

www.mientayvn.com

Th c m c xin liên h : thanhlam1910_2006@yahoo.com

Ho c frbwrthes@gmail.com

Các tính toán cấu trúc tinh thể quang học phi tuyến của tinh thể KDP và Urê

Zheshuai Lin, Zhizhong Wang, và Chungtian Chen

Viện kỹ thuật vật lý và hóa học, Trung tâm nghiên cứu và phát triển tinh thể Bắc Kinh,

Viện hàn lâm khoa học Trung Quốc, P.O. Box 2711, Bắc Kinh, 10080, Cộng hòa nhân dân Trung Hoa

Ming-Hsien Lee

Khoa vật lý, Học viện Kỹ thuật Quân sự, Tamsui, Taipei 251, Đài Loan

(Nhận 16 tháng 7 2002; duyệt 6 tháng 11 2002)

Các tính toán cấu trúc tinh thể quang học phi tuyến của KH_2PO_4 (KDP) và $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (Urê) được đưa ra. Các tính toán này là sự mở rộng của những phương pháp mà chúng tôi đã xây dựng trước đây và áp dụng cho tinh thể Borat. Cấu trúc vùng Brillouin của tinh thể được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X và áp dụng cho tính toán. Trong hai tinh thể đang xét, chỉ số khúc xạ dị hướng, hệ số chiết suất, và hệ số quang học phi tuyến phù hợp với thực nghiệm. Nguồn gốc của các hiệu ứng phi tuyến là các giá trị thích hợp phép phân tích Cô Lỗ Nguyên T Không Gian Thập. Trong KDP, sự đóng góp của các nhóm PO_4 vào hiệu ứng phát sóng hài bậc II chiếm ưu thế, và các liên kết hydro đóng góp nhiều hơn cho tính lưỡng chiết. Trong KDP và Urê, sự đóng góp của các quá trình electron vào áp dụng quang học phi tuyến chiếm ưu thế. © 2003 Viện vật lý Hoa Kỳ. [DOI: 10.1063/1.1533734]

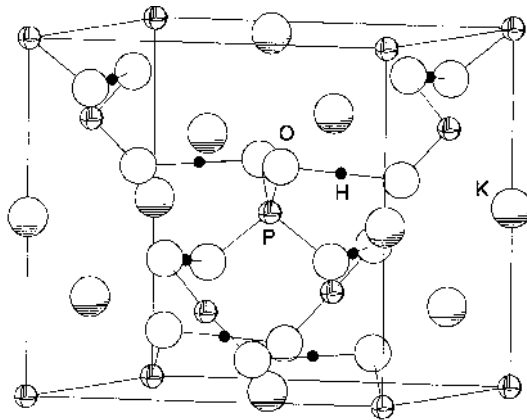
I. GIỚI THIỆU

Những vật liệu ưu tiên cấu trúc đơn giản và khai thác tính chất quang phi tuyến (NLO) và dẫn quang (EO) là potassium dihydrogen phosphate (KDP) và ammonium dihydrogen phosphate (ADP). Chúng ta dùng trong các thí nghiệm quang phi tuyến trước đây và chúng vẫn còn cấu trúc đơn giản rất trong các thí nghiệm quang phi tuyến. Chúng ta sẽ các vật liệu quang dẫn vì chúng dễ dàng hình thành kích thích bình thường với tính đồng hướng quang học. Các hệ số phi tuyến của các tinh thể quang phi tuyến khác thay đổi đáng kể tính chất này so với tinh thể khác, vì vậy không ứng dụng với nhóm KDP, các giá trị hệ số phi tuyến được báo cáo của chúng có sự phù hợp tốt hơn so với những vật liệu khác. Các tính chất dẫn quang và phi tuyến của KDP và những đồng đẳng hình học của nó được kết nối bởi Eimerl.¹ Cấu trúc tinh thể của KDP thuộc nhóm điểm đối xứng không tâm $\text{mm}2$ trong trạng thái nhiệt độ dưới 123 K, và trên nhiệt độ này nó thuộc nhóm điểm đối xứng không tâm $42m$ trong trạng thái thuận nhiệt.² Ở nhiệt độ của KDP có nhóm không gian³ $I42d$ có biểu diễn trong hình 1(a). Trong cấu trúc KDP, các phân tử PO_4 liên kết với nhau qua các nguyên tử H trong các nhóm hydroxy của các nguyên tử O của PO_4 . Cấu trúc của KDP không phức tạp, tuy nhiên, sự phân cực phát trong vật liệu không cho ta một mô tả hoàn chỉnh về tính không tâm. Levine đã áp dụng các tính toán mô hình liên kết cho các nhóm không gian tùy ý, và có biểu diễn về KDP.⁴ Sự phù hợp với các số liệu thực nghiệm thu được qua phép ngoi suy các tham số hiệu dụng được xác nhận theo kinh nghiệm. Vài nghiên cứu về các tính toán ban đầu cho KDP đã được xuất bản. Năm 1992, Hao và các đồng nghiệp⁵ đã tính toán và thảo luận về mối liên kết O-H...O trong KDP. Năm 1993 Silvi và đồng nghiệp⁶ đã khám phá ra cấu trúc Brillouin và ứng dụng trong nghiên cứu proton bằng phương pháp hóa lý Hartree-Fock tự nhiên hoàn. Trong một tài liệu xuất bản gần đây

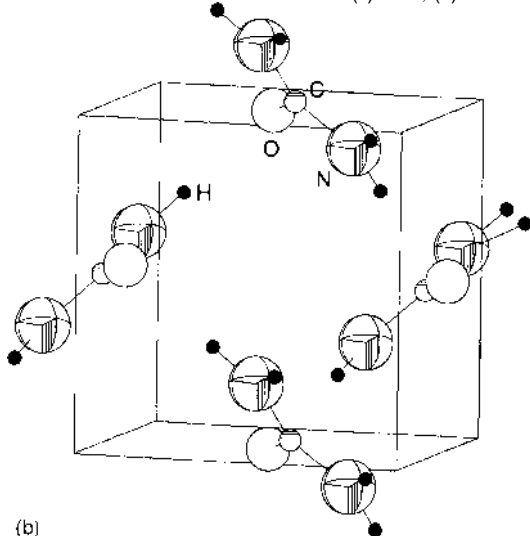
Zhang và các đồng nghiệp⁷ đã báo cáo nghiên cứu ban đầu về tính chất Brillouin và cấu trúc cấu trúc chuyển tiếp trong KDP. Theo chúng tôi có biểu thức, không có tính toán cấu trúc nào về hệ số quang phi tuyến của KDP xuất hiện trong tài liệu này.

Những thảo luận trong công trình nghiên cứu của Halbout và Tang,⁸ Urê kết tinh là một trong số các vật liệu hữu cơ ưu tiên dùng trong quang phi tuyến, có thể là sự phát sóng hài bậc hai hiệu quả (SHG) trong vùng terahertz. Tầm quan trọng của tinh thể này là lý thú vì nó là một trong số các tinh thể hữu cơ đơn giản nhất có áp dụng sóng hài bậc hai. Ở nhiệt độ của tinh thể Urê thuộc nhóm không gian $P421m$ có biểu diễn trong hình 1(b). Urê có liên kết hydro, dẫn nhiệt không nhớt, nhưng nó có tính nhớt mạnh mẽ như những các electron π trong các nhóm cacbonyl đóng góp đáng kể vào áp dụng phi tuyến. Levine và Allan đã báo cáo các tính toán cấu trúc tinh thể Urê và suy ra rằng các số hiệu dụng chi phối các đặc tính phi tuyến đó là quan trọng.⁹ Trước đó, Morrell và các đồng nghiệp đã thực hiện phương pháp tính toán B Qua Hoàn Toàn Chuyển Chuyển Sai Phân/Phương Hàm (CNDO/S) trong tinh thể Urê.¹⁰ Phương pháp B Qua Hoàn Toàn Chuyển Chuyển Sai Phân (CNDO) từ đó được dùng tính hiệu suất môi trường.¹¹

Trong những năm gần đây, chúng tôi đã nghiên cứu về phương pháp tính toán cho sự phát sóng hài bậc hai (SHG) dựa trên những nguyên tắc cấu trúc và xu hướng phương pháp tính toán cấu trúc tinh thể.^{12,13} Tính toán này đòi hỏi đưa vào mô tả cấu trúc vùng Brillouin, mà chúng tôi thu được bằng CASTEP,¹⁴ gói phần mềm tính toán năng lượng toàn phần. Chúng tôi đã dùng phương pháp của chúng tôi tính toán thành công áp dụng phi tuyến và phi tuyến của một loạt các tinh thể phi tuyến quan trọng như BBO,¹³ LBO, CBO và CLBO,¹⁵ BIBO,¹⁶ KBBF,¹⁷ NaNO_2 ,¹⁸ và SrBe_3O_4 .¹⁹ Nguồn gốc sinh ra hiệu ứng SHG của những tinh thể này được giải thích rõ ràng



(a) H. 1. Ô n v c a tinh th KDP và Urê. (a) KDP, (b) Urê.



(b)

b ng cách dùng ph ng pháp phân tích Cô L p Nguyên T . Ph ng pháp này cô l p óng góp c a t ng nguyên t riêng bi t b ng cách b hàm sóng nh x không gian trong tính toán.

M c tiêu c a công trình này là tính toán c u trúc i n t và các tham s quang h c tuyền tính và phi tuyền c a tinh th KDP và Urê t c h c l ng t c b n và gi i thích ngu n g c c a áp ng phi tuyền. Các k t qu tính toán trên tinh th KDP và Urê ch ng t r ng ph ng pháp tính toán c a chúng tôi phù h p v i tinh th KDP và Urê.

II. PH NG PHÁP TÍNH TOÁN

Gói ph n m m n ng l ng toàn ph n gi th sóng ph ng CASTEP¹⁴ c dùng gi i c u trúc vùng và i n t . Nh ng k t qu này c áp d ng cho tính toán tính ch t quang h c tuyền tính và phi tuyền c a tinh th . C s lí thuy t c a CASTEP là lí thuy t hàm m t (DFT).²⁰ Gi th t i u d i d ng Kleinman – Bylander cho C, N, O, P, K, và H²¹⁻²³ cho phép chúng ta dùng m t t p h p c s sóng ph ng nh mà không nh h ng n s chính xác c yêu c u trong nghiên c u c a chúng tôi. i v i các h v i các electron liên k t

trong ó nh h ng c a các i n tích t do có th b qua, tính ch t quang h c phi tuyền c a v t li u ch y u c xác nh b ng l n c a gi i h n n nh c a h s SHG $\chi^{(2)}(0)$, nó óng vai trò quan tr ng trong ng d ng c a các tinh th SHG. Chúng ta th a nh n bi u th c c a c m b c II:

$$\chi^{(2)} = \chi^{\alpha\beta\gamma}(VE) + \chi^{\alpha\beta\gamma}(VH) + \chi^{\alpha\beta\gamma}(two-band), (1)$$

ây $\chi^{\alpha\beta\gamma}(VE)$ và $\chi^{\alpha\beta\gamma}(VH)$ ch óng góp t các quá trình electron o và các quá trình l tr ng o, t ng ng, và $\chi^{\alpha\beta\gamma}(two-band)$ ch óng góp t các quá trình hai vùng (TB) vào $\chi^{(2)}$. Công th c tính $\chi^{\alpha\beta\gamma}(VE)$, $\chi^{\alpha\beta\gamma}(VH)$ và $\chi^{\alpha\beta\gamma}(two-band)$ nh sau:

$$\chi^{\alpha\gamma\gamma}(VE) = \frac{e^3}{2\hbar^2 m^3} \sum_{vc'v'} \int \frac{d^3k}{4\pi^3} P(\alpha\beta\gamma) \text{Im}[p_{vc}^\alpha p_{cc'}^\beta p_{c'v}^\gamma] \times \left(\frac{1}{\omega_{cv}^3 \omega_{v'c}^2} + \frac{2}{\omega_{vc}^4 \omega_{c'v}^4} \right), \quad (2) \quad \text{ây,}$$

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

and

$$\chi^{\alpha\gamma\gamma}(two\ bands) = \frac{e^3}{\hbar^2 m^3} \sum_{vc} \int \frac{d^3k}{4\pi^3} P(\alpha\beta\gamma) \times \frac{\text{Im}[p_{vc}^\alpha p_{cv}^\beta (p_{vv}^\gamma - p_{cc}^\gamma)]}{\omega_{vc}^5}. \quad (4)$$

α, β, γ là các thành ph n Các, v và v' ch các vùng hóa tr, và c và c' ch các vùng d n. $P(\alpha\beta\gamma)$ ch hoán v y . S chênh l ch n ng l ng vùng và y u t ma tr n ng l ng c kí hi u m t cách t ng ng $\hbar\omega_{ij}$ và p_{ij}^α . Các tham s c u trúc c a tinh th KDP v i nhóm i x ng không gian $I42d$ c l y t công trình c a West³ và b ng $a=b=7.43 \text{ \AA}$ và $c=6.97 \text{ \AA}$. Trong m t ô t i gi n có 4 phân t KDP. Urê tinh th hóa thu c nhóm không gian $P421m$. Hình h c c a nó c l y t công trình c a Guth và các c ng s .²⁴ và b ng $a=b=5.572 \text{ \AA}$ và $c=4.686 \text{ \AA}$. Trong m t ô t i gi n có hai phân t Urê.

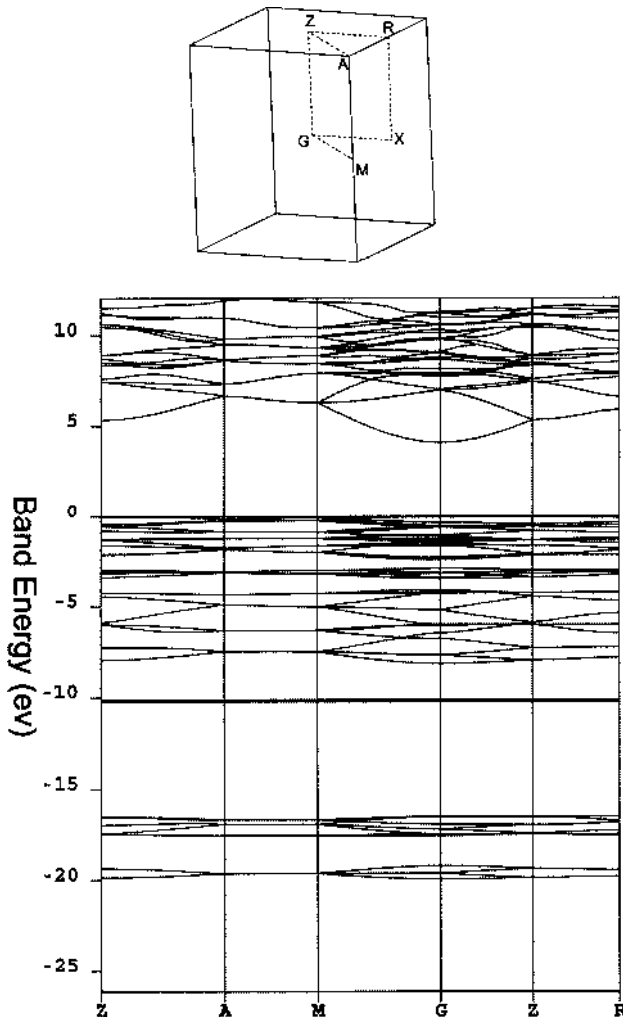
III. K T QU VÀ TH O LU N

Ti p theo, chúng tôi a ra các k t qu tính toán và th o lu n riêng t ng tinh th KDP và Urê.

A. KDP

1. Vùng n ng l ng KDP

Các vùng n ng l ng c tính toán d c theo các ng ch a nh ng i m i x ng cao trong vùng Brillouin c minh h a trong Hình 2. Tr ng thái m t toàn ph n (DOS) và m t ph n (PDOS) c chi u trên các nguyên t c u thành c v trong Hình 3.



Hình 2. C u trúc vùng n ng l ng c a KDP.

C ãnh vùng hóa tr (VB) và ãy vùng d n (CB) cùng t i G (i m gamma). Khe vùng tr c t i p 4.178 eV ã thu c, nh h n áng k so v i giá tr th c nghi m 7.12 eV (~174 nm).²⁵ Khe vùng c tính toán th ng nh h n giá tr th c nghi m t ng ng v i lí thuy t hàm m t . làm kh p b h p thu o c, toán t d ng kéo n ng l ng th ng c dùng d ch chuy n t t c các vùng d n lên.^{26,27} i v i tính toán KDP, n ng l ng kéo 3.00 eV c áp d ng. Gi s r ng các y u t ma tr n r_{nm} không thay i, y u t ma tr n ng l ng nên c chu n hóa lí tính n s thay i c a Hamiltonian theo cách sau:

$$P_{nm} \rightarrow P_{nm} \frac{\omega_{nm} + \Delta/\hbar(\delta_{nc} - \delta_{mc})}{\omega_{nm}}, \quad (5)$$

ãy ch s d i c trong kí hi u Kroneckers bi u di n vùng d n, và th a s Δ gi i h n hi u ch nh cho các c p vùng ch liên quan n tr ng thái m t vùng hóa tr và m t vùng d n.

T hình 2 và 3 có th th y r ng c u trúc vùng b chia thành 3 vùng nh . Cái nh h n c n m

d i -15 eV. Nó bao g m orbital O 2p và P 3s tr n v i m t ít H 1s. Vùng gi a là vùng hóa tr r t ph ng. VB ch y u i t O 2p và P 3p v i s óng góp nh t các orbital H và K. Tr ng thái d n xu t K-p n m kho ng -10 eV. Vùng cao h n là vùng d n ch y u bao g m các orbital O 2p và P 3p v i s óng góp nh t các orbital H và K.

2. áp ng quang h c tuy n tính c a KDP

Nh ã bi t, v m t lí thuy t, chi t su t có th thu c t hàm i n môi. Ph n o c a hàm i n môi có th c tính b ng các y u t ma tr n mô t các d ch chuy n i n t gi a các tr ng thái c b n và các tr ng thái kích thích trong tinh th ãng xét. Công th c là:

$$\text{Im}[(\epsilon_{ij}(\omega))] = \frac{e^2}{\pi m^2 \hbar} \sum_{mn} \int dk \frac{f_{nm} p_{nm}^i p_{mn}^j}{\omega_{nm}^2} \delta(\omega_{nm} - \omega), \quad (6)$$

ãy $f_{nm} = f_n - f_m$, và f_n, f_m là các th a s Fermi. Ph n th c c a hàm i n môi thu c t chuy n i Kramers - Kronig.²⁸

Trong b ng I, chúng tôi ã lí t kê chi t su t và hi u chi t su t lí thuy t c a KDP. Chi t su t c tính toán c a KDP phù h p t t v i các giá tr thu c t th c nghi m. Hi u chi t su t c tính toán là $\Delta n = 0.042$ phù h p t t v i giá tr o c $\Delta n = 0.035$.

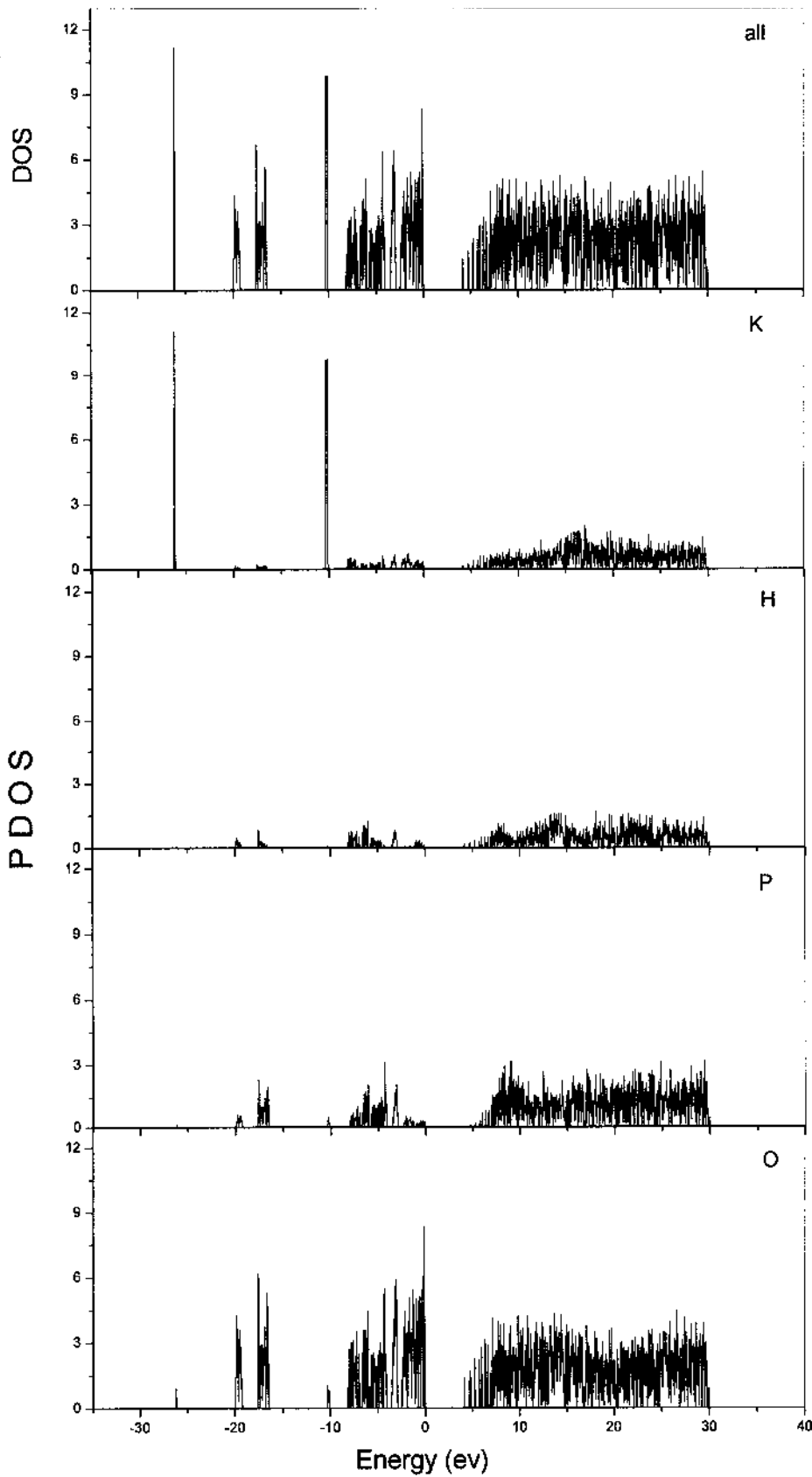
xét óng góp t ng ng c a các nhóm Ion khác nhau, chúng tôi s d ng ph ng pháp cô l p nguyên t không gian th c.¹³ V i ph ng pháp này, óng góp c a ion A vào c m b c n, c kí hi u là $\chi^{(n)}(A)$, thu c b ng cách c t t c các ion ngo i tr A t hàm sóng ban u, ngh a là,

$$\chi^{(n)}(A) = \chi_{\text{Tat_ca_cac_ion_bi_tach_ngoai_tru_A}}^{(n)}$$

Trong bài báo tr c, chúng ta ã th y r ng phân b i n tích quanh các cation có d ng c u¹³. Vì th , u tiên chúng ta ch n bán kính c t c a K b ng 1.40 Å⁰. Theo nguyên t c gi hình c u c t c a cation và O ti p xúc nhau nh ng không xen ph . Chúng ta ch n bán kính c t c a các nguyên t O và P t ng ng là 1.10 và 1.25 Å⁰. K t qu phân tích cô l p nguyên t c ng c cho trong b ng I. óng góp vào chi t su t c a nhóm PO₄ chi m u th , nh ng óng góp vào tính l ng chi t c a nhóm PO₄, có c u trúc i x ng t di n, ch là 0.0247. Trong tính toán BPO₄ (lí thuy t $\Delta n = 0.005$) chúng ta c ng nh n th y r ng c u trúc i x ng t di n có óng góp nh vào tính l ng chi t. H n n a, chúng tôi ã tính toán óng góp vào tính l ng chi t c a nhóm H₂PO₄ và thu c $\Delta n = 0.0495$. i u này ch ng t r ng các liên k t hidro óng góp vào tính l ng chi t g p hai l n so v i nhóm PO₄. K t qu phân tích cô l p nguyên t ch ra r ng K⁺ h u nh không óp góp gì vào tính l ng chi t. K t qu này phù h p v i k t lu n c a chúng tôi tru c ãy cho LBO, CBO, CLBO và các v t li u khác.

3. áp ng quang phi tuy n c a KDP

Nh chúng ta ã bi t, c m phi tuy n b c hai $\chi^{(2)}$ b ng h s SHG d_{ij} nhân hai. Theo h th c i x ng Kleinman ch có m th s SHG c l p



HÌNH. 3. Đồ thị DOS và PDOS của tinh thể KDP.

$d_{14} = d_{36}$ ở vị trí KDP thuộc nhóm đối xứng $\overline{42m}$. Hệ số phi tuyến tính toán của tinh thể KDP là 0.42 pm/V phù hợp phần lớn với giá trị thực nghiệm 0.39 pm/V.²⁵ Kết quả của

phương pháp phân tích cấu trúc nguyên tử áp dụng cho tính toán các hệ SHG cũng cho trong bảng I. So sánh $d_{36}(\text{H}_2\text{PO}_4)$ và $d_{36}(\text{PO}_4)$ chứng tỏ rằng các liên kết hydro đóng góp nhiều vào hiệu ứng SHG. Đồng nghĩa, các nhóm anion

B NG I. So sánh giá tr tính toán và th c nghi m c a chi t su t, hi u chi t su t và h s SHG, cùng v i k t qu phân tích c t nguyên t c a tinh th KDP.

	n_x	n_y	n_z	Δn	d_{36} (pm/V)
Expt. ^a	1.495 35	1.495 35	1.460 41	0.035	0.39
Calc.	1.5518	1.5518	1.5104	0.0415	0.42
Atom-cutting analysis					
PO ₄	1.4649	1.4649	1.4402	0.0247	0.417
H ₂ PO ₄	1.4977	1.4977	1.4482	0.0495	0.421
K	1.1125	1.1125	1.1112	0.0013	0.004

^aReference 25.

B NG II. óng góp c a h s SHG vào các d ch chuy n khác nhau c a KDP và Urê (n v : pm/V).

Crystals	KDP	Urea
d_{36} (Calc.)	0.42	1.043
Contributions		
VE	0.406	1.083
VH	0.010	-0.04
TB	0.000	0.00

(PO₄)⁻³ óng góp kho ng 99% vào các h s SHG, và cation K⁺ không óng góp gì vào hi u ng SHG.

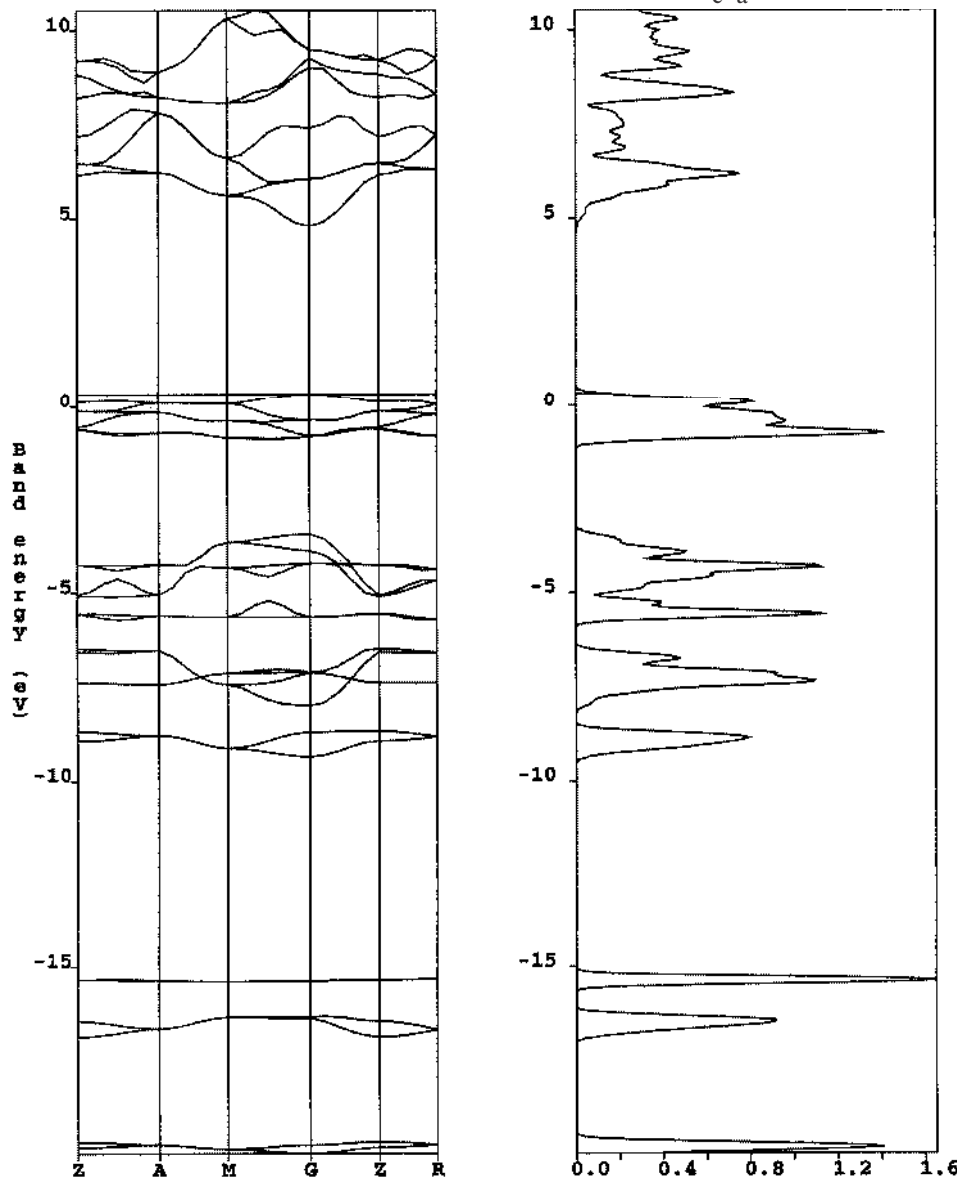
khám phá nh h ng t ng ng c a các d ch chuy n khác nhau vào áp ng quang h c c a tinh th KDP và Urê, óng góp c a các d ch chuy n khác nhau vào hi u ng SHG c tính toán. K t qu c cho trong b ng II. óng góp t các quá trình electron (VE) vào hi u ng SHG g n t i n giá tr th c nghi m.

M t khác, óng góp t các quá trình l tr ng o (VH) vào hi u ng SHG t ng ng là 2.4% và 3.8% i v i KDP và Urê.

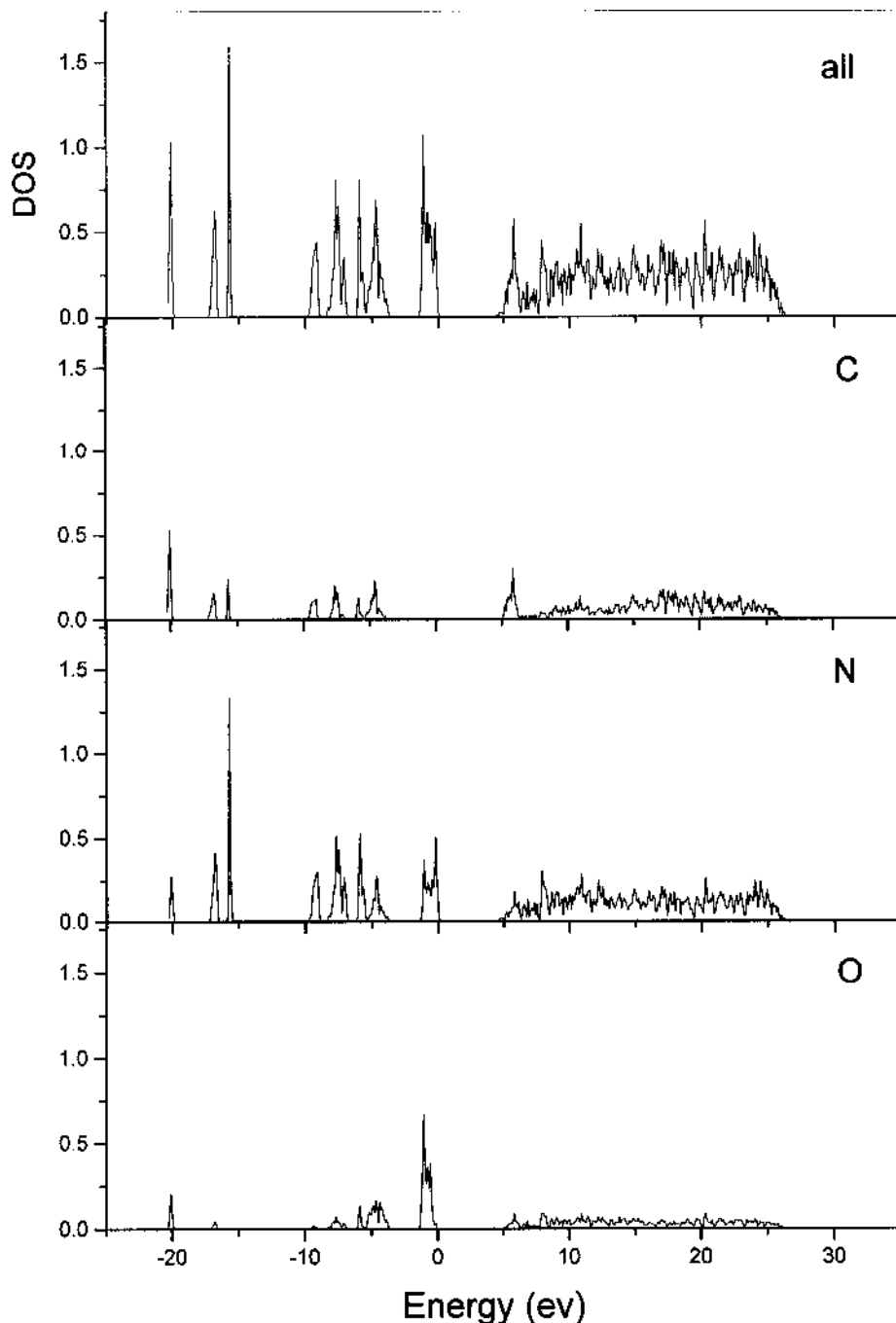
B. Tinh th Urê

1. Vùng n ng l ng c a urê

Các vùng n ng l ng c tính toán d c theo các ng i x ng cao và m t tr ng thái toàn ph n (DOS) c a Urê tinh th hóa c cho trong hình 4. DOS m t ph n c chi u trên các nguyên t thành ph n trong hình 5. C nh c a



HÌNH 4. C u trúc vùng và th DOS c a urê. Các i m k gi ng nh trong hình 2.



H. 5. th PDOS c a tinh th Urê.

VB và áy c a CB t i i m $G(\gamma)$. ã tính c khe vùng tr c tí p b ng 4.27 eV. Giá tr này nh h n giá tr th c nghi m 6.18 eV (~ 200 nm). N ng l ng kéo 1.91 eV làm kh p giá tr o c. Các vùng n ng l ng là ph ng và không tán s c áng k . ây là m t c tính i n hình t c a các t ng tác n i phân t i v i tinh th phân t . C vùng n ng l ng và nh DOS cho th y toàn b các vùng n ng l ng c chia thành 3 vùng nh . Vùng th p nh t n m d i -15 eV và bao g m 3 peak nh n s c nét cô l p. Peak t i -20 eV là h n h p c a các orbital C, N, và O 2s. Hai peak còn l i bao g m các orbital C và N 2s. Vùng gi a là các vùng hóa tr (VB) t 0 n -9 eV và bao g m hai ph n. nh c a VB bao g m các orbital C và O 2p. Các peak t -4 n -9 eV ch y u là do

các orbital 2p c a C, O, và N. Vùng bên trên là vùng d n (CB), cho th y các t ng tác b ngoài gi a các orbital hóa tr C và N. Nh ng t ng tác gi a các orbital C, N, và O (liên k t) cho th y r ng khung OCN_2 trong phân t Urê là m t th c th .

2. áp ng quang tuy n tính c a Urê

i v i tinh th Urê, chi t su t và hi u chi t su t c tính toán c li t kê và so sánh v i các giá tr th c nghi m trong b ng III. Giá tr lí thuy t phù h p t t v i d li u th c nghi m. C hi u chi t su t lí thuy t và th c nghi m u b ng $\Delta n = 0.1$.

Contour m t i n tích tính toán c bi u di n trong hình 6. th m t i n tích này ch ra r ng $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ là m t

B NG III. Chi t su t, hi u chi t su t tính toán và th c nghi m và k t qu phân tích c t nguyên t c a tinh th Urê.

	λ (nm)	n_x	n_y	n_z	Δn
Expt.	1064	1.4720	1.4720	1.5817	0.1132
Calc.	1064	1.5037	1.5037	1.6247	0.1210
Contributions of transition between VB and CB bands of respective groups					
VB	CB				
CO	CO	1.3463	1.3463	1.4615	0.1152
CO	NH ₂	1.2670	1.2670	1.2981	0.0311
NH ₂	NH ₂	1.3974	1.3974	1.4269	0.0322
NH ₂	CO	1.3028	1.3028	1.3328	0.0300

B NG IV. So sánh h s SHG tính toán và th c nghi m c a Urê t các công trình này và các công trình khác.

	λ (nm)	d_{14} (pm/V)
CNDO ^a	1064	0.89
LDA (no local field) ^b	∞	2.1
LDA ^b	∞	1.1
Present work	∞	1.044
Expt. crystal ^c	1060	1.2 \pm 0.1
Expt. crystal ^d	600	1.3 \pm 0.3

^aReference 11.

^bReference 6.

^cReference 32.

^dReference 30.

th c th . Ngh a là, chúng ta không th c t b t kì anion ho c cation t phân t , vì v y chúng ta nên xét nó nh m t ch nh th . óng góp c a các lo i d ch chuy n electron khác nhau c cho trong b ng III. D ng nh , t t c các d ch chuy n u óng góp vào áp ng quang h c tuy n tính, nh ng hi u chi t su t c a tinh th Urê ch y u b t ngu n t các d ch chuy n gi a VB và CB c a nhóm liên h p CO. Các d ch chuy n khác trong tinh th Urê óng góp ít vào tính d h ng.

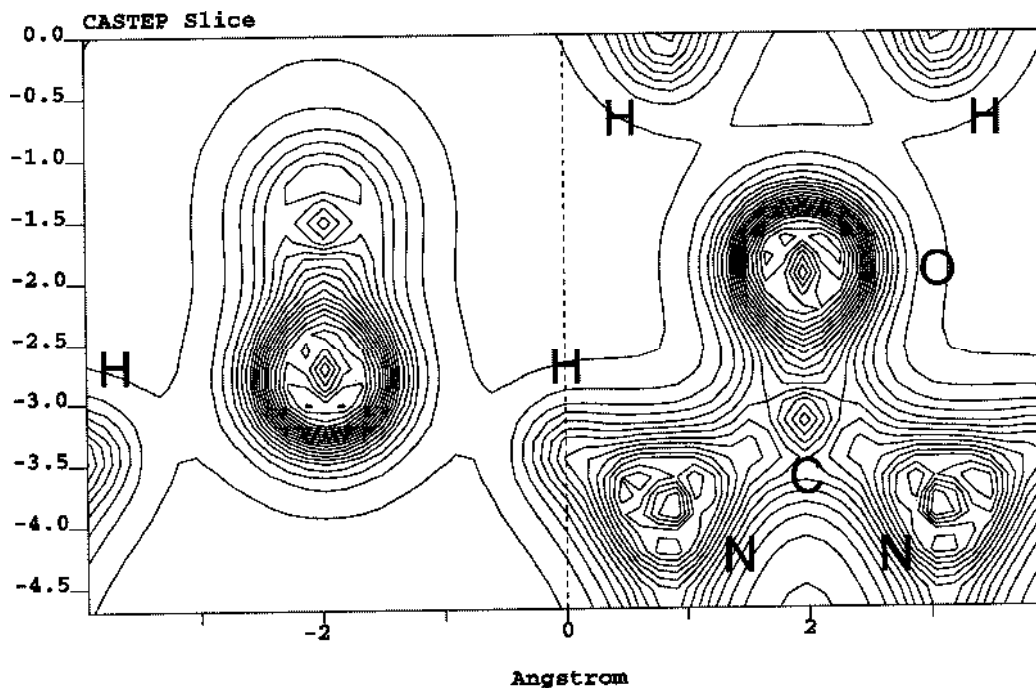
3. áp ng quang h c phi tuy n c a Urê

Levine và Allan ã ch ra r ng trong tr ng h p c a Urê, c n ph i s d ng i x ng Kreinman,²⁹⁻³¹ nó thích h p cho tr ng h p cách xa c ng h ng. Tinh th Urê thu c nhóm i m $42m$. Có hai h s SHG kh d cho nhóm i m này, và i x ng Kreinman òi h i $d_{123}=d_{312}$. Trong kí hi u ng n g n cái này là $d_{14}=d_{36}$. H s SHG c ng c tính toán t các n ng l ng vùng và các hàm sóng dùng các công th c t (1)–(4). H s SHG c tính toán t i gi i h n t nh $d_{14}=1.04$ pm/V c cho trong b ng IV. Các giá tr lí thuy t

và th c nghi m phù h p t t. So sánh trong b ng IV chúng tôi ã li t kê nh ng khám phá lí thuy t v h s SHG c a tinh th Urê c a các tác gi khác. Giá tr lí thuy t c a tính toán CNDO bán th c nghi m c ng không phù h p v i giá tr th c nghi m b i vì không tính n t ng tác n i phân t .¹¹

Levine và Allan⁹ ã báo cáo các k t qu tính toán LDA trong tr ng h p không và có tr ng c c b , và th y r ng cái sau phù h p t t v i các phép o th c nghi m. Các k t qu hi n t i phù h p v i tính toán c a Levine và Allen k n tr ng c c b .

xét nh h ng t ng ng c a các d ch chuy n khác nhau i v i áp ng quang h c c a tinh th Urê, óng góp c a các d ch chuy n khác nhau vào các hi u ng SHG c tính toán. K t qu c cho trong b ng II. Chúng tôi th y r ng óng góp t các quá trình electron o vào hi u ng SHG g n t i n giá tr th c nghi m. Bên c nh ó, óng góp t các quá trình l tr ng o vào hi u ng SHG ch là -0.04 pm/V, nh ng d u c a nó ng c v i d u c a quá trình electron o.



HÌNH. 6. th contour m t i n tích c a m t ph ng CO(NH₂)₂ c a tinh th Urê.

Khám phá đầu tiên về các hiệu ứng phi tuyến và tuyến tính của tinh thể β -BaB₂O₄ (BBO), chúng tôi đã đi đến kết luận rằng nói chung quá trình electron ảo đóng góp nhiều hơn vào đáp ứng toàn phần so với quá trình lỗ trống ảo.¹³ Tuy nhiên, trong trường hợp của tinh thể BBO đóng góp vào thành phần lớn d_{22} từ quá trình lỗ trống ảo là khoảng 30% của đáp ứng phi tuyến toàn phần. Điều này không giống trường hợp của GaAs đối với nó đóng góp của quá trình VH luôn âm và nhỏ hơn quá trình VE hơn một bậc về độ lớn. Sự khác nhau này dựa trên cấu trúc khác nhau của các vùng năng lượng của bán dẫn ZnS và tinh thể Borat. Khe năng lượng của bán dẫn nhỏ hơn của tinh thể Borat. Tinh thể Urê hữu cơ khác với cả ZnS và Borat. Đối với tinh thể Urê đỉnh của vùng hóa trị rất phẳng và khe năng lượng rộng. Đóng góp chiếm ưu thế vào giá trị SHG là do quá trình VE. Thêm vào đó các dịch chuyển liên quan đến nhóm CO đóng góp hơn 70% vào toàn bộ hiệu ứng SHG của Urê.

IV. KẾT LUẬN

Các tính toán cấu trúc vùng ban đầu được thực hiện dùng gói phần mềm CASTEP để nghiên cứu tính chất quang học của KDP và Urê. Nghiên cứu của chúng tôi được tóm tắt như sau:

(i) Đã thu được cấu trúc điện tử và vùng của KDP và Urê. Cấu trúc vùng của cả KDP và Urê thường thuộc hệ cách điện với các khe năng lượng lớn hơn. Ảnh DOS và PDOS cho thấy cấu trúc của mỗi vùng năng lượng. Đối với KDP đỉnh của vùng hóa trị VB và đáy vùng dẫn chủ yếu là do các orbital O 2p và P 3p với sự đóng góp nhỏ từ các orbital H và K. Đối với Urê đỉnh của vùng hóa trị bao gồm các orbital C và O 2p và đáy của vùng dẫn cho thấy các tương tác biểu kiến giữa các orbital hóa trị C và N với sự đóng góp nhỏ từ các orbital O.

(ii) Các hệ số quang học tuyến tính và phi tuyến đã thu được đối với hai tinh thể từ hàm sóng và các năng lượng vùng. Chiết suất, hiệu chiết suất và các hệ số SHG được tính toán phù hợp tốt với các giá trị thực nghiệm. Phương pháp cô lập nguyên tử không gian thực được áp dụng cho KDP cho thấy đóng góp tương ứng của các cation K⁺ và các anion PO₄³⁻ và H₂PO₄⁻ vào đáp ứng quang học. Kết quả cho thấy rằng đóng góp vào các đáp ứng quang học tuyến tính và phi tuyến của PO₄³⁻ và H₂PO₄⁻ là như nhau. Tuy nhiên, đóng góp của cái sau vào tính lưỡng chiết lớn gấp đôi cái trước. Điều này chỉ ra rằng các anion PO₄³⁻ chiếm ưu thế trong hệ số SHG của KDP và các liên kết hidro đóng góp khoảng 50% vào tính lưỡng chiết. Đối với cả hai tinh thể KDP và Urê, những đóng góp của các dịch chuyển khác nhau vào các hệ số SHG được khám phá. Quá trình electron ảo chiếm ưu thế và quá trình lỗ trống ảo có thể được bỏ qua đối với hai tinh thể đang xét.

Các kết luận được đề cập từ trước xác nhận rằng gói phần mềm giả thể DFT CASTEP và các công thức tính toán của chúng tôi cho SHG phù hợp với việc khảo sát mối quan hệ giữa cấu trúc vi mô và các hệ số SHG của KDP, Urê và các vật liệu tương tự khác. Thêm vào đó, phương pháp cô lập nguyên tử không gian thực có thể chỉ ra nguồn gốc quang học

của các tinh thể quang phi tuyến. Chúng tôi tin rằng những ứng dụng xa hơn của phương pháp luận được dùng trong nghiên cứu này có thể làm sáng tỏ nguồn gốc của các hiệu ứng quang học, cả tuyến tính và phi tuyến, trong các tinh thể quang phi tuyến khác và giúp chúng ta tìm ra và thiết kế các tinh thể quang phi tuyến mới hiệu quả hơn.

LỜI CẢM ƠN

Công trình này được hỗ trợ bởi Dự Án Nghiên Cứu Chiến Lược Quốc Gia Trung Quốc. Được hỗ trợ bởi khoa máy tính thuộc Trung Tâm Thông Tin Mạng Máy Tính. M.H.L. cảm ơn sự hỗ trợ về tài chính từ NSC 90-2102-M-032-011.

- ¹D. Eimerl, *Ferroelectrics* **72**, 95 (1987).
- ²S. H. Wemple and M. DiDomenico, Jr., *Appl. Solid State Sci.* **3**, 263 (1972).
- ³J. West, *Z. Kristallogr.* **74**, 306 (1930).
- ⁴B. F. Levine, *Phys. Rev. B* **7**, 2600 (1973).
- ⁵Y. G. Hao, S. X. Y. Sun, and N. S. Dalal, *Ferroelectrics* **132**, 165 (1992).
- ⁶B. Silvi, Z. Latajka, and H. Ratajczak, *Ferroelectrics* **150**, 303 (1993).
- ⁷Q. Zhang, F. Chen, N. Kioussis, S. D. Demos, and H. B. Radousky, *Phys. Rev. B* **65**, 024108 (2001).
- ⁸J. M. Halbout and C. L. Tang, in *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, edited by D. S. Chemla and J. Zyess (Academic, New York, 1998), p. 385.
- ⁹Z. H. Levine and D. C. Allan, *Phys. Rev. B* **48**, 7783 (1993).
- ¹⁰J. A. Morrell, A. C. Albrecht, K. H. Levin, and C. L. Tang, *J. Chem. Phys.* **71**, 5063 (1979).
- ¹¹E. N. Svendsen, C. S. Willand, and A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* **83**, 5670 (1985).
- ¹²Z. S. Lin, J. Lin, Z. Z. Wang *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, R369 (2001).
- ¹³J. Lin, M. H. Lee, Z. P. Liu, C. T. Chen, and C. J. Pickard, *Phys. Rev. B* **60**, 13380 (1999).
- ¹⁴CASTEP 3.5 program developed by Molecular Simulation Inc., San Diego, CA, 1997.
- ¹⁵Z. S. Lin, Z. Z. Wang, C. T. Chen, and M. H. Lee, *Phys. Rev. B* **62**, 1757 (2000).
- ¹⁶Z. S. Lin, Z. Z. Wang, C. T. Chen, and M. H. Lee, *J. Appl. Phys.* **90**, 5585 (2001).
- ¹⁷Z. S. Lin, Z. Z. Wang, C. T. Chen, S. K. Chen, and M. H. Lee, *Chem. Phys. Lett.* (in press).
- ¹⁸Z. S. Lin, Z. Z. Wang, and C. T. Chen, *Acta Phys. Sin.* **50**, 1145 (2000).
- ¹⁹Z. S. Lin, Z. Z. Wang, C. T. Chen, H. T. Yang, and M. H. Lee, *J. Chem. Phys.* **117**, 2809 (2002).
- ²⁰R. G. Parr and W. T. Yang, *Density Functional Theory of Atom-Molecules* (Oxford University Press, Oxford, 1989).
- ²¹A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras, and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* **41**, 1227 (1990).
- ²²J. S. Lin, A. Qtseish, M. C. Payne, and V. Heine, *Phys. Rev. B* **47**, 4174 (1993).
- ²³M.-H. Lee, J.-S. Lin, M. C. Payne, V. Heine, V. Milman, and S. Crampin (unpublished).
- ²⁴H. Guth, G. Heger, S. Klein, W. Treutmann, and C. Scheringer, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **34**, 1624 (1978).
- ²⁵V. G. Dimitriev, G. G. Gurzadyan, and D. N. Nikogosyan, *Handbook of Nonlinear Optical Crystals*, 2nd revised ed. (Springer, Berlin, 1977).
- ²⁶R. W. Godby, M. Schluter, and L. J. Sham, *Phys. Rev. B* **37**, 10159 (1988).
- ²⁷C. S. Wang and B. M. Klein, *Phys. Rev. B* **24**, 3417 (1981).
- ²⁸J. E. Sipe and E. Ghahramani, *Phys. Rev. B* **48**, 11705 (1993).
- ²⁹D. A. Kleinman, *Phys. Rev.* **126**, 1977 (1962).
- ³⁰D. Bauerele, K. Betzler, H. Hesse, S. Kaplan, and P. Loose, *Phys. Status Solidi A* **42**, K119 (1977).
- ³¹K. Betzler, H. Hesse, and P. Loose, *J. Mol. Struct.* **47**, 393 (1978).
- ³²J.-M. Halbout, S. Blit, W. Donaldson, and C. L. Tang, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-15**, 1176 (1979).