对线性极化率的影响极小.
2. 钙钛矿、钨青铜型、 LiNbO_3 型晶体的双折射率主要由自发极化 P_s 所决定.

参 考 文 献

- [1] D. Penn, *Phys. Rev.*, **128**(1962), 2093.
- [2] H. Nara, *J. Phys. Soc. Japan.*, **20**(1965), 778.
- [3] J. A. Van Vechten, *Phys. Rev.*, **182**(1969), 891.
- [4] S. H. Wemple and M. Didomenico, Jr., *Phys. Rev.*, **B3**(1971), 1338.
- [5] B. F. Levine, *Phys. Rev.*, **B7**(1973), 2591.
- [6] J. R. Tessman and A. H. Kahn, W. Shockley, *Phys. Rev.*, **15**(1953), 890.
- [7] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **78**(1950), 748.
- [8] L. Pauling, *Proc. Roy. Soc.*, **A114**(1927), 191.
- [9] G. D. Boyd, R. C. Miller, K. Nassau, W. L. Bond and A. Savage, *Appl. Phys. Lett.*, **5**(1964), 234.
- [10] S. H. Wemple, M. Didomenico, Jr. and I. Camlibel, *J. Phys. Chem. Solids*, **29**(1968), 1797.
- [11] M. Didomenico, Jr. and S. H. Wemple, *J. Appl. Phys.*, **40**(1969), 720.
- [12] J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. IV, McGraw-Hill Book Company (1974).
- [13] E. L. Venturini, E. G. Spenceer, R. V. Lenzo and A. A. Ballman, *J. Appl. Phys.*, **39**(1968), 343.
- [14] N. Uchida, *J. Appl. Phys.*, **44**(1973), 2072.
- [15] 陈创天, 物理学报, **25** (1976), 146.
- [16] 陈创天, 物理学报, **26** (1977), 486.

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

THE CALCULATION OF LINEAR OPTICAL SUSCEPTIBILITIES IN CRYSTALS OF THE PEROVSKITE AND THE TUNGSTEN BRONZE STRUCTURE TYPES

CHEN CHUANG-TIEN

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

ABSTRACT

A localized molecular orbital treatment based on an anion coordination octahedron model has been extended to a systematic calculation on the refractive indices of crystals (9 in all) of the perovskite and the tungsten bronze structure types (without introducing any adjustable parameters.) It is found that agreement with experimental data is fairly satisfactory while the deviation is ca. 10 percent. As a straightforward consequence to these calculations, we have been able to elucidate the mechanism of the electro-optical and the non-linear optical effects in crystals of these two structure types and give a good estimate of various properties associated with the linear optical susceptibilities within the range of optical frequencies. In addition, it is shown that although the odd-ordered term crystal field is the decisive factor in the electro-optical and the non-linear optical effects, its contribution to the linear optical susceptibilities is, however, rather small. Finally, a brief discussion is made as to the feasibility of the localized molecular orbital method in the treatment of certain problems in the theory of solid state physics.